

Theoretische Physik III
Quantenmechanik¹

Peter Entel
Theoretische Tieftemperaturphysik
Gerhard-Mercator-Universität Duisburg

31. Dezember 1997

¹Release 2.0, ©1997 Holger van Husen

Vorwort

Dieses Skript umfaßt die Quantenmechanik-Vorlesung, wie sie im Wintersemester 1993 von Prof. Entel gehalten worden ist. Das Setzen unter Verwendung des Formatierungsprogramms L^AT_EX 2.09 hat den Zeitraum von Oktober 1993 bis Juli 1995 in Anspruch genommen. Allein diese Tatsache weist darauf hin, daß ich hierbei mit großer Sorgfalt vorgegangen bin. Dennoch lassen sich bei einem Projekt dieser Größenordnung Tippfehler nicht vermeiden. Korrekturvorschläge können an folgende E-Mail Adresse ¹ gesendet werden. Leider ist es mir aus zeitlichen Gründen nicht mehr gelungen die notwendigen Abbildungen auf der Rechneranlage zu erzeugen und im Dokument zu implementieren, so daß man mit den Originalzeichnungen vorliebnehmen muß.

Ich hoffe, daß dieses Skript vielen Studenten eine Erleichterung bei der Erarbeitung des sehr umfangreichen Stoffes ist.

Weeze, den 20.07.1995

Holger van Husen

Vorwort zum Release 1.1

Im Rahmen meiner Diplomvorbereitungen habe ich einige Tippfehler beseitigt. Die Erstellung von computergestützten Abbildungen wird erst im Release 2.0 erfolgen.

Weeze, den 25.12.1996

Holger van Husen

Vorwort zum Release 2.0

Endlich ist es soweit!! Mit dem Release 2.0 liegt das Quantenmechanik-Skript nun vollständig in elektronischer Form vor. Es beinhaltet zusätzlich 44 Abbildungen und ist im Postscript-Format verfügbar. Es kann als Hardcopy über die Fachschaft Physik bezogen werden oder als Postscript-Datei

¹holger@hal6000.thp.uni-duisburg.de

II

über die Fachschafts-Seite des Fachbereichs 10 *Physik und Technologie* im World Wide Web. Da sich die letztgenannten Dienste noch im Aufbau befinden, können mir Interessenten an der elektronischen Form eine E-Mail² senden. Sie erhalten das Skript dann auf Diskette.

Mit dem Shareware-Programm Ghostscript von Aladdin Software, das für fast alle Plattformen im Internet verfügbar ist, kann der Inhalt der Postscript-Datei problemlos angezeigt werden. So ist es möglich auch nur bestimmte, für den jeweiligen Nutzer interessante Teile des Skripts auszudrucken.

Mit dem Release 2.0 stelle ich meine Arbeit an diesem Projekt ein. Idealisten, die Verbesserungen und Fehlerkorrekturen vornehmen möchten, können sich an mich oder Prof. Entel wenden. Wir stellen den editierbaren L^AT_EX-Quellcode gerne zur Verfügung.

Weeze, den 31.07.1997

Holger van Husen

²holger@kleemann.uni-duisburg.de

Inhaltsverzeichnis

1	Klassische Mechanik	1
1.1	Wiederholung allgemeiner Grundlagen	1
1.2	Lagrangesche Dynamik	4
1.3	Hamilton-Prinzip	8
1.4	Hamiltonsche Formulierung der KM	10
1.5	Kanonische Transformationen	15
1.6	Geladenes Teilchen im elektromagnetischen Feld	17
2	Grundbegriffe der Quantenmechanik	21
2.1	Einführung	21
2.2	Die Quantennatur des Lichtes	25
2.3	Elektronenbeugung	28
2.4	Die Schrödingergleichung	30
2.5	Mittelwerte in der QM	34
2.6	Das Eigenwertproblem für stationäre Zustände	36
2.7	Eindimensionale Eigenwertprobleme	41
2.8	Der eindimensionale harmonische Oszillator	48
2.9	Die Impulsdarstellung	52
2.10	Nachtrag zum Oszillator	56

3	Aufbau der Quantenmechanik	59
3.1	Zustände, Observable und Dirac-Schreibweise	59
3.2	Eigenwertproblem und Spektraldarstellung	64
3.3	Die Wahrscheinlichkeitsinterpretation	71
3.4	Zeitentwicklung	77
4	Symmetrietransformationen	81
4.1	Inversion am Ursprung	81
4.2	Translationen um den Vektor \mathbf{a}	82
4.3	Rotationen um den Ursprung	83
5	Quantentheorie des Drehimpulses	89
5.1	Eigenwerte des Drehimpulsoperators	89
5.2	Kugelfunktionen	93
5.3	Teilchen im sphärisch symmetrischen Potential	98
5.4	Das Wasserstoffatom	101
5.5	Kovalente Bindungen und das H_2 -Molekül	106
5.6	Normaler Zeeman-Effekt	115
6	Streutheorie	117
6.1	Streuquerschnitt und Partialwellen	117
6.2	Streuphasen und Bornsche Näherung	123
6.3	Streuung an Potentialen	126
6.4	Allgemeine Streutheorie	131
7	Näherungsverfahren	135
7.1	Entwicklung nach kleinen Störungen (keine Entartung)	135
7.2	Fastentartung von zwei Energieniveaus	139
7.3	Variationsverfahren	140

8	Der Spin des Elektrons	143
8.1	Spinoperatoren für das Elektron	143
8.2	Spinabhängige Wechselwirkungen	149
8.3	Addition von Drehimpulsen	150
8.4	Die Feinstruktur des Wasserstoffspektrums	153
9	Dirac-Gleichung	157
9.1	Prinzip der minimalen Kopplung	157
9.2	Der Spin des freien Dirac-Teilchens	160
9.3	Kovariante γ -Matrizen	164
9.4	Geschwindigkeit und Parität des Dirac-Teilchens	167
10	Das relativistische H-Atom	171
10.1	Lamb-Shift und Hyperfeinaufspaltung	171
10.2	Nichtrelativistischer Grenzfall	181
10.3	Diracs Löchertheorie	185

Kapitel 1

Klassische Mechanik

1.1 Wiederholung allgemeiner Grundlagen

Klassische Mechanik:¹

Studium der Bewegung von (geladenen) Körpern mit der Masse m unter gegenseitigen und äußeren Einflüssen.

Kinematik:

Die Körper werden durch idealisierte Teilchen, sogenannte Massenpunkte ersetzt und ihre Bewegungen durch Bahnkurven $\mathbf{r}_i(t)$ im euklidischen Raum beschrieben.

Grenzen der Gültigkeit der Klassischen Mechanik:

Für mikroskopische Objekte wie z.B. Elektronen in atomaren Bereichen verliert die klassische Bahnkurve ihren Sinn, da der Ort und die Geschwindigkeit nicht gleichzeitig scharf gemessen werden können. Es ist eine quantenmechanische Beschreibung erforderlich.

Für kosmische Dimensionen ist der Raum nicht mehr euklidisch. Daraus folgt eine Beschreibung im Rahmen der (allgemeinen) Relativitätstheorie.

Die Dynamische Beschreibung basiert auf den vier *Newtonschen Axiomen*:

Axiom 1.1 (Trägheitsgesetz) *Existenz eines Inertialsystems, in dem für kräftefreie Teilchen gilt:*

$$\sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{P} = \text{const.}$$

¹Release 2.0, © 1997 Holger van Husen

Wegen dem Schwerpunkt

$$\mathbf{R} = \frac{1}{M} \sum_i m_i \mathbf{r}_i$$

und

$$M\dot{\mathbf{R}} = \mathbf{P}$$

entspricht die kräftefreie Bewegung einer gradlinig gleichförmigen Bewegung des Schwerpunktes.

Axiom 1.2 (Dynamische Grundgleichung) *Im Inertialsystem bewirkt eine äußere Kraft $\mathbf{K}_i^a(\mathbf{r}_1, \dot{\mathbf{r}}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \dot{\mathbf{r}}_N, t)$:*

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{K}_i^a + \sum_{i \neq j} \mathbf{K}_{ij} \equiv \mathbf{K}_i \quad (1.1)$$

Axiom 1.3 (Wechselwirkungsgesetz) *Für innere Wechselwirkungskräfte gilt:*

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_{i \leftarrow j} &= -\mathbf{K}_{j \leftarrow i} = \mathbf{K}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \\ \Rightarrow \mathbf{K}_{ij} &= k(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \cdot \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = -\nabla_i V_{ij} = -\nabla_i V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \end{aligned} \quad (1.2)$$

Beispiele:

Newtonsche Gravitationswechselwirkung als Kraft des Körpers 2 auf den Körper 1.

$$\mathbf{K}_{12} = -Gm_1m_2 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3}$$

Coulomb-Kraft zwischen zwei Ladungen Q_1 und Q_2 :

$$\mathbf{K}_{12} = Q_1Q_2 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3}$$

Mittels der Definition

$$\mathbf{K}_{ii} = 0 \quad (1.3)$$

schließt man selbstwechselwirkende Kräfte aus. Für die Schwerpunktsbewegung folgt dann aus (1.1):

$$M\ddot{\mathbf{R}} = \sum_i \dot{\mathbf{p}}_i = \sum_i \mathbf{K}_i^a + \underbrace{\sum_i \sum_{i \neq j} \mathbf{K}_{ij}}_{=0} = \mathbf{K}^a \quad (1.4)$$

Axiom 1.4 (Superpositionsprinzip) *Es ist bereits in (1.4) benutzt worden:*

$$\mathbf{K}^a = \mathbf{K}_1^a + \mathbf{K}_2^a + \mathbf{K}_3^a + \dots$$

Mathematisches Problem der Klassischen Mechanik:

Bei Vorgabe von $\mathbf{K}_i^a(\mathbf{r}_1, \dot{\mathbf{r}}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \dot{\mathbf{r}}_N, t)$, $i = 1, \dots, N$, und bei Vorgabe der \mathbf{K}_{ij} löse man die $3N$ Differentialgleichungen 2. Ordnung in (1.1) mit den $6N$ Anfangsbedingungen $\mathbf{r}_i^0, \dot{\mathbf{r}}_i^0$.

Bei abgeschlossenem System mit $\mathbf{K}_i^a = 0$, $\mathbf{K}_{ij} \neq 0$ bleibt der Gesamtimpuls erhalten und das Problem reduziert sich auf 6 Integrale der Bewegung mit den Anfangsbedingungen \mathbf{R}^0 und \mathbf{P}^0 .

Gesamtdrehimpuls:

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i = \sum_i m_i(\mathbf{r}_i \times \dot{\mathbf{r}}_i) \quad (1.5)$$

Zeitliche Änderung:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{L}} &= \sum_i m_i[(\dot{\mathbf{r}}_i \times \dot{\mathbf{r}}_i) + (\mathbf{r}_i \times \ddot{\mathbf{r}}_i)] = \sum_i m_i \mathbf{r}_i \times \ddot{\mathbf{r}}_i = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{K}_i \\ &= \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{K}_i^a + \sum_{i,j} \mathbf{r}_i \times \mathbf{K}_{ij} = \mathbf{N}^a. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Der Betrag der inneren Kräfte fällt heraus:

$$\sum_{i,j} (\mathbf{r}_i \times \mathbf{K}_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} [(\mathbf{r}_i \times \mathbf{K}_{ij}) + (\mathbf{r}_j \times \mathbf{K}_{ji})] = \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \times \mathbf{K}_{ij} = 0$$

Ohne äußeres Drehmoment ($\mathbf{N}^a = 0$) ist $\mathbf{L} = \mathbf{L}^0$. In einem abgeschlossenem System ist demnach \mathbf{L} konstant.

Energie:

Bevor man das volle Problem (1.1) löst, betrachtet man häufig die Eigenschaften von integralen Größen. Diese Eigenschaften führen zu allgemeinen Aussagen, die unabhängig von der speziellen Form der Bahnkurven $\mathbf{r}_i(t)$, bzw. der Bahnkurve des Schwerpunktes $\mathbf{R}(t)$, sind.

So ist z. B. der Energiesatz eine direkte Konsequenz von Newtons Gleichung bei *konservativen Kräften*.

Kinetische Energie:

$$T = \sum_i \frac{m_i}{2} \dot{\mathbf{r}}_i^2 \quad (1.7)$$

Die zeitliche Änderung von T entspricht der Leistung unter Beteiligung der inneren Kräfte:

$$\dot{T} = \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i \ddot{\mathbf{r}}_i \quad (1.8)$$

Die an den Teilchen geleistete Arbeit aller Kräfte zwischen den Zeiten t_1 und t_2 ist dann:

$$T_2 - T_1 = \int_{t_1}^{t_2} \dot{T} dt = \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \mathbf{K}_i = A_{21}$$

Für konservative Kräfte existiert eine potentielle Energie:

$$V = V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad \text{mit} \quad \mathbf{K}_i = -\nabla_i V \quad \text{und} \quad \nabla_i \equiv \nabla_{\mathbf{r}_i} \quad (1.9)$$

Daraus folgt

$$\frac{dV}{dt} = \sum_i \nabla_i V \cdot \dot{\mathbf{r}}_i = -\sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \mathbf{K}_i = -\dot{T} \Rightarrow \frac{d}{dt}(T + V) = 0$$

oder

$$T + V = E = \text{const.} \quad (1.10)$$

wobei

$$V = \sum_i V^a(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad \text{mit} \quad V_{ii} = 0 \quad (1.11)$$

Wegen

$$\mathbf{K}_{ij} = -\nabla_i V_{ij} = -\nabla_{ij} V_{ij} \quad \text{und} \quad \mathbf{K}_{ij} = -\mathbf{K}_{ji}$$

gilt:

$$V_{ij} = V_{ji}$$

1.2 Lagrangesche Dynamik

Einschränkung von Freiheitsgraden:

Häufig ist die Bewegung eines Teilchens durch geometrische Bedingungen eingeschränkt (klassisches Beispiel: Pendelbewegung). Für N Teilchen können die $3N$ Koordinaten der

Bahnkurven $\mathbf{r}_i(t)$ gewissen Beschränkungen unterliegen. Die Bindung an Flächen und Kurven sei durch r holonome Nebenbedingungen gegeben:

$$f_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = 0 \quad , \quad n = 1, \dots, r \leq 3N \quad (1.12)$$

Es verbleiben $f = 3N - r$ Freiheitsgrade.

Wir denken uns (1.12) durch Zwangskräfte \mathbf{Z}_i realisiert, so daß an Stelle von (1.1) tritt:

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{K}_i + \mathbf{Z}_i \quad , \quad i = 1, \dots, N. \quad (1.13)$$

Virtuelle Verrückungen:

Obwohl man die \mathbf{Z}_i explizit (für holonome Zwangsbedingungen) berechnen kann, zieht man häufig eine Formulierung der Klassischen Mechanik vor, in der die \mathbf{Z}_i nicht mehr auftreten. In elementarer Form geschieht dies mittels virtueller Verrückungen.

$$\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i + \delta\mathbf{r}_i \quad , \quad t \rightarrow t + \delta t \quad \text{mit} \quad \delta t \equiv 0$$

Die $\delta\mathbf{r}_i$ sind infinitesimale Verschiebungen, die mit den Zwangsbedingungen (1.12) verträglich sind:

$$f_n(\mathbf{r}_1 + \delta\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N + \delta\mathbf{r}_N, t) = 0$$

Daraus folgt:

$$\Rightarrow f_n(\mathbf{r}_1 + \delta\mathbf{r}_1, \dots, t) - f_n(\mathbf{r}_1, \dots, t) = \delta f_n = \sum_{i=1}^N \nabla_i f_n \cdot \delta\mathbf{r}_i = 0 \quad (1.14)$$

Die realen Verrückungen erfolgen in $dt \neq 0$, für sie gilt:

$$df_n = \sum_{i=1}^N \nabla_i f_n d\mathbf{r}_i + \frac{\partial f_n}{\partial t} dt = 0 \quad (1.15)$$

Offensichtlich gilt $\delta f_n = df_n$ für t -unabhängige (skleronome) Bedingungen.

D'Alembert-Prinzip:

Die Kräfte, die durch Bindung von Teilchenbewegungen an Flächen u. s. w. auftreten, leisten bei virtuellen Verrückungen keine Arbeit am System:

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{Z}_i \delta\mathbf{r}_i = 0 \quad (1.16)$$

Aus (1.13) folgt dann:

$$\sum_i^N (\mathbf{K}_i - \dot{\mathbf{p}}_i) \cdot \delta \mathbf{r}_i = 0 \quad (1.17)$$

Lagrangesche Multiplikatoren:

Aus (1.17) folgt eine erweiterte Newton-Gleichung mit expliziter Form der Zwangskräfte unter Verwendung von Lagrangeschen Multiplikatoren. Wegen $\delta f_n = 0$ gilt auch $\lambda_n \delta f_n = 0$. Daraus folgt:

$$\sum_{i=1}^N (\mathbf{K}_i - \dot{\mathbf{p}}_i + \sum_{n=1}^r \lambda_n \nabla_i f_n) \cdot \delta \mathbf{r}_i = 0 \quad (1.18)$$

Nur die $f = 3N - r$ Verrückungen $\delta \mathbf{r}_i$ sind unabhängig. Für die restlichen Verrückungen bestimmen wir die λ_n so, daß gilt:

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{K}_i + \underbrace{\sum_{n=1}^r \lambda_n \nabla_i f_n}_{=\mathbf{Z}_i} \quad (1.19)$$

(1.19) bezeichnet man manchmal auch als Lagrange-Gleichungen 1. Art.

Lagrange-Gleichungen:

Man vermeidet die Berechnung der Zwangskräfte, wenn man von den $3N$ Kartesischen Koordinaten $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ auf $f = 3N - r$ voneinander unabhängigen Koordinaten q_1, \dots, q_f so transformiert, daß

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= \mathbf{r}_1(q_1, \dots, q_f, t) \\ &\vdots \\ \mathbf{r}_N &= \mathbf{r}_N(q_1, \dots, q_f, t) \end{aligned} \quad (1.20)$$

die Gleichungen $f_n = 0$ in (1.12) identisch erfüllen. Die Wahl dieser *verallgemeinerten Koordinaten* ist nicht eindeutig. Aus (1.20) folgt:

$$\delta \mathbf{r}_i = \sum_{k=1}^f \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_k} \delta q_k \quad , \quad \dot{\mathbf{r}}_i = \sum_{k=1}^f \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} \quad (1.21)$$

Damit folgt für die virtuelle Arbeit:

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{K}_i \delta \mathbf{r}_i = \sum_{k=1}^f \underbrace{\sum_{i=1}^N \mathbf{K}_i \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_k}}_{Q_k} \delta q_k \equiv \sum_{k=1}^f Q_k \delta q_k \quad (1.22)$$

Q_k = verallgemeinerte Kraftkomponente, wobei $Q_k \delta q_k$ stets die Dimension [Energie] besitzt. Für $\sum_i \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \delta \mathbf{r}_i$ folgt mit (1.21):

$$\sum_{i=1}^N m_i \ddot{\mathbf{r}}_i \delta \mathbf{r}_i = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^f m_i \ddot{\mathbf{r}}_i \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_k} \delta q_k \quad (1.23)$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^f m_i \left[\frac{d}{dt} \left(\dot{\mathbf{r}}_i \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_k} \right) - \dot{\mathbf{r}}_i \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_k} \right] \delta q_k$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^f m_i \left[\frac{d}{dt} \left(\dot{\mathbf{r}}_i \frac{\partial \dot{\mathbf{r}}_i}{\partial \dot{q}_k} \right) - \dot{\mathbf{r}}_i \frac{\partial \dot{\mathbf{r}}_i}{\partial \dot{q}_k} \right] \delta q_k$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^f m_i \left[\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial}{\partial \dot{q}_k} \left(\frac{1}{2} \dot{\mathbf{r}}_i^2 \right) \right] - \frac{\partial}{\partial q_k} \left(\frac{1}{2} \dot{\mathbf{r}}_i^2 \right) \right] \delta q_k$$

$$= \sum_{k=1}^f \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial T}{\partial q_k} \right] \delta q_k \equiv \sum_{k=1}^f A_k \delta q_k \quad (1.24)$$

mit

$$T = T(q_1, \dots, q_f, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_f, t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \dot{\mathbf{r}}_i^2.$$

Aus dem D'Alembertschen Prinzip (1.17) folgt mit (1.22-24) dann:

$$\sum_i^N (\mathbf{K}_i - \dot{\mathbf{p}}_i) \cdot \delta \mathbf{r}_i = 0 = \sum_{k=1}^f [Q_k - A_k] \delta q_k \quad \Rightarrow$$

$$\boxed{\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} - \frac{\partial T}{\partial q_k} - Q_k = 0}$$

(1.25)

Dies entspricht f Differentialgleichungen 2. Ordnung für die q_k .

Vereinfachung für konservative Kräfte:

$$\mathbf{K}_i = -\nabla_i V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

$$\Rightarrow Q_n = \sum_{i=1}^N \mathbf{K}_i \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_k} = - \sum_{i=1}^N \nabla_i V \cdot \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_k} = - \frac{\partial V}{\partial q_k} \quad (1.26)$$

Außerdem gilt $\frac{\partial V}{\partial \dot{q}_k} \equiv 0$, so daß für konservative Kräfte aus (1.25) wird:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0 \quad (1.27)$$

$$L = T - V = L(q_1, \dots, q_f, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_f, t) \quad (1.28)$$

(1.27) bezeichnet man als *Lagrange-Gleichungen 2. Art*. $L = T - V$ heißt *Lagrange-funktion*. Man wird in der Klassischen Mechanik also zunächst auf die Lagrangefunktion geführt. Die für die Quantenmechanik so wichtige Hamiltonfunktion geht dann aus (1.28) durch eine Legendre-Transformation hervor. In der Feldtheorie ist die Existenz einer Hamiltondichte bei gegebener Lagrangedichte nicht immer gesichert.

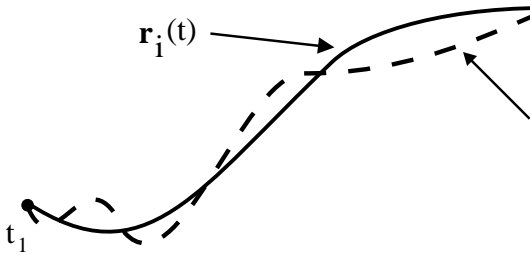
1.3 Hamilton-Prinzip

Hamilton-Prinzip:

Die Eulerschen Gleichungen der Variationsrechnung ähneln den Lagrange-Gleichungen der Klassischen Mechanik. Man kann daher annehmen, daß sich die Lagrange-Gleichungen durch Variation eines geeigneten Funktionals ergeben. Die Feststellung, daß dies so ist, heißt *Hamiltonsches Prinzip*.

Extremale Wirkung:

Wir gehen von den verallgemeinerten Koordinaten zurück auf Kartesische Koordinaten und betrachten die $3N$ Bahnkurven $\mathbf{r}_i(t)$ im Zeitintervall $t_1 \leq t \leq t_2$ (ausgezogene Kurve):



Die gestrichelte Kurve sei eine durch $\delta \mathbf{r}_i(t)$ bestimmte und mit den Nebenbedingungen verträgliche Nachbarbahn. Die Endpunkte sind jedoch gleich, d. h.,

$$\delta \mathbf{r}_i(t_1) = \delta \mathbf{r}_i(t_2) = 0 \quad , \quad i = 1, \dots, N \quad (1.29)$$

Diese Forderung ist keine Einschränkung, da ein beliebiges Zeitintervall betrachtet werden kann. Um alle mit den Nebenbedingungen verträglichen Bahnen zu erfassen, muß über das D'Alembert-Prinzip (1.17) für diese Zeitintervall integriert werden:

$$\int_{t_1}^{t_2} \left[\sum_{i=1}^N (\mathbf{K}_i - \dot{\mathbf{p}}_i) \delta \mathbf{r}_i \right] dt = \int_{t_1}^{t_2} \delta L dt = \delta \int_{t_1}^{t_2} L dt = 0 \quad (1.30)$$

Beweis für die Gültigkeit von (1.30):

Wegen

$$\ddot{\mathbf{r}}_i \delta \mathbf{r}_i = \frac{d}{dt} (\dot{\mathbf{r}}_i \delta \mathbf{r}_i) - \dot{\mathbf{r}}_i \delta \dot{\mathbf{r}}_i = \frac{d}{dt} (\dot{\mathbf{r}}_i \delta \mathbf{r}_i) - \frac{1}{2} \delta (\dot{\mathbf{r}}_i^2)$$

gilt:

$$\int_{t_1}^{t_2} \sum_{i=1}^N \left[\mathbf{K}_i \delta \mathbf{r}_i - \underbrace{\frac{d}{dt} (m_i \dot{\mathbf{r}}_i \delta \mathbf{r}_i)}_{=0, \text{ wegen (1.29)}} + \delta \left(\frac{m_i}{2} \dot{\mathbf{r}}_i^2 \right) \right] dt = \int_{t_1}^{t_2} \delta (T - V) dt = 0$$

Dabei wurde für

$$\sum_i \mathbf{K}_i \delta \mathbf{r}_i = - \sum_i \nabla_i V \delta \mathbf{r}_i = -\delta V$$

im Falle konservativer Kräfte gesetzt.

(1.30) ist ein **integrales Extremalprinzip**. Die wirkliche Bahn zwischen gegebenen Anfangs- und Endbedingungen ist diejenige Bahn mit extremaler Wirkung

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L dt \quad (1.31)$$

, d. h., auf ihr ist $\delta S = 0$.

Der Ablauf der Bewegung wird hier nicht mehr durch Differentialgleichungen wie in (1.17) bestimmt, sondern durch ein Integralprinzip.

Es ist leicht zu zeigen, daß die Lagrange-Gleichungen (1.27) aus dem Hamilton-Prinzip (1.30) folgen. Variation (virtuelle Verrückung mit $\delta t = 0$) der Lagrange-Funktion $L = L(q_1, \dots, q_f, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_f, t)$ ergibt:

$$\delta L = \sum_k \left[\frac{\partial L}{\partial q_k} \delta q_k + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \delta \dot{q}_k \right]$$

Mit

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \delta q_k \right) - \left(\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) \delta q_k$$

folgt:

$$0 = \delta S = \int_{t_1}^{t_2} dt \sum_k \left[\frac{\partial L}{\partial q_k} \delta q_k + \underbrace{\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \delta q_k \right)}_{=0} - \left(\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) \delta q_k \right]$$

Damit gilt

$$\frac{\partial L}{\partial q_k} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} = 0$$

weil die δq_k linear unabhängig sind. Die Lagrange-Gleichungen sind die Eulerschen Gleichungen des Variationsproblems

$$\delta S = \delta \int_{t_1}^{t_2} L dt = 0$$

1.4 Hamiltonsche Formulierung der KM

In der Hamiltonschen Formulierung werden verallgemeinerte Koordinaten und Impulse als äquivalente Variable behandelt. Die **Hamiltonschen Gleichungen**, die an Stelle der Lagrange-Gleichungen (1.27) treten, sind von einer gewissen mathematischen Einfachheit und außerdem symmetrisch in q_k und \dot{q}_k . Diese mathematische Durchsichtigkeit steht hinter der Bezeichnung **kanonisch**, mit der man diese Gleichungen belegt. Es zeigt sich außerdem, daß in dieser Formulierung die Gleichungen der klassischen Mechanik invariant unter einer Klasse von Transformationen bleiben, die man als **Kanonische Transformationen** bezeichnet. Newtons Gleichung (1.1) ist z. B. nur invariant gegenüber einer Galilei-Transformation. Von besonderer Bedeutung ist ferner, daß die **Hamiltonfunktion** mit der **Energie** verknüpft ist, die Lagrangefunktion (1.28) hingegen nicht.

Übergang von L zu H:

Gegeben sei $L = L(q, \dot{q}, t)$ mit $q: q_1, \dots, q_f$. Wir definieren einen **verallgemeinerten Impuls**

$$\boxed{p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}} \quad (1.32)$$

und bilden:

$$\frac{dL}{dt} = \sum_k \left[\frac{\partial L}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \ddot{q}_k \right] + \frac{\partial L}{\partial t} = \frac{d}{dt} \sum_k \underbrace{\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}}_{=p_k} \dot{q}_k + \frac{\partial L}{\partial t} = \frac{d}{dt} \sum_k p_k \dot{q}_k + \frac{\partial L}{\partial t}$$

Somit:

$$\frac{d}{dt} \left[\sum_k p_k \dot{q}_k - L \right] = -\frac{\partial L}{\partial t} \quad (1.33)$$

Totales Differential von L:

$$\begin{aligned} dL &= \sum_k \left[\frac{\partial L}{\partial q_k} dq_k + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} d\dot{q}_k \right] + \frac{\partial L}{\partial t} dt = \sum_k [\dot{p}_k dq_k + p_k d\dot{q}_k] + \frac{\partial L}{\partial t} dt \\ \Rightarrow d \left[\sum_k p_k \dot{q}_k - L \right] &= \sum_k [dp_k \dot{q}_k + p_k d\dot{q}_k] - \sum_k [\dot{p}_k dq_k + p_k d\dot{q}_k] - \frac{\partial L}{\partial t} dt \\ &= \sum_k [-\dot{p}_k dq_k + \dot{q}_k dp_k] - \frac{\partial L}{\partial t} dt \end{aligned} \quad (1.34)$$

Die natürlichen Variablen der Funktion

$$\boxed{H = \sum_{k=1}^f p_k \dot{q}_k - L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t) = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)} \quad (1.35)$$

sind also \mathbf{q} und \mathbf{p} und *nicht* \mathbf{q} bzw. $\dot{\mathbf{q}}$. Die mathematische Verknüpfung (1.35) zwischen L und H entspricht einer Legendre-Transformation. H heißt **Hamiltonfunktion**. Aus (1.35) folgt:

$$dH = \sum_k \left[\frac{\partial H}{\partial q_k} dq_k + \frac{\partial H}{\partial p_k} dp_k \right] + \frac{\partial H}{\partial t} dt \quad (1.36)$$

Vergleich von (1.34) und (1.36) führt zu:

$$\frac{\partial H}{\partial q_k} = -\dot{p}_k \quad (1.37)$$

$$\frac{\partial H}{\partial p_k} = \dot{q}_k \quad , \quad k = 1, \dots, f \quad (1.38)$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial L}{\partial t} \quad (1.39)$$

(1.37)-(1.38) sind die **Hamiltonschen Gleichungen**. (1.39) besagt, daß auf der linken Seite \mathbf{q} und \mathbf{p} und auf der rechten Seite \mathbf{q} und $\dot{\mathbf{q}}$ festgehalten werden. (1.35 ist der Ausgangspunkt zur Berechnung von H. Wenn H die Zeit nicht explizit enthält, gilt:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} = 0 \quad \Rightarrow \quad H = const. \quad (1.40)$$

(1.40) gilt offensichtlich dann, wenn L die Zeit nicht explizit enthält (z. B. für skleronome Zwangsbedingungen und konservative Kräfte). In diesem Fall folgt:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \sum_k \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_k} \dot{q}_k \Rightarrow T = \sum_i \frac{m_i}{2} \dot{\mathbf{r}}_i^2 = \sum_{k,l} \underbrace{\frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_k} \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_l}}_{a_{kl}} \dot{q}_k \dot{q}_l$$

Daraus folgt, daß T homogen quadratisch in den \dot{q} ist. Wegen

$$p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} = 2 \sum_l a_{kl} \dot{q}_l$$

gilt

$$\sum_k p_k \dot{q}_k = 2 \sum_{k,l} a_{kl} \dot{q}_l \dot{q}_k = 2T$$

$$\Rightarrow H = \sum_k p_k \dot{q}_k - L = 2T - (T - V) = T + V$$

Für skleronome, konservative Systeme gilt also der Erhaltungssatz:

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = T(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + V(\mathbf{q}) = E \quad (1.41)$$

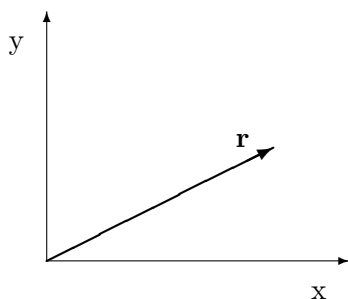
Zyklische Koordinaten:

Die Koordinate q_k heißt **zyklisch**, wenn sie in $L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t)$ bzw. in $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ nicht vorkommt. Wegen (1.32) und (1.37) folgt sofort:

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} = 0 \Rightarrow p_k \equiv \alpha_k = \text{const.} \quad (1.42)$$

Der zu einer zyklischen Koordinate gehörende verallgemeinerte Impuls ist zeitlich konstant.

Beispiel: Zentralbewegung in der Ebene. Es sei $q_1 = r$ und $q_2 = \varphi$.



$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= r(\cos \varphi, \sin \varphi) \\ d\mathbf{r} &= dr(\cos \varphi, \sin \varphi) + r(-\sin \varphi, \cos \varphi)d\varphi \\ \dot{\mathbf{r}} &= \dot{r}(\cos \varphi, \sin \varphi) + r\dot{\varphi}(-\sin \varphi, \cos \varphi) \\ \dot{\mathbf{r}}^2 &= \dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2 \end{aligned}$$

Die Lagrangefunktion lautet:

$$L = \frac{m}{2}\dot{\mathbf{r}}^2 - V(\mathbf{r}) = \frac{m}{2}\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2 - V(\mathbf{r})$$

φ ist eine zyklische Koordinate. Für die generalisierten Impulse folgt:

$$p_r = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = m\dot{r} \quad , \quad p_\varphi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = mr^2\dot{\varphi} = \alpha_\varphi$$

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\alpha_\varphi^2}{2mr^2} + V(r) \quad (1.43)$$

$\alpha_\varphi^2 = L^2 = \text{const.}$ entspricht der wohlbekannteren Drehimpulskonstanz bei Bewegungen in Zentralkraftfeldern.

Verallgemeinerte zyklische Koordinaten:

Das Beispiel beschreibt wegen $H(q_1, q_2, p_1, p_2, t) = H(r, p_r, p_\varphi, t)$ offensichtlich ein System mit $f - 1$ Freiheitsgraden, da die Koordinate φ nicht mehr in H auftaucht. Man kann die Lösung eines beliebigen Problems der klassischen Mechanik also so sehen, daß man verallgemeinerte Koordinaten sucht, die **alle zyklisch** sind. Dann hängt die

Hamiltonfunktion nur noch von den generalisierten Impulsen und der Zeit ab. Die generalisierten Impulse sind selbst zeitlich konstant, d. h.,

$$H = H(p_1, \dots, p_f, t) \quad \text{und} \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} = 0$$

Die kanonischen Bewegungsgleichungen lauten dann:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} = \omega_k(t) \quad \text{und} \quad \dot{p}_k = 0$$

Als Lösung erhält man:

$$p_k = \alpha_k = \text{const.} \quad , \quad q_k = \int_0^t \omega_k(t') dt' + \beta_k$$

Dies entspricht $2f$ Integrationskonstanten.

Poisson-Klammern:

Für zwei beliebige Funktionen, $F(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ und $G(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$, definieren wir die Poisson-Klammer durch

$$[F, G] = \sum_k \left[\frac{\partial F}{\partial q_k} \frac{\partial G}{\partial p_k} - \frac{\partial F}{\partial p_k} \frac{\partial G}{\partial q_k} \right]. \quad (1.44)$$

Wegen

$$\frac{dF}{dt} = \sum_k \left[\frac{\partial F}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial F}{\partial p_k} \dot{p}_k \right] + \frac{\partial F}{\partial t} = \sum_k \left[\frac{\partial F}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial F}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} \right] + \frac{\partial F}{\partial t}$$

gilt

$$\boxed{\frac{dF}{dt} = \dot{F} = [F, H] + \frac{\partial F}{\partial t}} \quad (1.45)$$

Speziell lassen sich die Hamiltonschen Gleichungen schreiben als

$$\dot{p}_k = [p_k, H] \quad , \quad \dot{q}_k = [q_k, H]. \quad (1.46)$$

Dies zeigt, welche kompakte Notierung im Rahmen der Hamiltonschen Formulierung möglich ist. (1.46) ersetzt vollwertig (1.37)-(1.38) und natürlich auch (1.27). Sehr

wichtig sind im Hinblick auf die Quantenmechanik die sogenannten **fundamentalen Poisson-Klammern**:

$$[q_k, q_l] = [p_k, p_l] = 0 \quad , \quad [q_k, p_l] = \delta_{kl} \quad \text{mit} \quad \delta_{kl} = \begin{cases} 1 & : k = l \\ 0 & : k \neq l \end{cases} \quad (1.47)$$

Dies ist unmittelbar klar, denn

$$[q_k, p_l] = \sum_n \left[\underbrace{\frac{\partial q_k}{\partial q_n}}_{=\delta_{kn}} \underbrace{\frac{\partial p_l}{\partial p_n}}_{=\delta_{ln}} - \underbrace{\frac{\partial q_k}{\partial p_n}}_{=0} \underbrace{\frac{\partial p_l}{\partial q_n}}_{=0} \right] = \delta_{kl}.$$

Sind F und H nicht explizit zeitabhängig ($H = E = \text{const}$) so ist F genau dann eine Erhaltungsgröße, wenn die Poisson-Klammer von F mit H verschwindet: $\dot{F} = [F, H] = 0$. Für translations- und rotationsinvariante Systeme gilt für die Komponenten ($\alpha = 1, 2, 3$) des Gesamtimpulses und Gesamtdrehimpulses:

$$[P_\alpha, H] = [L_\alpha, H] = 0.$$

1.5 Kanonische Transformationen

Die Symmetrie zwischen verallgemeinerten Koordinaten \mathbf{q} und \mathbf{p} in der Hamiltonschen Formulierung legt es nahe **gemischte verallgemeinerte Koordinaten** zu betrachten. An Stelle von **Punkttransformationen**

$$Q_k = Q_k(\mathbf{q}, t) \quad , \quad k = 1, \dots, f \quad (1.48)$$

(z. B. Übergang von Kartesischen zu Polarkoordinaten) wollen wir jetzt **kanonische Transformationen** betrachten:

$$Q_k = Q_k(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \quad , \quad P_k = P_k(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \quad , \quad k = 1, \dots, f \quad (1.49)$$

Die Transformation in (1.49) der \mathbf{q} und \mathbf{p} auf die Q und P heißen **kanonisch**, wenn die Q, P wieder kanonische Gleichungen erfüllen:

$$\dot{Q}_k = \frac{\partial H'}{\partial P_k} \quad , \quad \dot{P}_k = -\frac{\partial H'}{\partial Q_k} \quad , \quad H' = H'(\mathbf{Q}, \mathbf{P}, t). \quad (1.50)$$

Der eigentliche Sinn der Kanonischen Transformation besteht darin, alle Q_k zyklisch zu machen. Daraus folgt: $P_k = \alpha_k = \text{const.}$; denn dann hat man (von f Zeitintegrationen

abgesehen) die entsprechende Aufgabe aus der KM gelöst. Optimal wäre es, ein H' so zu finden, daß $H' \equiv 0$ gilt.

Zur Ermittlung von $H'(\mathbf{Q}, \mathbf{P}, t)$ führt man eine geeignete Funktion $\phi(\mathbf{Q}, \mathbf{P}, t)$ ein. Diese Funktion heißt **Erzeugende der Kanonischen Transformation**. Aus dem Hamiltonschen Prinzip

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L dt = 0$$

folgt zunächst, daß die Addition einer beliebigen Funktion $\frac{d}{dt}\phi(\mathbf{q}, t)$ zu L ohne Einfluß auf die Lagrange-Gleichungen bleibt (beide Typen von Bewegungsgleichungen folgen aus dem Hamilton-Prinzip).

Klar, denn

$$L \rightarrow L + \frac{d\phi}{dt}$$

führt bei der Variation zu:

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{d\phi}{dt} dt = \delta [\phi(\mathbf{q}, t_1) - \phi(\mathbf{q}, t_2)] = 0 \quad \text{da} \quad \delta \mathbf{q}(t_2) = \delta \mathbf{q}(t_1)$$

Wegen $H = \sum_k p_k \dot{q}_k - L$ muß bei einer Kanonischen Transformation gelten:

$$\begin{aligned} \delta \int \left[\sum_k p_k \dot{q}_k - H \right] dt &= \delta \int \left[\sum_k P_k \dot{Q}_k - H' \right] dt = 0 \\ \sum_k p_k \dot{q}_k - H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) &= \sum_k P_k \dot{Q}_k - H'(\mathbf{Q}, \mathbf{P}, t) + \frac{d\phi}{dt}. \end{aligned} \quad (1.51)$$

ϕ ist eigentlich beliebig. Um jedoch den Formalismus so kurz wie möglich zu gestalten, wollen wir hier annehmen, daß die \mathbf{q}, \mathbf{Q} ebenfalls ein System von unabhängigen Koordinaten bilden. Diese Einschränkung ist **nicht** notwendig. Für ϕ heißt das:

$$\phi = \phi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t) \Rightarrow \frac{d\phi}{dt} = \sum_k \left[\frac{\partial \phi}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial \phi}{\partial Q_k} \dot{Q}_k \right] + \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (1.52)$$

(1.52) in (1.51) eingesetzt liefert durch Koeffizientenvergleich:

$$p_k = \frac{\partial \phi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t)}{\partial q_k}, \quad P_k = -\frac{\partial \phi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t)}{\partial Q_k} \quad (1.53)$$

und

$$H'(\mathbf{Q}, \mathbf{P}, t) = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) + \frac{\partial \phi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t)}{\partial t} \quad (1.54)$$

Hamilton-Jacobi-Gleichung:

Die Erzeugende für den Fall $H'(\mathbf{Q}, \mathbf{P}, t) \equiv 0$ sei W . In diesem Fall sind neben den $P_k = \alpha_k = \text{const.}$ auch die $Q_k = \beta_k = \text{const.}$ wegen (1.38). Aus (1.53) folgt: $p_k = \frac{\partial W}{\partial q_k}$. Dies liefert in (1.54) eingesetzt:

$$0 = H\left(\mathbf{q}, \frac{\partial W}{\partial \mathbf{q}}, t\right) + \frac{\partial W}{\partial t} \quad (1.55)$$

(1.55) heißt Hamilton-Jacobi-Gleichung und ist eine partielle Differentialgleichung für $W(q_1, \dots, q_f, \beta_1, \dots, \beta_f, t)$.

Beispiel:

Ein Teilchen im Potential $V(\mathbf{r})$. Es folgt:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \Rightarrow \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\partial W}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial z} \right)^2 \right] + V(x, y, z) + \frac{\partial W}{\partial t} = 0$$

Dies zeigt sehr schön, daß man das mechanische Problem eines Systems mit f Freiheitsgraden (im Beispiel $f = 3$) zurückgeführt hat auf die Lösung einer einzigen partiellen DGL.

Formaler Lösungsweg:

Lösung von (1.55) liefert $W(\mathbf{q}, \beta, t) \Rightarrow \alpha_k = -\frac{\partial W(\mathbf{q}, \beta, t)}{\partial \beta_k}$, Auflösung dieser f Gleichungen nach den q_k liefert $q_k = q_k(\alpha, \beta, t)$ als Lösung mit den $2f$ Konstanten $\alpha_1, \dots, \alpha_f$ und β_1, \dots, β_f .

1.6 Geladenes Teilchen im elektromagnetischen Feld

Aus der Elektrodynamik wissen wir, daß die Kraft auf ein geladenes Teilchen im elektromagnetischen Feld durch die **Lorentzkraft** gegeben ist:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B} \right) \quad (1.56)$$

e sei die positive Elementarladung.

Frage: Existiert L obwohl die Lorentzkraft nicht konservativ ist?

Antwort: Ja, L hat die Form:

$$L = T - \tilde{V} = \frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}^2 - e\varphi + \frac{e}{c} \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A} \quad (1.57)$$

\tilde{V} ist in diesem Fall ein geschwindigkeitsabhängiges Potential. Man beweist die Richtigkeit von (1.57), indem man hieran (1.56) herleitet (Schreibweise: $\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \equiv \nabla_{\mathbf{r}}$).

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = m\dot{\mathbf{r}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \quad (1.58)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = m\ddot{\mathbf{r}} + \frac{e}{c} \frac{d\mathbf{A}}{dt} \quad (1.59)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \mathbf{r}} = -e \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{r}} + \frac{e}{c} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} [\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}] = -e \nabla \varphi + \frac{e}{c} [\dot{\mathbf{r}} \times (\nabla \times \mathbf{A}) + (\dot{\mathbf{r}} \nabla) \mathbf{A}]$$

Mit $\frac{d\mathbf{A}}{dt} = (\dot{\mathbf{r}} \nabla) \mathbf{A} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ folgt dann:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} - \frac{\partial L}{\partial \mathbf{r}} &= m\ddot{\mathbf{r}} + \frac{e}{c} \left[(\dot{\mathbf{r}} \nabla) \mathbf{A} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right] + e \nabla \varphi - \frac{e}{c} [\dot{\mathbf{r}} \times (\nabla \times \mathbf{A}) + (\dot{\mathbf{r}} \nabla) \mathbf{A}] \\ &= m\ddot{\mathbf{r}} + e \left[\nabla \varphi + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right] - \frac{e}{c} \dot{\mathbf{r}} \times (\nabla \times \mathbf{A}). \end{aligned}$$

Mit

$$\mathbf{E} = -\nabla \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (1.60)$$

folgt in der Tat (1.56). Dabei ist die Darstellung (1.60) eine Folge der Maxwell-Gleichungen:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \nabla \times \mathbf{B} = 0.$$

Aus (1.57) folgt für den **kanonischen Impuls**:

$$\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = m\dot{\mathbf{r}} + \frac{e}{c}\mathbf{A} \quad (1.61)$$

(\mathbf{p} ist also nicht einfach $m\dot{\mathbf{r}}$) und für

$$\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right). \quad (1.62)$$

Für die Hamiltonfunktion ergibt sich:

$$H = \mathbf{r}\dot{\mathbf{p}} - L = \left(m\dot{\mathbf{r}} + \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \dot{\mathbf{r}} - \frac{m}{2} \frac{1}{m^2} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 + e\varphi - \frac{e}{c}\dot{\mathbf{r}}\mathbf{A}$$

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 + e\varphi \quad (1.63)$$

Hamiltonsche Gleichungen:

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \quad \text{und} \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}} \quad \text{sind identisch mit} \quad m\ddot{\mathbf{r}} = e\mathbf{E} + \frac{e}{c}\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}.$$

Kapitel 2

Grundbegriffe der Quantenmechanik

2.1 Einführung

Auf Seite 1 wurde auf die Grenzen der Gültigkeit der KM in atomaren Bereichen hingewiesen. Faßt man das Elektron als geladenes **makroskopischen Teilchen** auf und verwendet die Klassische Mechanik und die Klassische Elektrodynamik zur Beschreibung der Elektronenbewegung um den Atomkern, so müßte das Elektron wegen der beschleunigten Bewegung andauernd elektromagnetische Wellen aussenden.

Klassische Mechanik und Elektrodynamik:

Jedes Atom ist instabil! Dies widerspricht natürlich der Realität. Durch Lichtstreuung an Atomen (Wechselwirkung zwischen Photonen und Elektronen) kann man die diskreten Atomspektren (δ -funktionsartige scharfe Linien) nachweisen.

Plancksches Wirkungsquantum:

Die Diskretheit der Spektren macht die Einführung einer neuen Naturkonstanten notwendig

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.055 \cdot 10^{-27} \text{erg sec} \quad (2.1)$$

(Bohr, Sommerfeld, Wilson...) und erfordert eine neue theoretische Formulierung für **mikroskopische** Objekte wie das Elektron.

Übergang zur QM (älterer Zugang):

Wir wollen diesen Zugang nur aufgrund der geschichtlichen Entwicklung erwähnen. Wir

gehen zurück zur Hamilton-Jacobi-Gleichung (1.55):

$$H(\mathbf{q}, \frac{\partial W}{\partial \mathbf{q}}, t) + \frac{\partial W}{\partial t} = 0 \quad , \quad W = W(\mathbf{q}, \vec{\beta}, t). \quad (2.2)$$

Liegt keine explizite Zeitabhängigkeit vor, so ist $H = E$ eine Konstante der Bewegung. Daraus folgt $\frac{\partial W}{\partial t} = -E$. Dies ist von Bedeutung für **konservative** Systeme, die gleichzeitig **separierbar** und **periodischer** Natur sind.

Separierbar:

$$W(q_1, \dots, q_f, \vec{\beta}, t) = W_1(q_1, \vec{\beta}, t) + \dots + W_f(q_f, \vec{\beta}, t). \quad (2.3)$$

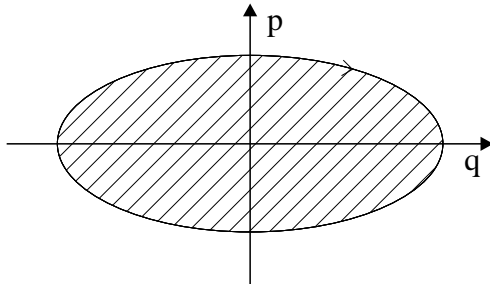
Wegen (1.53):

$$p_k = \frac{\partial W_k}{\partial q_k} \quad , \quad j = 1, \dots, f. \quad (2.4)$$

(2.3) definiert eine Klasse von Systemen, in denen jede Variable sich unabhängig von den anderen bewegt.

Periodisch:

$\{\mathbf{q}, \mathbf{p}\}$ nimmt im Laufe der Zeit wiederholt die ursprünglichen Werte an. Für die Bewegung im Phasenraum folgt:



Man definiert nun eine **Wirkungsvariable**¹ des Systems durch

$$J_k = \oint p_k dq_k, \quad (2.5)$$

wobei p_k durch (2.4) gegeben ist und das Integral über die schraffierte Fläche im Phasenraum **einer Periode** zu erstrecken ist.

Der Übergang von dem durch (2.2)-(2.5) beschriebenen klassischen System zu einem Quantensystem geschieht durch die **Quantisierungsvorschrift**:

$$J_k = \oint p_k dq_k = n_k \cdot h \quad , \quad n_k = 1, 2, \dots \quad (2.6)$$

Beispiel: Eindimensionaler harmonischer Oszillator

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}q^2 = E \quad (2.7)$$

¹ J_k hat die Dimension einer Wirkung: $[J_k] = 8 \frac{cm^2}{sec} = ergsec$

Aus (2.2) folgt:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial W}{\partial q} \right)^2 + \frac{k}{2} q^2 = E$$

Die formale Lösung lautet damit:

$$p = \frac{\partial W}{\partial q} = \pm \sqrt{2m \left(E - \frac{k}{2} q^2 \right)} \quad (2.8)$$

Mit der Variablentransformation

$$q = \sqrt{\frac{2E}{k}} \sin \theta \Rightarrow dq = \sqrt{\frac{2E}{k}} \cos \theta d\theta \quad (2.9)$$

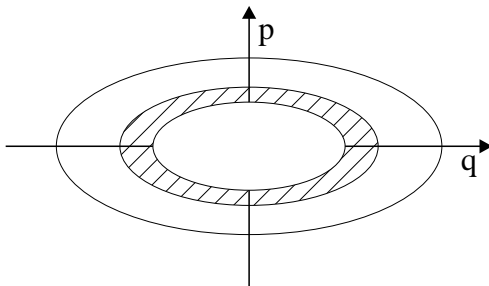
erhält man:

$$\begin{aligned} J &= \oint dq p = \oint d\theta \sqrt{\frac{2E}{k}} \cos \theta \sqrt{2mE (1 - \sin^2 \theta)} \\ &= 2E \sqrt{\frac{m}{k}} \int_0^{2\pi} d\theta \cos^2 \theta = \underbrace{2\pi E \sqrt{\frac{m}{k}}}_{(2.6)} \equiv n \cdot h \end{aligned} \quad (2.10)$$

Mit $\omega^2 = \frac{k}{m}$ folgt hieraus:

$$E = n\hbar\omega \quad , \quad n = 1, 2, \dots$$

(2.11)



Offensichtlich wird durch (2.6) die Fläche der erlaubten Orbitale quantisiert, d. h. der Phasenraum $\{q, p\}$ wird in Gebiete der Größe h eingeteilt. Wie wir später sehen werden, liefert (2.11) tatsächlich die richtigen Energiewerte für den quantenmechanischen Oszillator, wenn man von der Nullpunktsenergie einmal absieht.

Bohr hat die vorstehende Überlegung auf die Bewegung eines Elektrons im Atom übertragen und gefordert, daß (2.6) auch für „Elektronenbahnen“ gültig ist, auf denen das

Elektron **keine** elektromagnetische Energie abstrahlt. Diese Bahnen mit ihren diskreten Energien ähnlich (2.11) sollen stabil sein und somit das diskrete Atomspektrum erklären. **Die Konstante \hbar in $E = \hbar\omega = h\nu$ verknüpft dabei die Teilcheneigenschaft E mit der Welleneigenschaft ν .** Für das im Kernpotential gebundene Elektron entspricht die Quantisierungsvorschrift (2.6) der Bedingung einer stehenden Welle:

$$p_k = \frac{h}{\lambda_k} \quad \lambda_k - \text{de Broglie-Wellenlänge}$$

$$\Rightarrow J_k = \oint dq_k p_k = h \oint \frac{1}{\lambda_k} dq_k = n_k \cdot h$$

Wir wollen hier nur (ohne Beweis) festhalten, daß (2.6) in manchen Fällen gute Ergebnisse liefert, **im allgemeinen aber nicht richtig ist**. Insbesondere erfüllen nicht alle Systeme die Forderung, konservativ, separabel² und periodisch zu sein. Z. B. kann man mittels (2.6) keine Mehrelektronensysteme quantisieren.

Mittels (2.6) hat man eine **halbklassische QM** postuliert, da man immer noch an der **Bahnkurve** eines Teilchens festhält. Die Grundlage für eine bessere Formulierung der QM ist im wesentlichen von Sommerfeld und Dirac geschaffen worden (neuer Zugang zur QM). Sie haben (2.6) durch die **Kanonische Quantisierungsvorschrift** ersetzt. Sie beruht darauf die klassische Poisson-Klammer (1.43) durch einen **Kommutator der QM** zu ersetzen:

$$[F, G] \rightarrow \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{G}] \quad (2.12)$$

\hat{F} und \hat{G} sind jetzt hermitesche Operatoren (Observable), sofern es sich um meßbare Größen handelt. Insbesondere gehen die fundamentalen Poisson-Klammern (1.47) über in die **Kanonischen Vertauschungsrelationen**

$$[q_k, q_l] = [p_k, p_l] = 0 \quad , \quad [p_k, q_l] = \frac{\hbar}{i} \delta_{kl} \quad (2.13)$$

Entsprechend erhält man die fundamentale Bewegungsgleichung für Operatoren aus (1.45) gemäß der Übersetzungsvorschrift:

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{F}] + \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \quad (2.14)$$

Wir werden uns in dieser Vorlesung im Rahmen der Kanonischen Quantisierungsvorschrift bewegen. **Sie kann auf jedes System der KM angewendet werden.** Der

²Die analytisch lösbaren Probleme in der QM sind i. a. separabel

ungeheurer Erfolg dieser quantenmechanischen Formulierung wird durch **alle** bekannten experimentellen Ergebnisse unterstützt. Die auf (2.12) beruhende QM vermag unter anderem die folgenden Systeme **qualitativ und quantitativ** richtig zu beschreiben.

1. **Atome:** Stabilität, Größe, diskrete Spektren
2. **Moleküle:** Stabilität durch homöopolare Bindung
3. **Festkörper:** Stabilität, makroskopische Quanteneigenschaften wie Magnetismus und Supraleitung u. s. w.
4. **Kernphysik:** Radioaktiver Zerfall
5. **Elementarteilchenphysik:** Erweitert man die QM auf die QFT (Quantenfeldtheorie), so kann man auch die Entstehung und Vernichtung von Elementarteilchen beschreiben. Allerdings gibt es hier noch nicht gelöste Fragestellungen.

Im folgendem Abschnitt tragen wir einige experimentelle Fakten zusammen, die wesentlich mit dazu beigetragen haben, sich von der KM und KE zu lösen und die QM zu formulieren.

2.2 Die Quantennatur des Lichtes

In der KE wird das Licht durch eine elektromagnetische Welle der Form

$$(\mathbf{E}, \mathbf{B}) = \text{Re} \left[(\mathbf{E}_0, \mathbf{B}_0) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} \right] \quad (2.15)$$

beschrieben. **Interferenzen** entstehen durch **Superposition** von verschiedenen (\mathbf{E}, \mathbf{B}) -Wellen und **Intensitäten** sind proportional zu $\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2$. Wichtige Bestimmungsgrößen für die elektromagnetische Welle sind:

$$\text{Kreisfrequenz} \quad \omega = 2\pi\nu, \quad (2.16)$$

$$\text{Wellenzahl} \quad k = |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.17)$$

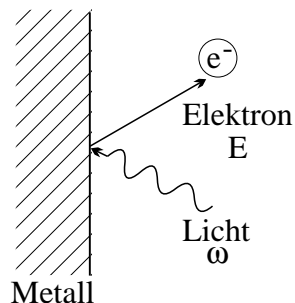
Sie werden durch die Dispersionsrelation verknüpft:

$$\omega = ck \quad (2.18)$$

Wir wollen im folgenden 3 Effekte aufführen, die auf die Quantennatur des Lichtes hinweisen und die sich daher **nicht** mit der Wellennatur (2.15) erklären lassen.

1. Photoelektrischer Effekt:

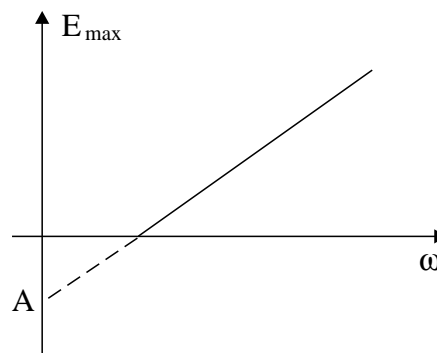
Durch Licht können Elektronen aus einer Metalloberfläche austreten.



Charakteristisch für das Spektrum dieser „Photoelektronen“:

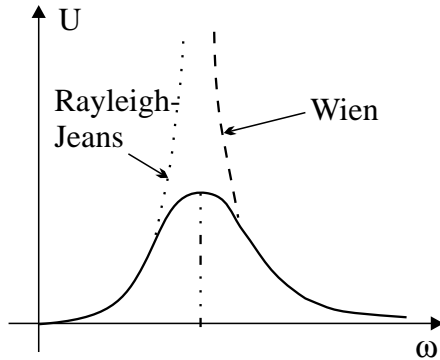
- Maximale kin. Energie der Elektronen $E_{max} = \hbar\omega - A$, wobei A der Austrittsarbeit entspricht.
- Intensität des Spektrums (\sim Anzahl der Elektronen) ist proportional zur Lichtintensität \rightarrow mehr Elektronen bei **gleichem** E_{max} .

Offensichtlich widerspricht b) der KE, in der die Energie der Welle durch $\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2$ (Intensität) gegeben ist. Aus a) kann man aus der Steigung \hbar entnehmen:



Deutung:

„Metallelektronen“ können Licht in Form von Lichtquanten absorbieren. Die Quanten des quantisierten Feldes (2.15) nennt man **Photonen**; sie haben die Energie $E = \hbar\omega$. Für $\hbar\omega > A$ können die Metallelektronen aus dem Metall heraustreten. Auch die Existenz von A ist nur quantenmechanisch deutbar, denn klassisch sollten auch für kleine ω und hinreichender Beobachtungszeit Elektronen austreten. Die richtige Deutung dieses Effektes geht auf Einstein zurück.

2. Hohlraumstrahlung:

Ein Hohlraum (Wände haben die Temperatur T) ist im thermischen Gleichgewicht mit elektromagnetischer Strahlung ausgefüllt. Laut Experiment ist die spektrale Verteilung dieser Strahlung:

$$u(\omega, T) \sim \omega^2 \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

Planck benutzte quantisierte Energien für die Wandatome: $E = n\hbar\omega$ und berechnete theoretisch:

$$u(\omega, T) = \frac{2}{\pi\hbar^2 c^3} \frac{(\hbar\omega)^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (2.19)$$

Dieses Ergebnis stimmte bestens mit dem Experiment überein und ist gültig für alle Frequenzen. Auch hier war zur Erklärung die neue Naturkonstante \hbar erforderlich: Die elektromagnetische Strahlung kann mit den Wandatomen nur diskrete Energiewerte $\sim n\hbar\omega$ austauschen. (2.19) löste gleichzeitig das Problem, daß die aufintegrierte klassische Energiedichte

$$\int_0^\infty d\omega u(\omega) \quad \text{wegen} \quad u_{\text{klass}}(\omega, T) \sim \omega^2 k_B T$$

unendlich groß wäre (*Ultraviolett Katastrophe*).

3. Compton-Effekt:

Photonen mit der Energie $\varepsilon = \hbar\omega$ haben aufgrund der relativistischen Energieformel

$$\varepsilon = \sqrt{c^2 \mathbf{p}^2 + m_0^2 c^4} \quad (2.20)$$

auch einen Impuls. Wegen $v = c$ und $\varepsilon = mc^2$ mit $m = m_0 / \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ haben Photonen Ruhemasse Null, da sonst die Energie ε des Photons unendlich groß wäre. Daraus folgt:

$$p = \frac{\varepsilon}{c} = \frac{\hbar\omega}{c} = \hbar k \quad \text{mit} \quad \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad (2.21)$$

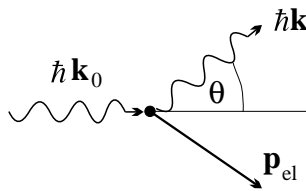
Die Interpretation von Photonen als Teilchen mit Energie und Impuls wird durch den Compton-Effekt bestätigt. Bei Streuung von Licht an freien Elektronen tritt eine charakteristische Änderung der Wellenlänge auf:

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \lambda_c (1 - \cos\theta) \quad (2.22)$$

λ_c heißt **Comptonwellenlänge** des Elektrons:

$$\lambda_c = \frac{2\pi\hbar}{mc}, \quad m - \text{Ruhemasse des Elektrons} \quad (2.23)$$

(2.22) kann mittels Impuls- und Energieerhaltung bei einem Stoßprozeß zwischen Photon und Elektron gewonnen werden (Übung).



Als Ergebnis dieser drei Effekte haben wir ein Elementarteilchen, das Photon, gefunden. Eine richtige Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Photonen und Elektronen kann wegen der Lichtgeschwindigkeit der Photonen nur im Rahmen der QED erfolgen. In dieser Vorlesung beschränken wir uns auf die nichtrelativistische QM (in der die Photonen **nicht** vorkommen), die eine angemessene Beschreibung für mikroskopische Objekte mit Masse (wie Elektron, Neutron) darstellt.

2.3 Elektronenbeugung und ihre statistische Deutung

Bei **Beugung von Lichtwellen** (oder Wasserwellen...) mit der Wellenfunktion

$$\psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\mathbf{kr} - \omega t)} \quad (2.24)$$

an einem Hindernis entstehen Kugelwellen (Huygensches Prinzip), die interferieren können. Ein geeigneter Detektor mißt dann die Intensität

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (2.25)$$

(2.25) ist Ausgangspunkt für mögliche Interferenzbilder. Hierzu einfachstes Gedankenexperiment.

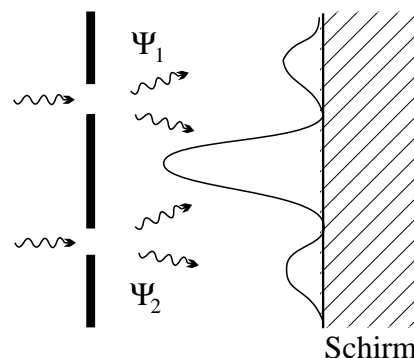
Beugung am Doppelspalt:

Ist ein Spalt geschlossen, so sieht man die Intensität:

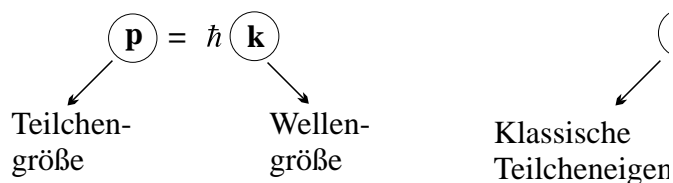
$$\rho_1 = |\psi_1|^2 \quad \text{oder} \quad \rho_2 = |\psi_2|^2.$$

Sind beide Spalte geöffnet, so sieht man:

$$\begin{aligned} \rho_{12} &= |\psi_1 + \psi_2|^2 \\ &= \rho_1 + \rho_2 + \psi_1^* \psi_2 + \psi_1 \psi_2^* \\ &\neq \rho_1 + \rho_2 \end{aligned} \quad (2.26)$$

**Beugung von Elektronen:**

Historisch postulierte de Broglie 1924 die Wellennatur des Elektrons im H-Atom, um die Quantisierungsvorschrift (2.6) für Atomelektronen zu deuten. Der experimentelle Nachweis der Wellennatur gelang Davisson-Germer 1927. Heute sind (Streu-)experimente mit Elektronen und Neutronen Standardmethoden der experimentellen Festkörperphysik. Man kann also annehmen, daß **mikroskopische Teilchen** durch ein Feld oder eine Wellenfunktion (wie beim Licht) zu beschreiben sind. Im Unterschied zu (2.15) ist das Feld im allgemeinen **nicht reell**. Wie beim Licht nehmen wir an:

**Frage:**

Wie hat man (2.24)-(2.26) für Elektronen zu deuten? Interpretieren wir $\rho(\mathbf{r}, t)$ als Materiedichte wie in einer Kontinuumstheorie, so geht der Teilchencharakter verloren. Den Teilchencharakter kann man aber durch Auffangen einzelner Elektronen auf dem Schirm nachweisen. Aus dem Nachweis eines einzelnen Elektrons im Detektor kann man schließen, daß es eine wohldefinierte Bahn zurückgelegt haben muß. Also doch ein klassisches Teilchen? Bezüglich der Bahn: ja! Aber: **verschiedene Elektronen** treffen an **verschiedenen Stellen** auf den Schirm auf. Daraus folgt, daß $\psi(\mathbf{r}, t)$ **kein einzelnes Elektron beschreibt**.

Richtige Interpretation von $\rho(\mathbf{r}, t)$:

Die **Dichte** $\rho(\mathbf{r}, t)$ beschreibt die **Wahrscheinlichkeit**, ein Elektron bei \mathbf{r} anzutreffen. Dabei ist die Bahn eines einzelnen Elektrons nicht vorhersehbar; deshalb verliert der

Bahnbegriff in der QM seine Bedeutung. **Die QM kann nur die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(\mathbf{r}, t)$ vorhersagen**³

2.4 Die Schrödingergleichung

Die Schrödingergleichung ist eine lineare, partielle Differentialgleichung von erster Ordnung in der Zeitableitung, die die **zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion** $\psi(\mathbf{r}, t)$ beschreibt. $\psi(\mathbf{r}, t)$ bezeichnet man auch als **Zustand** (einer Klasse von äquivalenten Teilchen, z. B. Elektronen). Nachlässige Schreibweise: $\psi(\mathbf{r}, t) =$ Zustand eines Teilchens, besser wäre **Wahrscheinlichkeitsamplitude**. Die Schrödingergleichung läßt sich nicht herleiten, sie läßt sich nur plausibel machen.

Ein freies Teilchen wird durch eine **ebene Welle** (2.24) beschrieben, wobei man den Impuls des Teilchens durch Gradientenbildung bestimmen kann:

$$\frac{\hbar}{i}\nabla\psi = \frac{\hbar}{i}\nabla A e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r}-Et)} = \mathbf{p}\psi \quad (2.27)$$

Entsprechend läßt sich die Energie des Teilchens durch eine Zeitableitung bestimmen:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} A e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r}-Et)} = E\psi \quad (2.28)$$

Für nichtrelativistische Teilchen gilt:

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (2.29)$$

Folglich können wir die Schrödingergleichung für ein freies Teilchen mit der Masse m schreiben als:

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i}\nabla \right)^2 \psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi \quad (2.30)$$

Der Übergang von der KM zur QM erfolgt somit formal durch die Ersetzung:

$$\mathbf{p} \longrightarrow \frac{\hbar}{i}\nabla \equiv \hat{\mathbf{p}} \quad (\text{Impulsoperator}) \quad (2.31)$$

$$E \longrightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \equiv \hat{\mathbf{H}} \quad (\text{Energieoperator}) \quad (2.32)$$

³Wellen- und Teilchencharakter mikroskopischer Objekte lassen sich in der QM explizit „darstellen“:

Schrödingergleichung	→	Hamiltonoperator in 2. Quantisierung
⇒ Wellencharakter: ψ		⇒ Teilchencharakter: $n_{\mathbf{k}} = \langle c_{\mathbf{k}}^+, c_{\mathbf{k}} \rangle$

Für relativistische Teilchen ist (2.30) ungeeignet, da nicht lorentzinvariant. Eine richtige relativistische Erweiterung wird erst möglich durch Berücksichtigung der Statistik der Teilchen (d. h. Berücksichtigung eines zusätzlichen Freiheitsgrades mikroskopischer Teilchen, des Drehimpulses).

Schrödingergleichung für ein elektromagnetisches Feld ($\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$, $E \rightarrow E - e\varphi$):

$$\left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 + e\varphi(\mathbf{r}, t) \right] \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.33)$$

Man bezeichnet die eckige Klammer auch als **Hamiltonoperator** für ein freies Teilchen der Ladung e in einem elektromagnetischen Feld:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 + e\varphi(\mathbf{r}, t) \quad (2.34)$$

Dem Energiesatz der KM entspricht in der QM:

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = i\hbar \dot{\psi} \quad (2.35)$$

Oft hat man statt des elektromagnetischen Feldes ein äußeres Potentialfeld, dann lautet \hat{H} :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}, t) \quad (2.36)$$

Für N Teilchen:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad (2.37)$$

$\rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2$ beschreibt dann die Wahrscheinlichkeitsdichte bei einer Messung zur Zeit t Teilchen 1 bei \mathbf{r}_1 ... Teilchen N bei \mathbf{r}_N zu finden.

Wir wollen noch einmal alle wichtigen Begriffe im Zusammenhang mit der zeitabhängigen Schrödingergleichung (2.35) auflisten.

Zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi$$

Hamiltonoperator:

\hat{H} entspricht dem Energieoperator und **nicht** $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$, wie man fälschlicherweise aus (2.32) ablesen könnte.

Quantenmechanischer Zustand:

Ist $\psi(\mathbf{r}, t_0)$ zu einer Zeit t_0 bekannt, so liefert (2.35) den Zustand zu jeder anderen Zeit.

Linearkombination:

Sind ψ_1 und ψ_2 Lösungen, so ist es auch $\psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2$ Lösung.

Wahrscheinlichkeitsdichte:

Mit $\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit das quantenmechanische Teilchen (stellvertretend für eine Klasse identischer Teilchen) bei \mathbf{r} in d^3r zu finden gerade gleich $\rho(\mathbf{r}, t)d^3r$. Da die Wahrscheinlichkeit das Teilchen irgendwo zu finden gleich eins sein sollte, muß gelten:

$$\int d^3r \rho(\mathbf{r}, t) = 1 \quad (2.38)$$

Man bezeichnet (2.38) auch als **Normierungsbedingung** für die Wellenfunktion

$$\int d^3r |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = 1 \quad (2.39)$$

und schränkt damit die Klasse möglicher Zustandsfunktionen ein. Die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}, t)$ muß **absolut quadratintegabel** sein, während die **Normierungsbedingung (2.39) zeitlich erhalten** bleibt. Wir wollen dies für den Fall, daß \hat{H} von der allgemeinen Form (2.33) ist, beweisen:

Es gilt:

$$\begin{aligned} \rho = |\psi|^2 = \psi^* \psi &\Rightarrow \dot{\rho} = \dot{\psi}^* \psi + \psi^* \dot{\psi}, \\ \left. \begin{array}{l} i\hbar \dot{\psi} = \hat{H} \psi \\ -i\hbar \dot{\psi}^* = \hat{H}^* \psi^* \end{array} \right\} &\Rightarrow i\hbar \dot{\rho} = i\hbar \dot{\psi}^* \psi + \psi^* i\hbar \dot{\psi} = \psi^* \hat{H} \psi - \psi \hat{H}^* \psi^* \end{aligned}$$

Mit $\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\varphi$ folgt:

$$\begin{aligned} \dot{\rho} &= \frac{1}{i\hbar} \psi^* \left\{ \frac{1}{2m} \left[-\hbar^2 \nabla^2 - \frac{\hbar e}{i c} \mathbf{A} \nabla - \frac{\hbar e}{i c} \nabla \mathbf{A} + \left(\frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \right] + e\varphi \right\} \psi \\ &\quad - \frac{1}{i\hbar} \psi \left\{ \frac{1}{2m} \left[-\hbar^2 \nabla^2 + \frac{\hbar e}{i c} \mathbf{A} \nabla + \frac{\hbar e}{i c} \nabla \mathbf{A} + \left(\frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \right] + e\varphi \right\} \psi^*, \\ &= -\frac{\hbar}{2mi} [\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*] + \frac{e}{2mc} [\psi^* (\mathbf{A} \nabla + \nabla \mathbf{A}) \psi + \psi (\mathbf{A} \nabla + \nabla \mathbf{A}) \psi^*] \\ &= -\frac{\hbar}{2mi} \nabla [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] + \frac{e}{mc} \nabla (\mathbf{A} \psi^* \psi) \end{aligned}$$

Mit der **Wahrscheinlichkeitsstromdichte**:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m} \left[\psi^*(\mathbf{r}, t) \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right) \psi(\mathbf{r}, t) + \psi(\mathbf{r}, t) \left(-\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right) \psi^*(\mathbf{r}, t) \right]$$

(2.40)

folgt die **Kontinuitätsgleichung**:

$$\dot{\rho} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$$

(2.41)

Wichtig bei der Herleitung von (2.40)-(2.41) ist, daß der ∇ -Operator auf alles wirkt, was rechts von ihm steht. Aus (2.41) folgt die Erhaltung der Normierung⁴:

$$\frac{d}{dt} \int_V d^3r \rho = - \int_V d^3r \nabla \cdot \mathbf{j} = \oint_F d\mathbf{f} \cdot \mathbf{j}.$$

Die Beschränkung auf quadratintegrale Funktionen, um die physikalische Forderung (2.39) zu erfüllen, ist kein Problem, da man zu Wellenpaketen (Übungen) übergehen kann:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3k \varphi(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}).$$

(2.42)

Stromdichte:

Sie veranschaulicht, warum $\psi(\mathbf{r}, t_0)$ zur Kennzeichnung des quantenmechanischen Zustandes ausreicht. Wir betrachten (2.40) für $\mathbf{A} = 0$ und zerlegen $\psi(\mathbf{r}, t)$ in Betrag und Phase:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)| e^{i\chi(\mathbf{r}, t)}$$

(2.43)

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{m} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \nabla \chi(\mathbf{r}, t)$$

(2.44)

Somit enthält die Phase (und deswegen ψ) Information über die momentane Geschwindigkeit des Teilchens.

⁴Es gibt natürlich pathologische Fälle, in denen die Kontinuitätsgleichung nicht erfüllt ist.

Operatoren:

Im Prinzip kommt man mit den folgenden Operatoren aus, da sich wegen

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rightarrow \hat{H}(\hat{\mathbf{q}}, \hat{\mathbf{p}})$$

alle anderen Operatoren aus ihnen herleiten müssen.

$$\text{Ortsoperator: } \mathbf{r} \rightarrow \hat{\mathbf{r}} \quad , \quad \text{Impulsoperator: } \mathbf{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla = \hat{\mathbf{p}}.$$

2.5 Mittelwerte in der QM**Mittlerer Ort eines Teilchens:**

Da $\rho(\mathbf{r}, t)d^3r$ die Wahrscheinlichkeit dafür ist, das Teilchen zur Zeit t bei \mathbf{r} zu finden, ist es sinnvoll einen mittleren Ort zu definieren⁵:

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int d^3r \rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} = \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.45)$$

Mittelwert des Impulses:

Als mittlerer Impuls wird postuliert

$$\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle = \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.46)$$

Dieses Postulat ist plausibel, weil aus (2.45)-(2.46) die klassische Bewegungsgleichung für die Mittelwerte folgt, falls der Ortsoperator nicht explizit von der Zeit abhängt:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle &= \int d^3r \dot{\rho} \mathbf{r} \stackrel{(2.41)}{=} - \int d^3r \mathbf{r} (\nabla \cdot \mathbf{j}) = \int d^3r \mathbf{j} \\ &\stackrel{(2.40)}{=} \frac{\hbar}{2mi} \int d^3r [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] = \frac{1}{m} \int d^3r \psi^* \underbrace{\frac{\hbar}{i} \nabla \psi}_{\hat{\mathbf{p}}} \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle = \frac{1}{m} \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle$$

(2.47)

⁵Weil $\hat{\mathbf{r}}$ ein „trivialer“ Operator ist, lassen wir das Operatorzeichen fort

Weiteres Differenzieren führt zu

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \mathbf{r} \rangle = \frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle = d^3 r \left[\underbrace{\dot{\psi}^* \frac{\hbar}{i} \nabla \psi}_{\hat{H} \psi^*} + \psi^* \underbrace{\frac{\hbar}{i} \nabla \dot{\psi}}_{-\nabla(\hat{H} \psi)} \right]$$

Mit $\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r})$ für 1 Teilchen wird daraus

$$\begin{aligned} m \frac{d^2}{dt^2} \langle \mathbf{r} \rangle &= \int d^3 r \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi^* \right) \nabla \psi - \psi^* \nabla \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi \right) \right] \\ &\quad + \int d^3 r \underbrace{[V \psi^* \nabla \psi - \psi^* \nabla (V \psi)]}_{-|\psi|^2 \nabla V} \end{aligned}$$

Der erste Term auf der rechten Seite fällt fort. Die verbleibende Identität zwischen den Mittelwerten bezeichnet man auch als **Ehrenfestsches Theorem**:

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \mathbf{r} \rangle = \frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle = \langle -\nabla V \rangle = \langle \mathbf{K} \rangle \quad (2.48)$$

Zeitliche Veränderung des Mittelwertes eines beliebigen Operators \hat{A} :

\hat{A} darf jetzt die Zeit explizit enthalten (z. B. Hamiltonoperator mit zeitlich oszillierendem Magnetfeld). Ferner nehmen wir an, daß es plausibel ist, einen Mittelwert für \hat{A} wie für \mathbf{r} in (2.45) zu postulieren. Dann folgt:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_\psi = \int d^3 r \left[\underbrace{\dot{\psi}^*}_{\frac{i}{\hbar} \hat{H} \psi^*} A \psi + \psi^* A \underbrace{\dot{\psi}}_{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \psi} \right] + \underbrace{\int d^3 r \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi}_{\left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle_\psi}$$

Damit gilt:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_\psi = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle_\psi + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle_\psi \quad (2.49)$$

Dabei bezeichnet $[\hat{H}, \hat{A}]$ den Kommutator:

$$[\hat{H}, \hat{A}] = \hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H}$$

(2.49) entspricht der Gleichung der in der Einführung notierten Operatorgleichung (2.14).

2.6 Das Eigenwertproblem für stationäre Zustände

Wenn \hat{H} nicht explizit von t abhängt, so liegt es nahe, die Schrödingergleichung in \mathbf{r} und t zu separieren mittels

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})\chi(t) \quad (2.50)$$

$$\hat{H}\psi = \chi\hat{H}\varphi = i\hbar\varphi\dot{\chi} \Rightarrow \hat{H}\varphi = i\hbar\varphi\frac{\dot{\chi}}{\chi} \Rightarrow \frac{\dot{\chi}}{\chi} = -i\alpha = const. \Rightarrow \chi(t) \sim \exp(-i\alpha t)$$

Schreiben wir noch $\hbar\alpha = E$, so gilt

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \quad , \quad \hat{H}\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}) \quad (2.51)$$

Das **Eigenwertproblem** $\hat{H}\varphi = E\varphi$ bezeichnet man auch als zeitfreie Schrödingergleichung für stationäre Zustände, weil die zugehörige Dichte $\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\varphi(\mathbf{r})|^2$ zeitunabhängig ist. Die Bedeutung von E wird durch

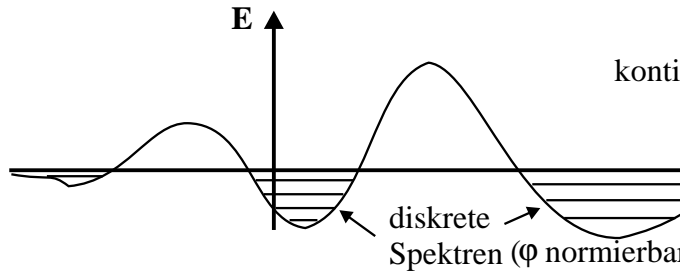
$$\langle \hat{H} \rangle_{\psi} = \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) = \int d^3r \varphi^*(\mathbf{r}) \hat{H} \varphi(\mathbf{r}) = E \int d^3r |\varphi(\mathbf{r})|^2 = E$$

deutlich.

Man verbindet mit dem Separationsansatz (2.50) die Hoffnung, daß die Menge dieser Lösungen ein **vollständiges Funktionensystem** bilden. In diesem Fall läßt sich jede Lösung von $\hat{H}\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar\dot{\psi}(\mathbf{r}, t)$ schreiben als:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n a_n \varphi_n(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \quad (2.52)$$

Wie bereits erwähnt, wird man nicht alle Lösungen des Eigenwertproblems (2.51) gebrauchen können. Die physikalisch sinnvolle Forderung nach Quadratintegrabilität hatten wir bereits kennengelernt. Dadurch wird die Lösungsmannigfaltigkeit der $\varphi(\mathbf{r})$ stark eingeschränkt, da die meisten $\varphi(\mathbf{r})$ bei gegebenem E für $\mathbf{r} \rightarrow \infty$ nicht abfallen!



Typisches Beispiel sind die nicht im Sinne von (2.39) normierbaren Streuzustände für $E > 0$

Hilbertraum \mathcal{H} :

Die Menge der $\varphi \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}_3)$ ⁶ bilden einen **linearen Vektorraum**, auch Hilbertraum genannt. In \mathcal{L}_2 kann ein Skalarprodukt mit einer Reihe von Rechenregeln definiert werden:

$$\text{Skalarprodukt: } \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \int d^3r \varphi_1^*(\mathbf{r}) \varphi_2(\mathbf{r}),$$

$$\text{Linearität: } \langle \varphi_1 | a\varphi_2 + b\varphi_3 \rangle = (a + b)\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle \quad a, b \in \mathfrak{S},$$

$$\text{Hermitizität: } \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle^*,$$

$$\text{Positivität: } \langle \varphi | \varphi \rangle \geq 0 \quad , \quad \langle \varphi | \varphi \rangle = 0 \Leftrightarrow \varphi \equiv 0,$$

$$\text{Antilinearität: } \langle a\varphi_1 + b\varphi_2 | \varphi_3 \rangle = (a^* + b^*)\langle \varphi_1 | \varphi_3 \rangle$$

(2.53)

$$\text{Norm: } \|\varphi\| \equiv +\sqrt{\langle \varphi | \varphi \rangle},$$

$$\text{Homogenität: } \|a\varphi\| = |a| \cdot \|\varphi\|,$$

$$\text{Positivität: } \|\varphi\| \geq 0 \quad , \quad \|\varphi\| = 0 \Leftrightarrow \varphi \equiv 0,$$

$$\text{Dreiecksungleichung: } \|\varphi_1 + \varphi_2\| \leq \|\varphi_1\| + \|\varphi_2\|$$

⁶ $\mathcal{L}_2(\mathbb{R}_3) \equiv$ Menge der in \mathbb{R}_3 quadratintegrablen Funktionen.

Da wegen der Existenz der Norm eine Topologie definiert werden kann, hängt der Konvergenzbegriff mit der Norm zusammen.

Konvergenz:

$\varphi_n \rightarrow \varphi$ im Sinne der Norm:

$$\int d^3r |\varphi_n(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r})|^2 \rightarrow 0$$

bedeutet **Konvergenz im quadratischen Mittel** (aber keine punktweise Konvergenz $\varphi_n(\mathbf{r}) \rightarrow \varphi(\mathbf{r})!$).

Vollständigkeit:

\mathcal{L}_2 als Hilbertraum ist ein vollständiger Vektorraum im Sinne der Konvergenz.

Dimension von \mathcal{L}_2 :

Die Dimension von \mathcal{L}_2 ist abzählbar unendlich.

Schwarzsche Ungleichung:

Aus

$$\left(\int d^3r |\varphi_1 \varphi_2| \right)^2 \leq \left(\int d^3r |\varphi_1|^2 \right) \cdot \left(\int d^3r |\varphi_2|^2 \right)$$

folgt die Schwarzsche Ungleichung:

$$|\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle|^2 \leq \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle \cdot \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle \quad (2.54)$$

Damit beweist man die Dreiecksungleichung.

Wir kommen nun zu einigen allgemeinen Eigenschaften von Operatoren. In dem Eigenwertproblem (2.51) wirkt der Hamiltonoperator \hat{H} auf \mathcal{L}_2 als ein **linearer Operator**. Allgemein heißt \hat{A} linear, wenn gilt:

$$\hat{A}(a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_2) = a_1 \hat{A} \varphi_1 + a_2 \hat{A} \varphi_2 \quad (2.55)$$

Wir betrachten in dieser Vorlesung nur lineare Operatoren.

Beschränkte Operatoren:

Dann gilt mit einem festen C für alle $\varphi \in \mathcal{L}_2$ die Abschätzung: $\|\hat{A}\varphi\| \leq C\|\varphi\|$. Das kleinste C heißt **Norm von \hat{A}** .

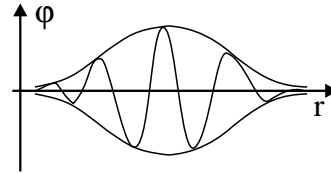
Unbeschränkte Operatoren:

Für sie ist die Angabe eines festen C nicht möglich. Der Impulsoperator $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$, der Ortsoperator und der Hamiltonoperator sind Beispiele für unbeschränkte Operatoren. Unbeschränktheit bedeutet, daß die betreffende Größe jeden Wert annehmen kann.

Nimmt man z. B. ein Wellenpaket mit räumlich schnell veränderlicher Phase, so kann der Impuls beliebig groß werden:

$$\|\hat{p}\varphi e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\| \approx \hbar k \|\varphi\|.$$

Unbeschränkte Operatoren können zu Komplikationen führen, da sie nicht auf dem ganzen Hilbertraum definiert sind.



Beispiel:

$\varphi(r) = \frac{e^{-\lambda r}}{r} \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}_3)$ aber wegen $\nabla\varphi = -e^{-\lambda r}(1 + \lambda r)\frac{\mathbf{r}}{r} \notin \mathcal{L}_2$ weil $\int d^3r \frac{e^{-2\lambda r}}{r^4} = \infty$ ist $\hat{p}\varphi \notin \mathcal{L}_2$.

Adjungierte Operatoren:

Zu jedem linearen beschränkten Operator \hat{A} gibt es einen adjungierten Operator \hat{A}^+ (mit denselben Eigenschaften), der folgendermaßen definiert ist:

$$\langle A^+\varphi_1|\varphi_2\rangle = \langle \varphi_1|A\varphi_2\rangle \quad (2.56)$$

Falls $A^+ = A$, so heißt A **hermitesch oder selbstadjungiert**. Für unbeschränkte Operatoren ist die Existenz des selbstadjungierten Operators gegebenenfalls zu überprüfen.

Unter **Observablen** versteht man physikalische Meßgrößen. Sie werden in der Quantenmechanik durch lineare Operatoren dargestellt. Der Mittelwert eines solchen Operators im Zustand $\varphi(\mathbf{r})$ lautet:

$$\langle \hat{A} \rangle_\varphi = \langle \varphi | \hat{A} \varphi \rangle \equiv \langle \varphi | \hat{A} | \varphi \rangle = \int d^3r \varphi^*(\mathbf{r}) \hat{A} \varphi(\mathbf{r}) \quad (2.57)$$

Dieser Mittelwert entspricht dem mittleren Meßwert der zugehörigen physikalischen Größe. Da $\langle \hat{A} \rangle_\varphi$ als Mittelwert eine reelle Größe sein muß, werden alle Observablen durch hermitesche Operatoren dargestellt:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \hat{A} | \varphi \rangle &= \int d^3r \varphi^* \hat{A} \varphi = \int d^3r (\hat{A}^+ \varphi)^* \varphi = \int d^3r (\hat{A} \varphi)^* \varphi \\ &= \int d^3r \varphi (\hat{A} \varphi)^* = \langle \varphi | \hat{A} | \varphi \rangle^* \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \hat{A} \rangle^*$$

Die uns bisher begegneten Operatoren wie $\hat{\mathbf{r}}$, $\hat{\mathbf{p}}$ und \hat{H} sind (trotz ihres unbeschränkten Charakters) alle hermitesch.

Beispiel: Impulsoperator

$$\begin{aligned}\langle \varphi_1 | \hat{p} \varphi_2 \rangle &= \int d^3r \varphi_1^*(\mathbf{r}) \frac{\hbar}{i} \nabla \varphi_2(\mathbf{r}) = \int d^3r \left(-\frac{\hbar}{i} \nabla \varphi_1^*(\mathbf{r}) \right) \varphi_2(\mathbf{r}) \\ &= \int d^3r \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \varphi_1(\mathbf{r}) \right)^* \varphi_2(\mathbf{r}) = \langle \hat{p} \varphi_1 | \varphi_2 \rangle\end{aligned}$$

Weil der Operator der potentiellen Energie $\hat{V}(\mathbf{r})$ reell ist, ist er trivialerweise hermitesch:

$$\langle \varphi_1 | \hat{V} | \varphi_2 \rangle = \int d^3r \varphi_1^*(\mathbf{r}) \hat{V}(\mathbf{r}) \varphi_2(\mathbf{r}) = \int d^3r (\hat{V} \varphi_1)^* \varphi_2 = \langle \hat{V} \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$$

Aus hermiteschen Operatoren zusammengesetzte Operatoren:

Seien \hat{A} und \hat{B} hermitesch, so gilt:

1. $a\hat{A}$ ist hermitesch für reelle a
2. \hat{A}^n , ($n = 2, 3, \dots$) hermitesch
3. $F(\hat{A})$ hermitesch, wenn $F(x)$ eine reelle Funktion ist, da sie dann in einer Potenzreihe entwickelbar ist
4. $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+$, denn:

$$\langle \varphi_1 | \hat{A}\hat{B} | \varphi_2 \rangle = \langle \hat{A}^+ \varphi_1 | \hat{B} \varphi_2 \rangle = \langle \hat{B}^+ \hat{A}^+ \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$$

Offensichtlich ist das Produkt zweier hermitescher Operatoren hermitesch, wenn beide vertauschen: $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+ = \hat{B}\hat{A} = \hat{A}\hat{B}$.

Beispiel nicht vertauschbarer hermitescher Operatoren:

$$(\hat{p}_x \hat{x} - \hat{x} \hat{p}_x) \varphi(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (x \varphi(\mathbf{r})) - x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \varphi(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{i} \varphi(\mathbf{r})$$

Daraus folgt:

$$\boxed{[\hat{p}_\alpha, \hat{x}_\beta] = \frac{\hbar}{i} \delta_{\alpha\beta} \quad , \quad \alpha, \beta = x, y, z} \quad (2.58)$$

Dies sind die berühmten **kanonischen Vertauschungsregeln**. Zwar ist wegen 2) und reellen \hat{V} der Hamiltonoperator $\hat{H} = H(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}})$ hermitesch; wegen (2.58) ist aber nicht jede reellwertige Funktion $F(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}})$ auch hermitesch.

Einige Bemerkungen zum Eigenwertproblem (2.51):

Da \hat{H} hermitesch ist, sind alle E reell:

$$\hat{H}\varphi = E\varphi \Rightarrow \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = E$$

da φ normiert sein soll, d. h., $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$. Aus $\hat{H}\varphi_n = E_n\varphi_n$ folgt mit $E_n \neq E_{n'}$:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n | \hat{H} \varphi_{n'} \rangle &= E_{n'} \langle \varphi_n | \varphi_{n'} \rangle \\ \langle \hat{H} \varphi_n | \varphi_{n'} \rangle &= E_n \langle \varphi_n | \varphi_{n'} \rangle \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\langle \varphi_n | \varphi_{n'} \rangle = 0 \quad \text{für } n \neq n'$$

Die Eigenzustände zu verschiedenen Eigenwerten sind **orthogonal** zueinander. Die **Vollständigkeit** ist für hermitesche Operatoren ebenfalls gesichert. Allerdings zeigt die **Spektraltheorie**, daß man nicht immer mit einer diskreten Abzählung von Eigenzuständen auskommt. Das typische Spektrum enthält diskrete und kontinuierliche Anteile.

2.7 Eindimensionale Eigenwertprobleme: Ein Teilchen in stückweise konstantem Potential

Wir beschränken uns auf $d = 1$ (eine Raumdimension). Die zeitfreie Schrödingergleichung in einem Bereich konstanten Potentials lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = (E - V)\varphi(x) \quad (2.59)$$

i) $(E - V) \geq 0$: Es existieren zwei Lösungen, die jeweils einer Bewegung nach rechts bzw. links mit dem Impuls $\hbar k \geq 0$ entsprechen⁷

$$\varphi_{\pm}(x) \propto e^{\pm ikx} \quad (2.60)$$

k ist definiert durch

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E - V \quad (2.61)$$

⁷Die zeitabhängige Lösung hat die Form $\psi(x, t) = Ae^{i(\pm kx - \omega t)}$ mit der Eigenschaft: $\psi(x, t) = \psi(\pm x - \frac{\omega}{k}t) \equiv \psi(x \pm \frac{\omega}{k}\Delta t, t + \Delta t)$ entspricht einer nach rechts bzw. links laufenden Welle.

ii) $(E - V) < 0$. Zwei Lösungen:

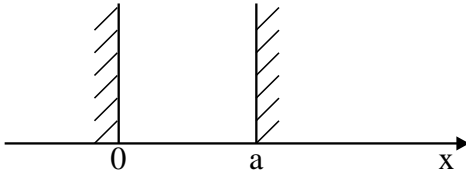
$$\varphi_{\pm}(x) \propto e^{\mp \kappa x} \quad (2.62)$$

$\kappa > 0$ ist definiert durch:

$$\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = -(E - V) \quad (2.63)$$

Bei genauer Angabe des stückweise konstanten Potentials müssen die Lösungen (2.60) und (2.62) mit Hilfe von Stetigkeitsüberlegungen aneinandergereiht werden. Hierzu einige bekannte eindimensionale Beispiele.

a) **Teilchen in eindimensionaler Box:**

$$V(x) = \begin{cases} \infty & , \quad x < 0 \\ 0 & , \quad 0 \leq x \leq a \\ \infty & , \quad x > a \end{cases} \quad (2.64)$$


In den äußeren Bereichen ist wegen $V = \infty$ die Wahrscheinlichkeit $|\varphi|^2 = 0$. Daraus ergeben sich die Randbedingungen $\varphi(0) = \varphi(a) = 0$. φ **bleibt also auch bei unendlichem Potential stetig**. Für $E > 0$ ergibt sich die allgemeine Lösung als Linearkombination von (2.60):

$$\begin{aligned} \varphi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} &\Rightarrow \varphi(0) = 0 = A + B \Rightarrow B = -A \\ &\Rightarrow \varphi(x) = 2iA \sin kx \equiv c \sin kx \end{aligned}$$

Sei c reell, so folgt aus der Bedingung $\varphi(a) = 0$:

$$ka = n\pi \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Normierung:

$$1 = c^2 \int_0^a dx \sin^2 \underbrace{kx}_y = \frac{c^2}{k} \int_0^{ka} dy \sin^2 y = n \frac{c^2}{k} \int_0^{\pi} dy \sin^2 y = n \frac{c^2}{k} \frac{\pi}{2}$$

mit

$$c = \sqrt{\frac{k}{n} \frac{2}{\pi}} = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

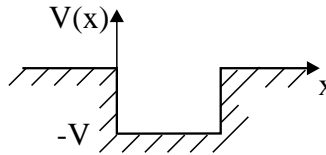
Daraus folgt:

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin k_n x \quad , \quad k_n = \frac{\pi n}{L} \quad , \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} \quad (2.65)$$

Die $\varphi_n(x)$ entsprechen stehenden Wellen, die ein vollständiges Funktionensystem in $\mathcal{L}_2([0, a])$ bilden. Es liegt ein rein diskretes Spektrum vor. Für $a \rightarrow \infty$ wird das Spektrum dicht und $\varphi_n(x) \rightarrow \varphi_k(x) = e^{\pm ikx}$. Dies sind **uneigentliche** Eigenfunktionen mit einem **kontinuierlichen** Spektrum.

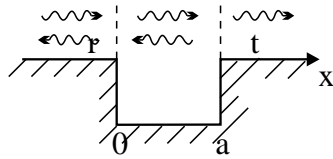
b) Streuung am Potentialtopf und Teilchen im Potentialtopf

$$V(x) = \begin{cases} -V & : x \in [0, a] \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases}$$



i) $E \geq 0$:

Von links und rechts einlaufende Wellen können reflektiert werden und rechts oder links weiterlaufen. Ansatz für von **links** einlaufende Welle:



$$\varphi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + r_k e^{-ikx} & : x < 0 \\ t_k e^{ikx} & : x > a \\ A e^{iKx} + B e^{-iKx} & : x \in [0, a] \end{cases}$$

$r_k \hat{=}$ Reflexionsamplitude , $t_k \hat{=}$ Transmissionsamplitude

Für k gilt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = E \varphi(x) \quad \text{mit} \quad x < 0 \quad \text{oder} \quad x > a$$

Daraus folgt für links einlaufende Wellen:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E \quad \text{mit} \quad k > 0$$

Für K gilt:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - V \right) \varphi(x) = E \varphi(x) \quad \text{mit} \quad x \in [0, a]$$

Daraus folgt:

$$\frac{\hbar^2 K^2}{2m} = E + V \quad \text{mit} \quad K > 0$$

Stetigkeit von φ an den Stellen $x = 0$ und $x = a$ bedingt:

$$1 + r_k = A + B \quad \text{und} \quad t_k e^{ika} = A e^{iKa} + B e^{-iKa}$$

Die Stetigkeit von φ' liefert:

$$ik(1 - r_k) = iK(A - B) \quad \text{und} \quad ikt_k e^{ika} = iK(A e^{iKa} - B e^{-iKa})$$

Mit der Hilfsgröße $\xi = \frac{k}{K} = \sqrt{\frac{E}{E+V}}$ folgt dann aus der Stetigkeit bei $x = 0$ durch Addition bzw. Subtraktion der entsprechenden Gleichungen:

$$\xi(1 - r_k) + 1 + r_k = 2A \quad , \quad -\xi(1 - r_k) + 1 + r_k = 2B$$

Unter Berücksichtigung der Termumformung

$$t_k e^{ika} = e^{iKa} \frac{1}{2} [1 + \xi + r_k(1 - \xi)] + e^{-iKa} \frac{1}{2} [1 - \xi + r_k(1 + \xi)]$$

folgt aus der Stetigkeit bei $x = a$ durch Subtraktion der obigen Gleichungen:

$$\begin{aligned} 0 &= e^{iKa} \left(\frac{1}{2} [1 + \xi + r_k(1 - \xi)] - \frac{1}{2\xi} [1 + \xi + r_k(1 - \xi)] \right) \\ &\quad + e^{-iKa} \left(\frac{1}{2} [1 - \xi + r_k(1 + \xi)] + \frac{1}{2\xi} [1 - \xi + r_k(1 + \xi)] \right) \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$r_k = \frac{i \left(\frac{1}{\xi} - \xi \right) \sin Ka}{2 \cos Ka - i \left(\frac{1}{\xi} + \xi \right) \sin Ka} \quad (2.66)$$

$$t_k e^{ika} = \frac{2}{2 \cos Ka - i \left(\frac{1}{\xi} + \xi \right) \sin Ka} \quad (2.67)$$

Für den Reflexions- und Transmissionskoeffizienten ergibt sich:

$$R_k = |r_k|^2 = \frac{\left(\frac{1}{\xi} - \xi\right)^2 \sin^2 Ka}{4 \cos^2 Ka + \left(\frac{1}{\xi} + \xi\right)^2 \sin^2 Ka} \quad (2.68)$$

$$T_k = |t_k|^2 = \frac{4}{4 \cos^2 Ka + \left(\frac{1}{\xi} + \xi\right)^2 \sin^2 Ka} \quad (2.69)$$

Offensichtlich ist die Summe

$$R_k + T_k = 1 \quad (2.70)$$

eine Erhaltungsgröße. Dies läßt sich ganz allgemein mit Hilfe der Konstanz der Wronski-Determinante beweisen (Übung).

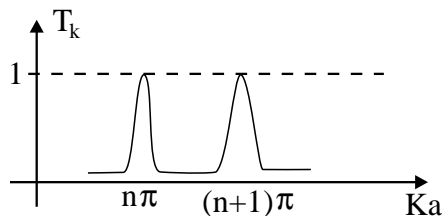
Klassisch ist natürlich immer $T_k = 1$. Schreiben wir (2.69) in der Form

$$T_k = \left[1 + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\xi} - \xi \right)^2 \sin^2 Ka \right]^{-1},$$

so sehen wir, daß in der QM der Transmissionkoeffizient $T_k = 1$ wird für $Ka = n\pi$, $n = 0, 1, 2, \dots$. In diesem Fall spricht man von **Resonanz**. Man hat dann **stehende Wellen** im Bereich des Potentialtopfes mit der Breite a (insgesamt passen $\frac{n}{2}$ Wellenlängen auf die Topfbreite).

Für einen sehr tiefen Topf ist bei festem E $\xi \ll 1$ und die Resonanzen führen zu sehr abrupten Änderungen in T_k :

$$T_k = \frac{1}{1 + \frac{1}{4\xi^2} \sin^2 Ka} = \begin{cases} 1 & , \quad Ka = n\pi \\ \frac{4\xi^2}{\sin^2 Ka \ll 1} & , \quad Ka \neq n\pi \end{cases}$$



Die zu $Ka = n\pi$ gehörigen Energien im Kontinuum heißen **virtuelle Energieniveaus**: $E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 - V$.

ii) $E < 0$:

Keine Lösung für $E + V < 0$. Dies folgt aus der Positivität der kinetischen Energie: $\langle \psi | \hat{p}^2 | \psi \rangle = \langle \hat{p} \psi | \hat{p} \psi \rangle \geq 0$. Hieraus folgt ganz allgemein, daß die Energie eines Systems nie kleiner ist als das Minimum von $V(\mathbf{r})$.

Ansatz:

$$\varphi(x) = \begin{cases} Ae^{iKx} + Be^{-iKx} & , \quad x \in [0, a], \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = E + V, K > 0 \\ Ce^{kx} & , \quad x < 0, \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = -E, k > 0 \\ De^{-kx} & , \quad x > a \end{cases}$$

Stetigkeit:

$$A + B = C \quad , \quad iK(A + B) = kC \quad \Rightarrow \quad A(iK - k) = B(iK + k)$$

$$Ae^{iKa} + Be^{-iKa} = De^{-ka}$$

$$iK(Ae^{iKa} + Be^{-iKa}) = -kDe^{-ka} \quad \Rightarrow \quad a(iK + k)e^{iKa} = B(iK - k)e^{-iKa}$$

Daraus folgt:

$$\frac{A}{B} = \frac{iK + k}{iK - k} = \frac{iK - k}{iK + k} e^{-2iKa} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{iK + k}{iK - k} \right)^2 = e^{-2iKa}$$

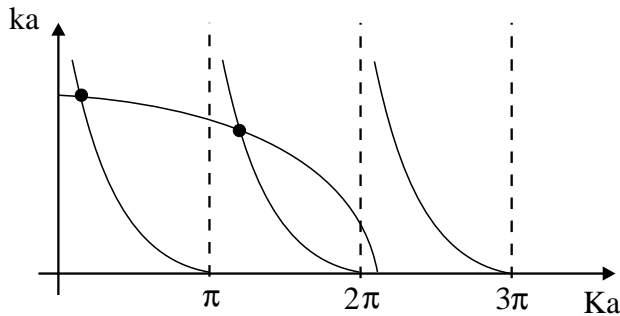
Oder:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{K}{k} = \cot \frac{Ka}{2} \\ \frac{K}{k} = -\tan \frac{Ka}{2} \end{array} \right\}$$

Dies bedeutet:

$$\frac{K}{k} = -\tan \left(\frac{Ka}{2} + \frac{n\pi}{2} \right)$$

(2.71)



$$\frac{\hbar^2 K^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = V = \text{const.} \quad \Rightarrow \quad (Ka)^2 + (ka)^2 = \frac{2m}{\hbar^2} a^2 V$$

Aus der graphischen Lösung folgt, daß $K = 0$, $k = 0$ keine Lösung ist. Klar, da wegen $A = -B$ und $(C = D = 0)$ dann $\varphi \equiv 0$ ist. Setzt man die beiden Lösungen (2.71) über die Koeffizienten in $\varphi(x)$ ein, so findet man daß $\frac{K}{k} = -\cot \frac{Ka}{2}$ geraden Eigenfunktionen $\varphi(x) = \varphi(-x)$ entspricht.

Parität:

Wenn wir den Potentialtopf symmetrisch bezüglich $x = 0$ legen, so gilt $V(x) = V(-x)$ und

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \varphi(x) = E\varphi(x)$$

geht bei $x \rightarrow -x$ über in

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \varphi(-x) = E\varphi(-x)$$

Daraus folgt, daß $\varphi(x)$ und $\varphi(-x)$ Lösungen derselben Schrödingergleichung und derselben Energie sind. Dann könne sich die Lösungen aber nur durch einen konstanten Faktor λ unterscheiden:

$$\varphi(-x) = \lambda\varphi(x)$$

Dies in Operatorform geschrieben, definiert den **Paritätsoperator** \hat{P} , der x in $-x$ überführt:

$$\hat{P}\varphi(x) = \lambda\varphi(-x)$$

Nochmalige Anwendung von \hat{P} liefert:

$$\hat{P}^2\varphi(x) \equiv \varphi(x) = \lambda\hat{P}\varphi(-x) = \lambda^2\varphi(x)$$

Daraus folgt, daß $\hat{P}^2 = 1$ und \hat{P} die Eigenwerte $\lambda = \pm 1$ hat. Die Eigenfunktionen eines symmetrischen Potentials sind also entweder von **gerader Parität** oder von **ungerader Parität**. Wenn allerdings zu einem gegebenen Eigenwert E mehr als eine linear unabhängige Lösung existiert, so braucht keine ausgezeichnete Parität vorzuliegen.

2.8 Der eindimensionale harmonische Oszillator

Dies ist ein wichtiges Beispiel für die **algebraische** Lösungsmethode. Dabei wird im wesentlichen die kanonische Vertauschungsrelation (2.58) benutzt. Aus der klassischen Hamiltonfunktion erhält man durch Ersetzung der Variablen p und x durch Operatoren den Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2\hat{x}^2 \quad (2.72)$$

Gesucht sind E und $\varphi(x)$ der zeitfreien Schrödingergleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\varphi''(x) + \frac{m}{2}\omega^2x^2\varphi(x) = E\varphi(x) \quad (2.73)$$

Wir dividieren durch $\hbar\omega$ (Übergang auf dimensionslose Größen):

$$\frac{1}{2} \left(\frac{m\omega}{\hbar}x^2 - \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d^2}{dx^2} \right) \varphi(x) = \frac{E}{\hbar\omega} \varphi(x)$$

und definieren eine Wellenzahl

$$\boxed{k_0 = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}} \quad (2.74)$$

Dann legt

$$\frac{1}{2} \left(k_0^2 x^2 - \frac{1}{k_0^2} \frac{d^2}{dx^2} \right) = \frac{1}{2} \left(k_0^2 x^2 - \frac{i^2}{\hbar^2 k_0^2} \hat{p}^2 \right)$$

die Einführung neuer **zueinander adjungierter**, dimensionloser Operatoren nahe:

$$\boxed{b = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(k_0 \hat{x} + \frac{i\hat{p}}{\hbar k_0} \right) \quad , \quad b^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(k_0 \hat{x} - \frac{i\hat{p}}{\hbar k_0} \right)} \quad (2.75)$$

Wirkung von b, b^+ auf $\varphi(x)$:

$$b^+ b \varphi = \frac{1}{2} \left(k_0 \hat{x} - \frac{1}{k_0} \frac{d}{dx} \right) \left(k_0 \hat{x} \varphi + \frac{1}{k_0} \varphi' \right) = \frac{1}{2} \left(k_0^2 x^2 - \frac{1}{k_0^2} \frac{d^2}{dx^2} \right) \varphi - \frac{1}{2} \varphi$$

$$bb^+\varphi = \frac{1}{2} \left(k_0 \hat{x} + \frac{1}{k_0} \frac{d}{dx} \right) \left(k_0 \hat{x} \varphi - \frac{1}{k_0} \varphi' \right) = \frac{1}{2} \left(k_0^2 x^2 - \frac{1}{k_0^2} \frac{d^2}{dx^2} \right) \varphi + \frac{1}{2} \varphi$$

Somit gilt:

$$(bb^+ - b^+b)\varphi = \varphi$$

Daraus folgt:

$$bb^+ - b^+b = [b, b^+] = 1$$

(2.76)

(2.76) entspricht dem Kommutator $[\hat{p}, \hat{x}] = \frac{\hbar}{i}$, denn

$$\begin{aligned} [b, b^+] &= \frac{1}{2} \left\{ k_0^2 \hat{x} \hat{x} + \frac{i}{\hbar} \hat{p} \hat{x} - \frac{i}{\hbar} \hat{x} \hat{p} + \frac{1}{\hbar^2 k_0^2} \hat{p} \hat{p} - k_0^2 \hat{x} \hat{x} + \frac{i}{\hbar} \hat{p} \hat{x} - \frac{i}{\hbar} \hat{x} \hat{p} - \frac{1}{\hbar^2 k_0^2} \hat{p} \hat{p} \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ k_0^2 [\hat{x}, \hat{x}] + \frac{1}{\hbar^2 k_0^2} [\hat{p}, \hat{p}] + \frac{i}{\hbar} [\hat{p}, \hat{x}] + \frac{i}{\hbar} [\hat{p}, \hat{x}] \right\} \\ &= \frac{i}{\hbar} [\hat{p}, \hat{x}] = 1 \end{aligned}$$

Aus der Eigenschaft $b^+b\varphi = \left(\frac{\hat{H}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \varphi$ folgt:

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

(2.77)

und die Lösung des Eigenwertproblems $\hat{H}\varphi = E\varphi$ ist äquivalent zu

$$b^+b\varphi = \lambda\varphi \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \quad (2.78)$$

Angenommen wir hätten eine Lösung. Dann folgt:

1. $\langle \varphi | b^+b | \varphi \rangle = \langle b\varphi | b\varphi \rangle \geq 0 \rightarrow \lambda \geq 0$
- 2.

$$b(b^+b\varphi) = \begin{cases} \lambda b\varphi \\ (bb^+)b\varphi = (b^+b + 1)b\varphi \end{cases}$$

$\rightarrow b^+b(b\varphi) = (\lambda - 1)b\varphi \rightarrow b\varphi \neq 0$ entspricht einem Eigenzustand mit Eigenwert $\lambda - 1$.

3. Durch Induktion folgt:

$$b^+b(b^n\varphi) = (\lambda - n)(b^n\varphi)$$

Damit ist $b^n\varphi = 0$ spätestens für $n > \lambda$.

4. n_0 sei die größte natürliche Zahl mit $b^{n_0}\varphi \equiv \varphi_0 \neq 0$ und $b\varphi_0 = 0$. Folglich $b^+b\varphi_0 = (\lambda - n_0)\varphi_0 = 0 \rightarrow \lambda = n_0$. λ **muß also eine ganze Zahl** sein.

5. Analog zu 2) zeigt man:

$$\begin{aligned} b^+b(b^+\varphi) &= b^+(bb^+\varphi) = b^+(b^+b + 1)\varphi = (\lambda + 1)b^+\varphi \\ &\rightarrow b^+b((b^+)^n\varphi) = (\lambda + n)(b^+)^n\varphi \end{aligned}$$

Für $\varphi = \varphi_0$ folgt:

$$b^+b((b^+)^n\varphi_0) = n(b^+)^n\varphi_0 \equiv n\varphi_n \quad (2.79)$$

6. Normierung:

$$\varphi_n = c_n b^{+n} \varphi_0 \quad , \quad \varphi_{n+1} = \frac{c_{n+1}}{c_n} b^+ \varphi_n$$

Sei φ_{n+1} normiert:

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \varphi_{n+1} | \varphi_{n+1} \rangle \\ &= \left(\frac{c_{n+1}}{c_n} \right)^2 \langle b^+ \varphi_n | b^+ \varphi_n \rangle \\ &= \left(\frac{c_{n+1}}{c_n} \right)^2 \langle \varphi_n | \underbrace{bb^+}_{b^+b+1} \varphi_n \rangle = \left(\frac{c_{n+1}}{c_n} \right)^2 (n+1) \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\frac{c_{n+1}}{c_n} = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \quad , \quad \varphi_{n+1} = \frac{1}{\sqrt{n+1}} b^+ \varphi_n$$

und

$$\varphi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} b^{+n} \varphi_0$$

(2.80)

7. φ_0 bezeichnet man auch als **Vakuum** mit der Eigenschaft $b\varphi_0 = 0$. Zu dem Vakuum φ_0 gibt es die Serie von Eigenzuständen (2.80). Das **Spektrum** des harmonischen Oszillators ist nach (2.78):

$$H\varphi_n = E_n\varphi_n \quad \text{mit} \quad E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.81)$$

8. Der Grundzustand berechnet sich aus $b\varphi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(k_0 x + \frac{1}{k_0} \frac{d}{dx} \right) \varphi_0 = 0$ oder $\varphi'_0 = -k_0^2 x \varphi_0$ mit der Lösung $\varphi_0 = c_0 e^{-\frac{k_0^2 x^2}{2}}$. Die Normierung liefert:

$$c_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-k_0^2 x^2} = c_0^2 \frac{\sqrt{\pi}}{k_0} = 1 \quad \rightarrow \quad c_0 = \sqrt{\frac{k_0}{\sqrt{\pi}}}$$

Daraus folgt:

$$\varphi_0(x) = \sqrt{\frac{k_0}{\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{k_0^2}{2} x^2}, \quad k_0 = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \quad (2.82)$$

Die $\{\varphi_n\}$ bilden ein vollständig orthonormiertes System mit

$$\langle \varphi_n | \varphi_{n'} \rangle = \delta_{nn'} \quad (2.83)$$

Mittels (2.75) gelangt man zu einer expliziten Darstellung der φ_n :

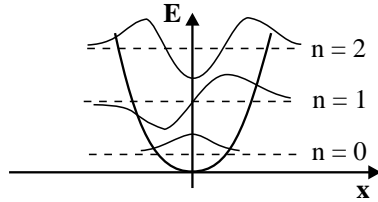
$$b^+ \varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(k_0 x - \frac{1}{k_0} \frac{d}{dx} \right) \varphi = -\frac{1}{k_0 \sqrt{2}} e^{\frac{k_0^2}{2} x^2} \frac{d}{dx} \left(e^{-\frac{k_0^2}{2} x^2} \varphi \right)$$

Aus dieser Identität folgt:

$$(b^+)^n \varphi = \frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n}} e^{\frac{k_0^2}{2} x^2} \left(\frac{d}{k_0 dx} \right)^n \left(e^{-\frac{k_0^2}{2} x^2} \varphi \right)$$

Setzen wir speziell $\varphi = \varphi_0$ ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \varphi_n(x) &= (-1)^n \sqrt{\frac{k_0}{2^n n! \sqrt{\pi}}} e^{\frac{k_0^2}{2} x^2} \left(\frac{1}{k_0} \frac{d}{dx} \right)^n e^{-\frac{k_0^2}{2} x^2} \\ &= \sqrt{\frac{k_0}{2^n n! \sqrt{\pi}}} H_n(k_0 x) e^{-\frac{k_0^2}{2} x^2}, \\ H_n(y) &= (-1)^n e^{y^2} \left(\frac{d}{dy} \right)^n e^{-y^2} \equiv \text{Hermite - Polynom} \end{aligned} \quad (2.84)$$



Auch hier haben die Lösungen wegen der Symmetrie des Potentials gerade oder ungerade Parität. Im Unterschied zur klassischen Mechanik sind die Energien diskret und äquidistant. Es gibt Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $|\varphi_n|^2$ jenseits der Potentialbarriere (wie beim Potentialtopf).

2.9 Die Impulsdarstellung

Fouriertransformierte:

Für alle $\varphi(\mathbf{r}) \in \mathcal{L}_2$ betrachten wir die folgende Abbildung durch einen linearen, beschränkten Operator \hat{U} :

$$\hat{U}: \varphi(\mathbf{r}) \rightarrow \varphi(\mathbf{k}) \quad \text{mit} \quad \varphi(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3r \varphi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (2.85)$$

Achtung:

Wir benutzen hier denselben Buchstaben φ , sowohl für die ursprüngliche Funktion $\varphi(\mathbf{r})$ als auch für die Fouriertransformierte.

Wegen $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \in \mathcal{L}_1$ muß man sich zunächst auf $\varphi(\mathbf{r}) \in \mathcal{L}_1 \cap \mathcal{L}_2$ beschränken. Für diese $\varphi(\mathbf{r})$ läßt sich zeigen:

$$\varphi(\mathbf{k}) \in \mathcal{L}_2 \quad \text{und} \quad \int d^3k |\varphi(\mathbf{k})|^2 = \int d^3r |\varphi(\mathbf{r})|^2 \quad (2.86)$$

Man kann nun die Abbildung auf den ganzen \mathcal{L}_∞ fortsetzen (ohne Beweis).

Normerhaltung:

Aus (2.86) folgt:

$$\langle \hat{U}\varphi | \hat{U}\varphi \rangle = \langle \varphi | \hat{U}^\dagger \hat{U} \varphi \rangle = \langle \varphi | \varphi \rangle \quad \Rightarrow \quad \hat{U}^\dagger \hat{U} = 1 \quad , \quad \hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1} \quad (2.87)$$

Unitärer Operator:

Die Eigenschaft (2.87) heißt unitär. \hat{U}^\dagger beschreibt offensichtlich die Umkehrung der Fouriertransformation:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_1 | \hat{U} \varphi_2 \rangle &= \int d^3k \varphi_1^*(\mathbf{k}) \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3r \varphi_2(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \\ &= \int d^3r \left(\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k \varphi_1(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right)^* \varphi_2(\mathbf{r}) \\ &= \langle \hat{U}^\dagger \varphi_1 | \varphi_2 \rangle \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\hat{U}^+ \varphi_1 = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k \varphi_1(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \varphi_1(\mathbf{r}) \quad (2.88)$$

Explizite Ausführung der Fouriertransformation geschieht mit Hilfe der folgenden Darstellung der δ -Funktion:

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad , \quad \int d^3r \delta(\mathbf{r}) = 1 \quad (2.89)$$

Damit läßt sich die inverse Operation (2.88) leicht nachrechnen

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k \varphi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3r' \varphi(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} \\ &= \int d^3r' \varphi(\mathbf{r}') \underbrace{\frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}_{\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} = \varphi(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Auch die Normerhaltung folgt sofort (Übungen).

Ebenso wie $|\varphi(\mathbf{r})|^2$ wird man $|\varphi(\mathbf{k})|^2$ als Wahrscheinlichkeitsverteilung interpretieren. $|\varphi(\mathbf{k})|^2 d^3k$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen eine Wellenzahl im Element d^3k um \mathbf{k} hat. Dies läßt sich plausibel machen:

$$\begin{aligned} \langle \hat{p}_x^n \rangle_\varphi &= \int dx \varphi^*(x) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^n \varphi(x) = \int dx \varphi^*(x) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^n \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk \varphi(k) e^{ikx} \\ &= \int dx \varphi^*(x) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk (\hbar k)^n \varphi(k) e^{ikx} \\ &= \int dk (\hbar k)^n |\varphi(k)|^2 \end{aligned} \quad (2.90)$$

Die **Impulsverteilung** ist gebräuchlicher als die **Wellenzahlverteilung**:

$$|\varphi(\mathbf{k})|^2 d^3k = |\varphi(\mathbf{p})|^2 d^3p \quad \Rightarrow \quad |\varphi(\mathbf{p})|^2 = \frac{1}{\hbar^3} |\varphi(\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar})|^2$$

Damit folgt für die **Wellenfunktion in der Impulsdarstellung**:

$$\varphi(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3r \varphi(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}\mathbf{r}} \quad (2.91)$$

Impulsoperator in der Impulsdarstellung:

Wegen (2.90) wirkt der Impulsoperator $\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i}\nabla$ unter dem Integral einfach als Faktor $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ auf die Wellenfunktion.

Ortsdarstellung in der Impulsdarstellung:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{x} \rangle_\varphi &= \int dx \varphi^*(x) \hat{x} \varphi(x) = \int dx \varphi^*(x) \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp x \varphi(p) e^{\frac{i}{\hbar} p x} \\
&= \int dx \varphi^*(x) \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp x \varphi(p) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} e^{\frac{i}{\hbar} p x} \\
&= \int dx \varphi^*(x) \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp e^{\frac{i}{\hbar} p x} \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \right) \varphi(p) \\
&= \int dp \varphi^*(p) \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \right) \varphi(p)
\end{aligned} \tag{2.92}$$

Somit ist der Ortsoperator in der Impulsdarstellung durch $-\frac{\hbar}{i}\nabla_{\mathbf{p}}$ gegeben.

Kanonischer Kommutator in der Impulsdarstellung:

$$\left[p, -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \right] \varphi(p) = -\frac{\hbar}{i} \left(p \frac{\partial}{\partial p} \varphi(p) - \frac{\partial}{\partial p} (p \varphi(p)) \right) = \frac{\hbar}{i} \varphi(p)$$

Daraus folgt:

$$\left[p_\alpha, -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p_\beta} \right] = [\hat{p}_\alpha, \hat{x}_\beta] = \frac{\hbar}{i} \delta_{\alpha\beta} \quad \alpha, \beta = x, y, z \tag{2.93}$$

Klar, denn die Kommutatoreigenschaft sollte darstellungsfrei sein.

Die Schrödingergleichung in Impulsdarstellung gewinnt man entweder durch die formale Ersetzung:

$$\hat{H}(\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{r}}) \rightarrow \hat{H}(\mathbf{p}, -\frac{\hbar}{i}\nabla_{\mathbf{p}})$$

oder durch Ausrechnen wie zuvor:

$$\int d^3p \hat{H} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{r}}, \mathbf{r} \right) \psi(\mathbf{p}, t) e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{r}} = \int d^3p \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi(\mathbf{p}, t) e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{r}}$$

Es folgt:

$$\begin{aligned} \widehat{H} \left(\mathbf{p}, -\frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{p}} \right) \psi(\mathbf{p}, t) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{p}, t), \\ \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V \left(-\frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{p}} \right) \right] \psi(\mathbf{p}, t) &= i\hbar \dot{\psi}(\mathbf{p}, t) \end{aligned} \quad (2.94)$$

Allerdings ist (2.94) nur dann sinnvoll, wenn $V(\mathbf{r})$ ein Polynom ist. Als Beispiel betrachten wir den eindimensionalen harmonischen Oszillator:

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{p}^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 x^2 \rightarrow \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 = \frac{p^2}{2m} - \frac{\hbar^2 m \omega^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial p^2} \quad (2.95)$$

Für beliebige Potentiale benutzt man das **Faltungstheorem**, d. h. man betrachtet die Fouriertransformierte von $V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}, t)$:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3r V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3r V(\mathbf{r}) \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3p' \psi(\mathbf{p}', t) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{r}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')} \\ &= \int d^3p' V(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \psi(\mathbf{p}', t) \end{aligned}$$

mit

$$V(\mathbf{p}-\mathbf{p}') = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3r V(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{r}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')}$$

Man erhält an Stelle von (2.94) jetzt eine **Integrodifferentialgleichung**:

$$\begin{aligned} \frac{p^2}{2m} \psi(\mathbf{p}, t) + \int d^3p' V(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \psi(\mathbf{p}', t) &= i\hbar \dot{\psi}(\mathbf{p}, t), \\ V(\mathbf{p}-\mathbf{p}') &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r V(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{r}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')} \end{aligned} \quad (2.96)$$

Eigenfunktionen zum Impulsoperator $\widehat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{r}}$:

$$\widehat{\mathbf{p}} \varphi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) = \mathbf{p} \varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad \varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{r}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \quad (2.97)$$

\mathbf{p} ist der Quantenzahlindex.

Spektrum: kontinuierliche Eigenfunktionen sind nicht normierbar. Betrachtet man das Skalarprodukt:

$$\langle \varphi_{\mathbf{p}} | \varphi_{\mathbf{p}'} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3r e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{r}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')} = \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \quad (2.98)$$

Saloppe Schreibweise: Auf δ -Funktionen normieren. Tatsächlich ist (2.98) eine Orthogonalitätsrelation für kontinuierliche Spektren. Die Fouriertransformation liefert die **Eigenfunktionen** (des Impulsoperators) in der **Impulsdarstellung**:

$$\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{p}') = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3r \varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}' \mathbf{r}} = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \quad (2.99)$$

2.10 Nachtrag zum Oszillator

Grundzustandswellenfunktion:

$$\varphi_0(x) = \sqrt{\frac{k_0}{\sqrt{\pi}}} \exp\left(-\frac{k_0^2}{2} x^2\right) \quad , \quad k_0 = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

Das Energiespektrum ist **äquidistant** (im Unterschied zum Potentialtopf).

Bemerkenswert:

Die **endliche Grundzustandsenergie**, die man auch als **Nullpunktsenergie** bezeichnet. Ursache: Unschärfe zwischen Ort und Impuls. Im Festkörper (bei $T = 0$) entsprechen dieser Nullpunktsenergie die Nullpunktsschwingungen der Atome, die **nicht diskret** beobachtbar sind.

Was passiert eigentlich bei **2 Teilchen** in 2 **gekoppelten** Oszillatorpotentialen?

Klassisch: 2 charakteristische Normalschwingungen

Quantenmechanisch:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{m}{2} \omega^2 x_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{m}{2} \omega^2 x_2^2 + V(x_1, x_2) \quad (2.100)$$

Die Wellenfunktion soll normierbar sein

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 dx_2 |\psi(x_1, x_2, t)|^2 = 1 \quad (2.101)$$

$|\psi(x_1, x_2, t)|^2 dx_1 dx_2$ entspricht der Wahrscheinlichkeit dafür, daß zur Zeit t Teilchen 1 im Intervall dx_1 und Teilchen 2 in Intervall dx_2 zu finden ist.

Dies wirft sofort die Frage nach der **Unterscheidbarkeit** quantenmechanischer Teilchen auf. Nehmen wir **Unterscheidbarkeit** an, so findet man als Lösung eine Wellenfunktion, die in ihrer zeitlichen Entwicklung analoges zu den klassischen Normal-schwingungen aufweist.

Bei **identischen Teilchen**, z. B. 2 Fermionen (etwa Elektronen) oder 2 Bosonen (etwa He-Atome) ist die Lösung komplizierter, da die **Form** der Wellenfunktion von der Statistik der Teilchen abhängt.

Die Lösung des stationären Problems für 2 unterscheidbare Teilchen liefert mit:

$$\begin{array}{l} \hat{\mathbf{R}} = \frac{1}{2}(\hat{x}_1 + \hat{x}_2) , \\ \hat{\mathbf{r}} = \hat{x}_2 - \hat{x}_1 \end{array} \quad (2.102)$$

das Energiespektrum:

$$E = \hbar\omega_R \left(N + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_r \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad , \quad n, N = 0, 1, 2, \dots \infty \quad (2.103)$$

der durch Einführung von (2.95) \hat{H} sich wie die Hamiltonfunktion der klassischen Mechanik separieren läßt.

Im Falle **ununterscheidbarer** Teilchen gilt:

$$\begin{array}{l} \psi(x_1, x_2, t) = \psi(x_2, x_1, t) \quad (\text{Bosonen}) \\ \psi(x_1, x_2, t) = -\psi(x_2, x_1, t) \quad (\text{Fermionen}) \end{array} \quad (2.104)$$

Für Fermionen heißt das:

$$\psi(x_1 = x, x_2 = x, t) = 0 \quad (2.105)$$

und heißt **Pauli-Prinzip**.

Das Energiespektrum ist das gleiche wie (2.103) mit der Einschränkung:

$$E = \hbar\omega_R \left(N + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_r \left(n + \frac{1}{2}\right) \begin{cases} n \text{ gerade für Bosonen} \\ n \text{ ungerade für Fermionen} \end{cases} \quad (2.106)$$

Zweite Quantisierung

(2.106) beschreibt den harmonischen Oszillator in der 2. Quantisierung (auf den allgemeinen Formalismus können wir hier aus Zeitgründen nicht eingehen). Grob vereinfacht kann man sagen, daß in der 2. Quantisierung der Teilchenaspekt betont wird, in der 1. Quantisierung hingegen der Wellenaspekt.

Oszillator:

Wir können den quantenmechanischen Oszillator (2.106) mit $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ als eine Menge von n (Quasi-) Teilchen der Energie $\hbar\omega$ betrachten. Die Änderung der Besetzungszahl n läßt sich als Hinzufügen (oder Wegnehmen) eines Teilchens zu (oder aus) dem n -ten Energieniveau interpretieren. Diese Änderung der Besetzungszahl findet bei Wechselwirkung von Materie und Strahlungsfeld statt.

Quantisiert man das elektromagnetische Feld (genauer: das Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{r})$), so folgt ebenfalls (2.106).

Es gibt eine ganze Liste von Feldern, die sich quantisieren lassen. Hier nur eine Auswahl von Feldern und (Quasi-)Teilchen:

Elektromagnetisches Feld:	$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), \omega = ck;$ $E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$ ist die Photonenenergie
Schallschwingungen:	$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), \omega = c_s k;$ $E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$ ist die Phononenenergie
Spinwellen: (Magnetisierungswellen in einem Ferromagneten)	$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), \omega = Dk^2;$ $E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$ ist die Magnonenenergie
Dichtewellen in einem Elektronengas:	$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), \omega = \omega_p + \tilde{D}k^2;$ $E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$ ist die Plasmonenenergie

Kapitel 3

Allgemeiner (formaler) Aufbau der Quantenmechanik

3.1 Zustände, Observable und Dirac-Schreibweise

Bisher haben wir die QM in der Orts- und Impulsdarstellung formuliert. Gesucht ist eine **darstellungsfreie** Formulierung, woraus die Orts- und Impulsdarstellung als wichtige Spezialfälle folgen.

Zustände für Teilchen oder ein System von Teilchen werden durch Elemente des Hilbertraums \mathcal{H} beschrieben und heißen Zustandsvektoren. Wir bezeichnen die Zustandsvektoren jetzt durch Symbole wie

$$|\psi\rangle, |\varphi\rangle, \dots \quad \mathbf{KET\text{-}Vektoren} \quad (3.1)$$

Dies sind abstrakte Zustände. Zur Einführung der Dirac-Schreibweise ordnen wir jedem KET eindeutig einen dualen Vektor (und somit dem Hilbertraum einen dualen Raum) zu:

$$\langle\psi|, \langle\varphi|, \dots \quad \mathbf{BRA\text{-}Vektoren} \quad (3.2)$$

Formale Schreibweise:

$$|\psi\rangle \rightarrow \langle\psi| = (|\psi\rangle)^+ \quad (3.3)$$

Beispiel:

$$|\psi\rangle : \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}, \quad (|\psi\rangle)^+ : \left(a_1^* \quad \dots \quad a_n^* \right)$$

Weil der duale Raum dem Raum der auf \mathcal{H} linear beschränkten Funktionale entspricht, gewinnt $\langle\psi|$ eine eigene Bedeutung. Skalarprodukt wie früher $\langle\psi|\varphi\rangle\hat{=}\langle BRA|KET\rangle\hat{=}\text{bra(c)ket}$ (Klammer). Dies verdeutlicht die Herkunft der Bezeichnung.

Observable sind Meßgrößen. Ihnen werden in der QM lineare hermitesche Operatoren zugeordnet. Die Bilinearform eines solchen Operators \hat{A}

$$\langle\psi|\hat{A}\varphi\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\varphi\rangle = \langle BRA|\hat{A}|KET\rangle \quad (3.4)$$

ist eine Zahl und heißt **Matrixelement** von \hat{A} . Wie zuvor ist der adjungierte Operator definiert durch

$$\langle\psi|\hat{A}\varphi\rangle = \langle\hat{A}^+\psi|\varphi\rangle \quad , \quad \langle\hat{A}^+\psi|\varphi\rangle^* = \langle\varphi|\hat{A}^+\psi\rangle$$

Daraus folgt:

$$\langle\psi|\hat{A}|\varphi\rangle^* = \langle\varphi|\hat{A}^+|\psi\rangle \quad (3.5)$$

Gleichbedeutend hiermit ist die Definition des adjungierten Operators als Zuordnung im dualen Raum:

$$\hat{A}|u\rangle = |v\rangle, \quad \text{formal:} \quad (\hat{A}|u\rangle)^+ = \langle u|\hat{A}^+ = \langle v|$$

$\hat{A}^+ = \hat{A}$ heißt hermitesch oder selbstadjungiert.

Dirac-Schreibweise:

Wir betrachten Operatoren der Form $\hat{A} = |u\rangle\langle v|$. Dies ist das neue an der abstrakten Darstellung. \hat{A} ist linear:

$$\hat{A}|\varphi\rangle = |u\rangle\langle v|\varphi\rangle = (\langle v|\varphi\rangle) \cdot |u\rangle$$

\hat{A} ordnet somit $|\varphi\rangle$ den Zustand $|u\rangle$ mit einer komplexen Zahl $\langle v|\varphi\rangle$ zu.

Projektionsoperatoren:

$$P_u = |u\rangle\langle u| \quad , \quad \langle u|u\rangle = 1 \quad (3.6)$$

P_u projiziert jeden beliebigen Zustand auf $|u\rangle$:

$$P_u|\varphi\rangle = |u\rangle\langle u|\varphi\rangle = \langle u|\varphi\rangle|u\rangle$$

$\langle u|\varphi\rangle$ ist dabei die Komponente von $|\varphi\rangle$ in Richtung des Einheitsvektors $|u\rangle$. P_u ist hermitesch; außerdem gilt:

$$(|u\rangle\langle u|)^2 = |u\rangle\langle u|u\rangle\langle u| = |u\rangle\langle u| \quad \rightarrow \quad P_u^2 = P_u \quad (3.7)$$

Mit Hilfe solcher Projektoren lassen sich viele Aussagen elegant formulieren:

Vollständigkeit eines orthonormierten Systems $\{|u_n\rangle, \langle u_n|u_m\rangle = \delta_{nm}\}$:

$$\sum_n |u_n\rangle\langle u_n| = \mathbf{1} \quad (3.8)$$

Dies ist die übliche Bedeutung der Vollständigkeit, da jeder Zustand $|\varphi\rangle$ nach einer solchen **Basis** entwickelt werden kann:

$$|\varphi\rangle = \mathbf{1}|\varphi\rangle = \sum_n |u_n\rangle \underbrace{\langle u_n|\varphi\rangle}_{\varphi_n} = \sum_n \varphi_n |u_n\rangle \quad (3.9)$$

Es gilt weiter:

$$\begin{aligned} \langle\varphi|\varphi\rangle &= \langle\varphi|\mathbf{1}|\varphi\rangle = \sum_n \langle\varphi|u_n\rangle\langle u_n|\varphi\rangle \\ &= \sum_n \langle u_n|\varphi\rangle^* \langle u_n|\varphi\rangle \\ &= \sum_n |\langle u_n|\varphi\rangle|^2 = \sum_n |\varphi_n|^2 \end{aligned} \quad (3.10)$$

Man sagt auch, daß man $|\varphi\rangle$ in dieser Basis $\{|u_n\rangle\}$ dargestellt hat. Die komplexen Zahlen $\varphi_n = \langle u_n|\varphi\rangle$ sind die Komponenten und heißen **Darsteller** von $|\varphi\rangle$ in der $\{|u_n\rangle\}$ -Basis.

Darstellung von linearen Operatoren:

Auch jeden linearen Operator kann man entsprechend darstellen

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \mathbf{1}\hat{A}\mathbf{1} = \sum_{n,m} |u_n\rangle \underbrace{\langle u_n|\hat{A}|u_m\rangle}_{A_{nm}} \langle u_m| \\ &= \sum_{n,m} |u_n\rangle A_{nm} \langle u_m| \end{aligned} \quad (3.11)$$

Die A_{nm} bilden eine Matrix mit komplexen Elementen. Die Matrix heißt Darsteller des Operators \hat{A} in der $\{|u_n\rangle\}$ -Basis. Für die Matrixelemente gilt:

$$A_{nm}^* = \langle u_n|\hat{A}|u_m\rangle^* = \langle u_m|\hat{A}^+|u_n\rangle = A_{mn}^+$$

Dem Produkt von zwei Operatoren entspricht ein Matrixprodukt:

$$\begin{aligned}
 \hat{C} = \hat{A}\hat{B} &= \mathbf{1}\hat{A}\mathbf{1}\hat{B}\mathbf{1} \\
 &= \sum_{n,m,l} |u_n\rangle \langle u_n| \hat{A} |u_m\rangle \langle u_m| \hat{B} |u_l\rangle \langle u_l| \\
 &= \sum_{n,m,l} |u_n\rangle \underbrace{A_{nm}B_{ml}}_{C_{nl}} \langle u_l| \\
 &= \sum_{n,l} |u_n\rangle C_{nl} \langle u_l|
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Beispiel:

Die Eigenfunktionen $\varphi_n(x)$ des harmonischen Oszillators, siehe (2.84), bilden eine Basis. In dieser können die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, b^+ und b , durch Matrizen dargestellt werden:

Aus der Eigenschaft 6. auf Seite 50 folgt:

$$\varphi_{n+1} = \frac{c_{n+1}}{c_n} b^+ \varphi_n = \frac{1}{\sqrt{n+1}} b^+ \varphi_n \quad \rightarrow \quad b^+ \varphi_n = \sqrt{n+1} \varphi_{n+1},$$

Darauf wenden wir b an:

$$\begin{aligned}
 bb^+ \varphi_{n-1} = \sqrt{n} b \varphi_n &\quad \rightarrow \quad b \varphi_n = \frac{1}{\sqrt{n}} (b^+ b + 1) \varphi_{n-1} = \frac{n-1+1}{\sqrt{n}} \varphi_{n-1} = \sqrt{n} \varphi_{n-1} \\
 b^+ b \varphi_n &= n \varphi_n
 \end{aligned}$$

Die resultierende Matrixdarstellung sieht dann so aus:

$$\begin{aligned}
 b_{nm}^+ &= \langle \varphi_n | b^+ | \varphi_m \rangle = \sqrt{m+1} \cdot \delta_{n,m+1} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{c} \xrightarrow{m} \\ \begin{array}{cccc} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ \downarrow n & 0 & 0 & \sqrt{3} \end{array} \end{array} \\
 b_{nm} &= \langle \varphi_n | b | \varphi_m \rangle = \sqrt{m} \cdot \delta_{n,m-1} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{c} \xrightarrow{m} \\ \begin{array}{cccc} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ \downarrow n & 0 & 0 & 0 \end{array} \end{array} \\
 (b^+ b)_{nm} &= \langle \varphi_n | b^+ b | \varphi_m \rangle = m \cdot \delta_{nm} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{c} \xrightarrow{m} \\ \begin{array}{cccc} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ \downarrow n & 0 & 0 & 0 \end{array} \end{array}
 \end{aligned}$$

Wegen $bb^+ = 1 + b^+b$ folgt noch:

$$(bb^+)_{nm} = \langle \varphi_n | bb^+ | \varphi_m \rangle = (m+1) \cdot \delta_{nm} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{c} \xrightarrow{m} \\ \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 \end{array} \\ \downarrow n \end{array}$$

Den Übergang von der Orts- in die Impulsdarstellung haben wir explizit mit Hilfe der δ -Funktion ausgeführt. Es werde bereits darauf hingewiesen, daß dieser Darstellungswechsel mit Hilfe eines unitären Operators formulierbar ist. Wir wollen jetzt die Rechenregeln für einen Darstellungswechsel in der Dirac-Schreibweise kennenlernen:

Darstellungswechsel:

$\{|u_n\rangle\}, \{|v_n\rangle\}$ seien zwei Basissysteme (Basissysteme sollen von jetzt ab per definitionem orthonormiert sein). Der Übergang von $\{|v_n\rangle\}$ nach $\{|u_n\rangle\}$:

$$|u_n\rangle = \mathbf{1}|u_n\rangle = \sum_m |v_m\rangle \underbrace{\langle v_m | u_n \rangle}_{U_{mn}} = \sum_m U_{mn} |v_m\rangle \quad (3.13)$$

ist durch die Matrix $U_{mn} = \langle v_m | u_n \rangle$ gegeben. U_{mn} ist der von **beiden** Basen abhängige Darsteller eines unitären Operators \hat{U} , denn:

$$\hat{U}|v_n\rangle = |u_n\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle v_m | \hat{U} | v_n \rangle = \langle v_m | u_n \rangle = U_{mn}$$

Die Unitarität von \hat{U} folgt aus:

$$\hat{U} = \sum_n |u_n\rangle \langle v_n| \quad , \quad \hat{U}^+ = \sum_n |v_n\rangle \langle u_n| \quad (3.14)$$

Daraus folgt:

$$\hat{U}\hat{U}^+ = \sum_{m,n} |u_n\rangle \underbrace{\langle v_n | v_m \rangle}_{\delta_{nm}} \langle u_m| = \sum_n |u_n\rangle \langle u_n| = \mathbf{1}$$

Haben wir speziell $|\varphi\rangle$ nach $\{|u_n\rangle\}$ und $\{|v_n\rangle\}$ entwickelt, so vermittelt U_{mn} wie in (3.13) den Darstellungswechsel

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle &= \sum_n |u_n\rangle \underbrace{\langle u_n | \varphi \rangle}_{\varphi_n^u} = \sum_n \varphi_n^u |u_n\rangle, \\ |\varphi\rangle &= \sum_n |v_n\rangle \underbrace{\langle v_n | \varphi \rangle}_{\varphi_n^v} = \sum_n \varphi_n^v |v_n\rangle \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}\varphi_n^v &= \langle v_n | \varphi \rangle = \sum_m \langle v_n | u_m \rangle \langle u_m | \varphi \rangle = \sum_m U_{nm} \varphi_m^u \\ \varphi_n^u &= \langle u_n | \varphi \rangle = \sum_m \langle u_n | v_m \rangle \langle v_m | \varphi \rangle = \sum_m U_{mn}^* \varphi_m^v\end{aligned}\quad (3.15)$$

Darstellungswechsel für Operatoren:

$$\begin{aligned}A_{mn}^v &= \langle v_m | \hat{A} | v_n \rangle \\ &= \sum_{l,k} \langle v_m | u_l \rangle \langle u_l | \hat{A} | u_k \rangle \langle u_k | v_n \rangle \\ &= \sum_{l,k} U_{ml} A_{lk}^u U_{nk}^* = \sum_{l,k} U_{ml} A_{lk}^u U_{kn}^+ \\ &= (\hat{U} \hat{A} \hat{U}^+)^u_{mn}\end{aligned}\quad (3.16)$$

Setzt man $\hat{A} = \hat{U}$ so folgt daraus, daß die $\{|u_n\rangle$ – und $\{|v_n\rangle$ – Darstellungen von \hat{U} identisch sind.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Übergang von einer zu einer anderen Darstellung einem unitären Operator entspricht.

3.2 Eigenwertproblem und Spektraldarstellung

Eigenwertproblem eines hermiteschen Operators \hat{A} :

$$\hat{A}|a_n\rangle = a_n|a_n\rangle \quad (3.17)$$

$|a_n\rangle \hat{=}$ Eigenvektor, $a_n \hat{=}$ Eigenwert (reell für \hat{A} hermitesch), $n \hat{=}$ Quantenzahl. **Lösen von (3.17) führt auf die Spektraldarstellung von \hat{A}**

Die $|a_n\rangle$ sollen (sofern normierbar) orthonormiert sein:

$$\langle a_n | a_m \rangle = \delta_{nm}$$

Die $\{|a_n\rangle$ bleiben Unterraum in \mathcal{H} . In diesem Unterraum hat \hat{A} die Darstellung:

$$\hat{A} = \hat{A}\mathbf{1} = \hat{A} \sum_n |a_n\rangle \langle a_n| = \sum_n a_n |a_n\rangle \langle a_n| \quad (3.18)$$

Diese Darstellung von \hat{A} in seiner eigenen Basis heißt **Spektraldarstellung**, sofern die $|a_n\rangle$ eine Basis des ganzen Hilbertraums bilden.

Beispiel:

Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators

$$\hat{H}|n\rangle = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})|n\rangle$$

Daraus folgt die Spektraldarstellung:

$$\hat{H} = \hat{H}\mathbf{1} = \sum_n \hbar\omega(n + \frac{1}{2})|n\rangle\langle n|$$

Kontinuierliches Spektrum:

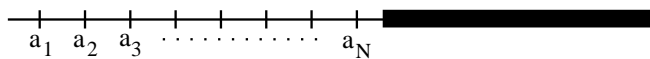
(3.18) schließt zunächst die Möglichkeit eines kontinuierlichen Spektrums aus. In (3.18) sind die a_n diskrete Zahlenwerte, die man der Größe nach ordnen kann. Mit Hilfe der Spektraltheorie läßt sich (3.18) auf kontinuierliche Spektren erweitern. Hierzu **parametrisieren** wir ein kontinuierliches Spektrum mit Hilfe eines kontinuierlichen Index λ :

$$\hat{A} = \sum_n a_n |a_n\rangle\langle a_n| + \int d\lambda a_\lambda |a_\lambda\rangle\langle a_\lambda| \tag{3.19}$$

mit der Vollständigkeitsrelation:

$$\sum_n |a_n\rangle\langle a_n| + \int d\lambda |a_\lambda\rangle\langle a_\lambda| = \mathbf{1} \tag{3.20}$$

Dabei sieht das Spektrum jetzt folgendermaßen aus:



<p>Diskretes Spektrum: z. B. Energieniveaus im Potentialtopf (abzählbar)</p>	<p>Kontinuierliches Spektrum: z. B. $E > 0$ für Poter (nicht abzählbar)</p>
---	--

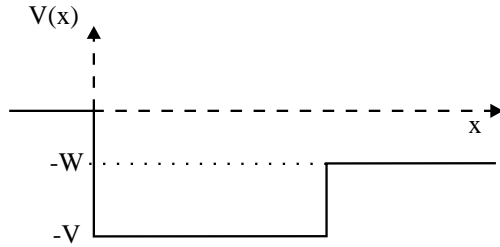
Wenn wir paarweise Orthogonalität aller Zustände voraussetzen, so folgt:

$$\begin{aligned} \mathbf{1}|a_m\rangle &= \sum_n |a_n\rangle\langle a_n|a_m\rangle \quad , \quad \mathbf{1}|a_\eta\rangle = \int d\lambda |a_\lambda\rangle\langle a_\lambda|a_\eta\rangle, \\ \langle a_n|a_m\rangle &= \delta_{nm} \quad , \quad \langle a_\lambda|a_\eta\rangle = \delta(\lambda - \eta) \quad , \quad \langle a_n|a_\lambda\rangle = 0 \end{aligned} \tag{3.21}$$

Eine solche Parametrisierung, aus der (3.21) folgt, ist i. a. nicht leicht zu finden. Die Ursache der Schwierigkeit ist die mögliche **Entartung** der Eigenwerte.

Die Eigenvektoren zu **einem Eigenwert** a bilden einen linearen Unterraum $U_a \subset \mathcal{H}$. Gilt $\dim(U_a) \geq 1$, so heißt a entartet und $\dim(U_a) \geq 1$ heißt **Entartungsgrad**.

Beispiel für Entartung



1-fach entartet heißt: keine einlaufende Wellen von $x = -\infty$.

2-fach entartet heißt: einlaufende Wellen von $x = \pm\infty$

Wir wollen ganz kurz und ohne Beweis skizzieren, wie man die Schwierigkeit umgehen kann. An Stelle von (3.19) betrachtet man die Summe $\sum(a)$ aller Projektionsoperatoren zu Eigenwerten $< a$:

$$\sum(a) = \sum_n^{a_n < a} |a_n\rangle\langle a_n| + \int d\lambda |a_\lambda\rangle\langle a_\lambda| \quad (3.22)$$

(3.22) heißt **Spektralschar**. Eigenschaften wollen wir hier nicht beweisen, daher ohne Beweis die Aussage: Zu jedem hermiteschen Operator \hat{A} existiert genau eine Spektralschar, so daß gilt:

$$\hat{A} = \sum_{-\infty}^{\infty} d \sum(a) a \quad (3.23)$$

(3.23) ist ein **Operator-Stieltjesintegral**.

Geläufige Darstellungen:

Die Spektraldarstellung hermitescher Operatoren ist wichtig, weil bei manchen Rechnungen die einfachen Eigenschaften der Projektionsoperatoren das Leben erleichtern. Besonders wichtig sind die uns bereits bekannten Darstellungen.

Energiedarstellung:

Hier nehmen wir die Eigenbasis von \hat{H} selbst:

$$\sum_n |E_n\rangle\langle E_n| = \mathbf{1} \quad , \quad \hat{H}|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle$$

Die Schrödingergleichung wird zu:

$$\widehat{H}|\psi\rangle = i\hbar|\dot{\psi}\rangle \quad \rightarrow \quad \widehat{H} \sum_n |E_n\rangle \underbrace{\langle E_n|\psi\rangle}_{c_n(t)} = i\hbar \sum_n |E_n\rangle \langle E_n|\dot{\psi}\rangle$$

$$\sum_n E_n |E_n\rangle c_n(t) = i\hbar \sum_n |E_n\rangle \dot{c}_n(t)$$

oder

$$\begin{aligned} E_n c_n(t) &= i\hbar \dot{c}_n(t), \\ c_n(t) &= \langle E_n|\psi(t)\rangle \end{aligned}$$

(3.24)

Ortsdarstellung:

Hier kennen wir bereits:

$$\widehat{x}|x\rangle, \quad \int dx |x\rangle\langle x| = \mathbf{1} \quad \rightarrow \quad \langle x'|x\rangle = \delta(x - x')$$

$$|\psi(t)\rangle = \int dx |x\rangle\langle x|\psi(t)\rangle = \int dx \psi(x, t)|x\rangle$$

Der Darsteller von ψ in der Ortsdarstellung lautet somit:

$$\psi(x, t) = \langle x|\psi(t)\rangle$$

(3.25)

Mit der Schrödingergleichung $\widehat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ folgt:

$$\langle x|\widehat{H} \int dx' |x'\rangle\langle x'|\psi(t)\rangle = E \langle x|\psi(t)\rangle$$

Die Darstellung

$$\int dx' \langle x|\widehat{H}|x'\rangle\langle x'|\psi(t)\rangle = \int dx' \widehat{H}(x, x')\psi(x, t)$$

ist ungewöhnlich. Für die potentielle Energie gilt:

$$\langle x|\widehat{V}|x'\rangle = V(x) \cdot \delta(x - x')$$

Für die kinetische Energie muß man offensichtlich fordern:

$$\langle x|\widehat{T}|x'\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\delta''(x-x') \quad \text{wegen} \quad \langle x|\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x'}\right)^2|x'\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x'^2}\delta(x-x')$$

Vorstehendes läßt sich leicht auf drei Dimensionen verallgemeinern.

Impulsdarstellung: Bereits bekannt

$$\widehat{p}|p\rangle = p|p\rangle \quad , \quad \int dp |p\rangle\langle p| = 1 \quad \Rightarrow \quad \langle p'|p\rangle = \delta(p-p')$$

$$|\psi(t)\rangle = \int dp |p\rangle\langle p|\psi(t)\rangle = \int dp \psi(p,t)|p\rangle$$

Wir vollziehen noch einmal den Übergang von der x-Darstellung in die p-Darstellung nach:

$$\varphi(x) = \langle x|\varphi\rangle = \langle x|\mathbf{1}|\varphi\rangle = \int dp \langle x|p\rangle\langle p|\varphi\rangle = \int dp \langle x|p\rangle\varphi(p)$$

Damit dies mit der umgekehrten Transformation von (2.85) übereinstimmt, muß offenbar gelten:

$$\langle x|p\rangle = \frac{\exp\frac{i}{\hbar}px}{\sqrt{2\pi\hbar}} \quad (3.26)$$

Hieraus folgt auch die Ortsdarstellung des Impulsoperators:

$$\begin{aligned} \langle x|\widehat{p}|x'\rangle &= \langle x|\widehat{p}\mathbf{1}|x'\rangle \\ &= \int dp \langle x|\widehat{p}|p\rangle\langle p|x'\rangle = \int dp p \langle x|p\rangle\langle p|x'\rangle \\ &= \int dp p \frac{\exp\frac{i}{\hbar}p(x-x')}{2\pi\hbar} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{2\pi\hbar} \int dp \exp\left(\frac{i}{\hbar}p(x-x')\right) \right] \\ &= \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\delta(x-x') \end{aligned}$$

In drei Dimensionen:

$$\langle \mathbf{r}|\widehat{\mathbf{p}}|\mathbf{r}'\rangle = \frac{\hbar}{i}\nabla_{\mathbf{r}}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad (3.27)$$

Hiermit versteht man jetzt auch:

$$\begin{aligned}\langle x|\widehat{p}|\varphi\rangle &= \langle x|\widehat{p}\mathbf{1}|\psi\rangle = \int dx' \langle x|\widehat{p}|x'\rangle \langle x'|\varphi\rangle \\ &= \int dx' \frac{\hbar}{i} \delta'(x-x') \varphi(x') = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \varphi(x)\end{aligned}$$

Gleichzeitige Diagonalisierung verschiedener Operatoren:

Wir haben weiter oben die Matrixdarstellung von Operatoren kennengelernt. Von (3.17) ausgehend erhalten wir für die Darstellung des Eigenwertproblems in einer beliebigen Basis $\{|u_n\rangle\}$:

$$\langle u_n|\widehat{A}|a\rangle = a\langle u_n|a\rangle$$

Termumformung der linken Seite liefert:

$$\langle u_n|\widehat{A}|a\rangle = \langle u_n|\widehat{A}\mathbf{1}|a\rangle = \sum_m \langle u_n|\widehat{A}|u_m\rangle \langle u_m|a\rangle = \sum_m A_{nm} \langle u_m|a\rangle = a\langle u_n|a\rangle$$

Daraus folgt:

$$\sum_m A_{nm} \langle u_m|a\rangle = a\langle u_n|a\rangle \quad (3.28)$$

Für einen endlichen Vektorraum mit Dimension N ist (3.28) ein Gleichungssystem für die N Darsteller. Die Eigenwerte $a_\nu, \nu = 1, \dots, N$ gewinnt man dann aus

$$\det\{A_{nm} - a\delta_{nm}\} = 0 \quad (3.29)$$

Dies entspricht der **Diagonalisierung** der Matrix A_{nm} .

Von besonderem Interesse ist nun die **gleichzeitige Diagonalisierung** verschiedener Operatoren. Notwendige Voraussetzung für die Lösbarkeit dieses Problems:

Haben **2 Operatoren eine gemeinsame Eigenbasis**, so vertauschen sie. Der Beweis ist einfach. Aus

$$\sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| = \mathbf{1} \quad , \quad \widehat{A}|\varphi_n\rangle = a_n|\varphi_n\rangle \quad , \quad \widehat{B}|\varphi_n\rangle = b_n|\varphi_n\rangle$$

folgt

$$\begin{aligned}[\widehat{A}, \widehat{B}] &= (\widehat{A}\widehat{B} - \widehat{B}\widehat{A}) \mathbf{1} \\ &= \sum_n (\widehat{A}\widehat{B} - \widehat{B}\widehat{A}) |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| \\ &= \sum_n (a_n b_n - b_n a_n) |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| = 0\end{aligned}$$

Es gilt auch die Umkehrung:

Vertauschen 2 hermitesche Operatoren, so besitzen sie eine simultane Eigenbasis.

Zum Beweis:

1. a_n nicht entartet. Wegen $\hat{A}(\hat{B}|\varphi_n\rangle) = \hat{B}(\hat{A}|\varphi_n\rangle) = a_n\hat{B}|\varphi_n\rangle$ ist auch $\hat{B}|\varphi_n\rangle$ Eigenvektor von \hat{A} zum Eigenwert a_n . Daraus folgt:

$$\hat{B}|\varphi_n\rangle \sim |\varphi_n\rangle \quad \text{oder} \quad \hat{B}|\varphi_n\rangle = b_n|\varphi_n\rangle.$$

2. Sei a_n r-fach entartet:

$$\hat{A}|\varphi_{ns}\rangle = a_n|\varphi_{ns}\rangle \quad , \quad s = 1, \dots, r$$

Wegen $\hat{B}(\hat{A}|\varphi_{ns}\rangle) = \hat{A}(\hat{B}|\varphi_{ns}\rangle) = a_n\hat{B}|\varphi_{ns}\rangle$ ist auch $\hat{B}|\varphi_{ns}\rangle$ Eigenvektor von \hat{A} zum Eigenwert a_n . Die $|\varphi_{ns}\rangle$ sind orthonormal und spannen einen r-dimensionalen Eigenraum zum Eigenwert a_n auf. Wegen oben ist auch $\hat{B}|\varphi_{ns}\rangle$ Element dieses Eigenraums. Daraus folgt, daß $\hat{B}|\varphi_{ns}\rangle$ nach den $|\varphi_{ns}\rangle$ entwickelbar ist:

$$\begin{aligned} \hat{B}|\varphi_{ns}\rangle &= \mathbf{1} \hat{B}|\varphi_{ns}\rangle = \sum_{s'=1}^r |\varphi_{ns'}\rangle \underbrace{\langle \varphi_{ns'} | \hat{B} | \varphi_{ns} \rangle}_{B_{ss'}^n} \\ &= \sum_{s'=1}^r B_{ss'}^n |\varphi_{ns'}\rangle \end{aligned}$$

Lösung mit der Matrixmethode. Daraus folgt:

$$\hat{B}|\tilde{\varphi}_{ns}\rangle = b_{ns}|\tilde{\varphi}_{ns}\rangle$$

wobei die $|\tilde{\varphi}_{ns}\rangle$ Linearkombinationen der $|\varphi_{ns}\rangle$ sind. Wegen $\hat{A}|\tilde{\varphi}_{ns}\rangle = a_n|\tilde{\varphi}_{ns}\rangle$ ist der Beweis beendet.

Verallgemeinerung: Jedes System von hermiteschen Operatoren, die paarweise vertauschen, hat eine gemeinsame Eigenbasis. Liegt die Eigenbasis eindeutig fest, so heißt dieses System **vollständig**.

3.3 Die Wahrscheinlichkeitsinterpretation

In den ersten beiden Abschnitten dieses Kapitels haben wir die Grundregeln der QM in abstrakter Weise formuliert:

1. Der QM-Zustand eines Systems wird durch einen Vektor $|\psi(t)\rangle \in \mathcal{H}$ beschrieben.
2. Den physikalischen Meßgrößen werden hermitesche Operatoren zugeordnet. Diese können beschränkt sein, d. h. sie besitzen eine **eigentliche oder uneigentliche** Eigenbasis. Meßbare physikalische Größen werden in der Physik ganz allgemein als Observable bezeichnet. Speziell in der QM werden **Observable** durch **hermitesche Operatoren** dargestellt. Die Meßwerte sind dann die Eigenwerte.
3. Das Skalarprodukt mit $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}$ definiert eine Wahrscheinlichkeitsamplitude $\langle\varphi|\psi(t)\rangle$
4. Die Observablen Ort und Impuls genügen den fundamentalen Vertauschungsrelationen:

$$[\hat{x}_\alpha, \hat{x}_\beta] = [\hat{p}_\alpha, \hat{p}_\beta] = 0 \quad , \quad [\hat{p}_\alpha, \hat{x}_\beta] = \frac{\hbar}{i} \delta_{\alpha\beta}$$

5. Die zeitliche Änderung des Zustandsvektors $|\psi(t)\rangle$ ist durch die Schrödingergleichung gegeben:

$$\hat{H}|\psi(t)\rangle = i\hbar|\dot{\psi}(t)\rangle$$

Beziehung zur Realität wird wie im Abschnitt 2.3 durch die richtige Interpretation der $|\psi(t)\rangle$ hergestellt. Wir hatten bereits $|\psi(\mathbf{r})|^2 = |\langle\mathbf{r}|\psi\rangle|^2$ und $|\psi(\mathbf{p})|^2 = |\langle\mathbf{p}|\psi\rangle|^2$ als Wahrscheinlichkeitsverteilung plausibel gemacht. Etwas allgemeiner postulieren wir jetzt:

Das Skalarprodukt $\langle\varphi|\psi\rangle$ hat die Bedeutung einer Wahrscheinlichkeitsamplitude, $|\langle\varphi|\psi\rangle|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß im Zustand $|\psi\rangle$ der Zustand $|\varphi\rangle$ enthalten ist.

Wir wollen mit diesem Postulat arbeiten:

1. Hierzu charakterisieren wir $|\varphi\rangle$ durch eine Observable \hat{A} (oder durch ein vollständiges System von Observablen):

$$|\varphi\rangle = \begin{pmatrix} |a_1\rangle \\ \vdots \\ |a_N\rangle \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{A}|a_n\rangle = a_n|a_n\rangle$$

Das Spektrum soll nicht entartet sein.

2. **Das Postulat besagt:** Die Messung von \hat{A} liefert als Ergebnis die Zahl a_n mit der Wahrscheinlichkeit $|\langle a_n | \psi \rangle|^2$. Der **Mittelwert** von \hat{A} ergibt sich durch viele Messungen.:

$$\bar{A} = \sum_n a_n \omega_n = \sum_n a_n |\langle a_n | \psi \rangle|^2 = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \hat{A} \rangle_\psi \quad (3.30)$$

$$\sum_n \omega_n = \sum_n \langle \psi | a_n \rangle \langle a_n | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (3.31)$$

3. Wird im Einzelerperiment a_n gemessen, so ist das System aus dem ursprünglichen Zustand $|\psi\rangle$ in den Zustand $|a_n\rangle$ übergegangen. Bei entartetem Spektrum ist der neue Zustand nicht bekannt. Speziell für $|\psi\rangle = |a_m\rangle$ wird a_n mit Gewißheit gemessen: \hat{A} ist scharf.
4. Modifizierung für kontinuierliche Spektren:

$$|\psi\rangle = \sum_n \langle a_n | \psi \rangle |a_n\rangle + \int d\lambda \langle a_\lambda | \psi \rangle |a_\lambda\rangle \quad (3.32)$$

$\omega_\lambda = |\langle a_\lambda | \psi \rangle|^2$ entspricht der Wahrscheinlichkeitsdichte und $\omega_\lambda d\lambda$ der Wahrscheinlichkeit a_λ im Intervall $[a_\lambda, a_\lambda + d\lambda]$ zu messen. Der Dimensionsunterschied zwischen normierbaren und nicht normierbaren Zuständen ist auch in den Normierungsbedingungen zu finden:

$$\langle a_n | a_m \rangle = \delta_{nm} \quad , \quad \langle a_\lambda | a_\eta \rangle = \delta(\lambda - \eta)$$

hat die Dimension λ^{-1} .

5. Der Mittelwert von \hat{A} ist eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für Meßwerte. Man kann eine solche Verteilung auch durch das **mittlere Schwankungsquadrat** von \hat{A} charakterisieren:

$$(\Delta A)^2 = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2 \equiv \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle \geq 0 \quad (3.33)$$

ΔA mißt die **Streuung der Verteilung** um den Mittelwert und heißt auch **Unschärfe** von \hat{A} im Zustand $|\psi\rangle$. Offensichtlich gilt (Übungen):

Ist die Unschärfe von \hat{A} im Zustand $|\psi\rangle$ Null $\iff |\psi\rangle$ ist Eigenzustand zu \hat{A}

6. Meßprozeß noch einmal stichwortartig:
Bei einer Messung wird der Zustand eines Systems i. a. verändert. Jede Messung stellt also einen Eingriff in die mikroskopische Welt dar; dieser Eingriff ist laut Heisenberg nicht zu vermeiden.

7. Unschärferelation

Will man mehrere Observable gleichzeitig messen, so hängt das Ergebnis i. a. von der Reihenfolge ab. Dieses Problem wird qualitativ durch die Unschärferelation beschrieben. Wir betrachten speziell \hat{A} und \hat{B} mit $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$. Der Fall $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ ist trivial, da gemeinsame Eigenbasis existiert, so daß \hat{A} und \hat{B} zugleich scharf meßbar sein können. Setze

$$\begin{aligned}\hat{A}' &= \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle, & \hat{B}' &= \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle \\ \Rightarrow (\Delta A)^2 &= \langle \hat{A}'^2 \rangle, & (\Delta B)^2 &= \langle \hat{B}'^2 \rangle \\ \Rightarrow (\Delta A)^2 (\Delta B)^2 &= \langle \psi | \hat{A}'^2 | \psi \rangle \langle \psi | \hat{B}'^2 | \psi \rangle = \langle \hat{A}' \psi | \hat{A}' \psi \rangle \langle \hat{B}' \psi | \hat{B}' \psi \rangle \geq |\langle \hat{A}' \psi | \hat{B}' \psi \rangle|^2\end{aligned}$$

Weiter gilt:

$$\begin{aligned}\langle \hat{A}' \psi | \hat{B}' \psi \rangle &= \langle \psi | \hat{A}' \hat{B}' | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \frac{\hat{A}' \hat{B}' + \hat{B}' \hat{A}'}{2} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\hat{A}' \hat{B}' - \hat{B}' \hat{A}'}{2} | \psi \rangle \\ &= \alpha + i\beta \quad \alpha, \beta \text{ reell}\end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$(\Delta A)(\Delta B) \geq |\langle \hat{A}' \psi | \hat{B}' \psi \rangle| = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} \geq |\beta|$$

Das heißt:

$$\boxed{(\Delta A)(\Delta B) \geq \frac{1}{2} |\langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle| \equiv \frac{1}{2} \sqrt{\langle \psi | \frac{[\hat{A}\hat{B}]}{i} | \psi \rangle^2}} \quad (3.34)$$

Die Nichtvertauschbarkeit von zwei Observablen führt zu einer unteren Grenze für ihre Unschärfen. Speziell für $\hat{A} = \hat{p}$ und $\hat{B} = \hat{x}$ folgt die berühmte **Heisenbergsche Unschärferelation**:

$$\boxed{\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}} \quad (3.35)$$

Die untere Grenze ist explizit zustandsabhängig. Aus (3.35) folgt, daß Ort und Impuls nicht gleichzeitig scharf meßbar sind. Wann gilt das Gleichheitszeichen in (3.34)?

Zunächst Gleichheitszeichen bei Schwarzscher Ungleichung. Das bedeutet:

$$\widehat{A}'|\psi\rangle = C\widehat{B}'|\psi\rangle$$

Ferner muß $\alpha = 0$ sein. Dies ist äquivalent zu:

$$\langle\psi|\widehat{A}'\widehat{B}' + \widehat{B}'\widehat{A}'|\psi\rangle = 0 = (C^* + C)\langle\psi|\widehat{B}'^2|\psi\rangle$$

Sei C rein imaginär, d. h., $C = i\gamma$. Somit folgt die Bedingung:

$$[\widehat{A} - \langle\widehat{A}\rangle - i\gamma(\widehat{B} - \langle\widehat{B}\rangle)]|\psi\rangle = 0$$

Speziell für Ort und Impuls in (3.35):

$$[\widehat{p} - \langle\widehat{p}\rangle - i\gamma(\widehat{x} - \langle\widehat{x}\rangle)]|\psi\rangle = 0$$

folgt in der Ortsdarstellung:

$$\left[\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} - \bar{p} - i\gamma(x - \bar{x})\right]|\psi\rangle = 0$$

Daraus folgt:

$$\psi(x) = \exp\left(-\frac{\gamma}{2\hbar}(x - \bar{x})^2\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar}\bar{p}x\right) \quad \text{mit} \quad \bar{x} = \langle x \rangle \quad \bar{p} = \langle p \rangle$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(x)|^2$ ist in diesem Fall eine Gaußverteilung mit dem Schwankungsquadrat $(\Delta x)^2 = \langle(x - \langle x \rangle)^2\rangle = \frac{\hbar}{2\gamma}$. Die Unschärfe von \widehat{x} in diesem Zustand ist $\sqrt{\frac{\hbar}{2\gamma}} = \Delta x$. Wegen $\Delta x \cdot \Delta p = \frac{\hbar}{2}$ (für diesen speziellen Fall) folgt $\Delta p = \frac{\hbar}{2} \frac{1}{\Delta x} = \sqrt{\frac{\hbar\gamma}{2}}$. Diskussion in den Übungen.

8. Gemisch und Quantenstatistik:

Der Wahrscheinlichkeitsdichte $\omega_{\widehat{A}}(a)$ in 4) entspricht der hermitesche Operator

$$\omega_{\lambda} \quad \longrightarrow \quad \delta(\widehat{A} - a_{\lambda}), \quad (3.36)$$

denn:

$$\begin{aligned} \langle\delta(\widehat{A} - a_{\lambda})\rangle_{\psi} &= \langle\psi|\delta(\widehat{A} - a_{\lambda})|\psi\rangle \\ &= \int da_{\lambda'} da_{\lambda''} \langle\psi|a_{\lambda'}\rangle \langle a_{\lambda'}|\delta(\widehat{A} - a_{\lambda})|a_{\lambda''}\rangle \langle a_{\lambda''}|\psi\rangle \\ &= \int da_{\lambda'} \langle\psi|a_{\lambda'}\rangle \langle a_{\lambda'}|\delta(\widehat{A} - a_{\lambda})|a_{\lambda'}\rangle \langle a_{\lambda'}|\psi\rangle \\ &= \int da_{\lambda'} \delta(a_{\lambda'} - a_{\lambda}) |\langle a_{\lambda'}|\psi\rangle|^2 = |\langle a_{\lambda}|\psi\rangle|^2 \end{aligned}$$

Wir wollen dies hier nicht weitertreiben, sondern nur annehmen, daß die Ausmessung der ω_λ nicht ausreicht, um $|\psi\rangle = \int dx \langle a_\lambda|\psi\rangle|a_\lambda\rangle$ eindeutig festzulegen. Neben den $\omega_\lambda = |\langle a_\lambda|\psi\rangle|^2$ benötigt man auch noch die Phase von $\langle a_\lambda|\psi\rangle$. **Man kann daher nicht sagen, daß man immer wieder wirklich $|\psi\rangle$ ausgemessen hat.** Es könnte auch sein, daß mit der Wahrscheinlichkeitsdichte ω_λ der Zustand $|a_\lambda\rangle$ vorgelegen hat. Dieses Problem führt auf die **Quantenstatistik**. Bisher haben wir den Zustand eines Systems durch einen einzigen Vektor $|\psi(t)\rangle \in \mathcal{H}$ gekennzeichnet. Man bezeichnet dies als den **reinen Fall** oder die **reine Gesamtheit**. Oft ist der Zustand eines Systems nur **unvollständig** bekannt (z. B. wie oben: Unkenntnis der Phase). Dann lassen sich nur statistische Aussagen machen.

Gemischte Gesamtheit heißt, mit der Wahrscheinlichkeit ω_n den Zustand $|\psi_n\rangle$ zu haben, $\langle\psi_n|\psi_n\rangle = 1$. Um den Zustand eines Systems zu beschreiben, benötigt man dann die ganze Basis $\{|\psi_n\rangle\}$. In dieser Gesamtheit von Zuständen ist $|\psi\rangle$ mit der Wahrscheinlichkeit ω_n vertreten.

Anschaulich: System sein N-mal nebeneinandergestellt:

$$\begin{array}{ccccccc} \square & \square & \square & \dots & \square \\ 1 & 2 & 3 & & N \end{array}$$

Reiner Fall: In jedem Kästchen derselbe Hilbertvektor, z. B. $|\psi_{64}\rangle$. Gemisch: In N_1 Kästchen $|\psi_1\rangle$, in N_2 Kästchen $|\psi_2\rangle$... in N_n Kästchen $|\psi_n\rangle$ mit:

$$\sum_n N_n = N, \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_n}{N} = \omega_n \quad , \quad 0 \leq \omega_n \leq 1 \quad , \quad \sum_n \omega_n = 1 \quad (3.37)$$

Erwartungswert einer Observablen \hat{A} im gemischten Zustand:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_n \omega_n \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle \\ &= \sum_{n,m} \omega_n \underbrace{\langle \psi_n | \psi_m \rangle}_{\delta_{nm}} \langle \psi_m | \hat{A} | \psi_n \rangle \\ &= \sum_n \langle \psi_n | \underbrace{\sum_m \omega_m | \psi_m \rangle \langle \psi_m |}_{\hat{W}} \hat{A} | \psi_n \rangle \end{aligned}$$

Somit folgt:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{A} \rangle &= \sum_n \langle \psi_n | \hat{W} \hat{A} | \psi_n \rangle \equiv \text{Spur}(\hat{W} \hat{A}) \\
\hat{W} &= \sum_m \omega_m |\psi_m\rangle \langle \psi_m|, \quad \omega_m = |\langle \psi_m | \psi \rangle|^2 \\
\text{Spur}(\hat{W}) &= \sum_n \omega_n = 1, \quad W^+ = W
\end{aligned} \tag{3.38}$$

\hat{W} heißt **Dichteoperator**. Dabei werde ausgenutzt, daß die $\{|\psi_n\rangle\}$ eine Basis bilden. Als Spurbildung definiert man mit einer **beliebigen** Basis $\{|\varphi_n\rangle\}$ die Summe:

$$\text{Sp}(\hat{A}) = \sum_n \langle \varphi_n | \hat{A} | \varphi_n \rangle \tag{3.39}$$

Mit Angabe des Dichteoperators ist die gemischte Gesamtheit charakterisiert. Der reine Fall ist als Spezialfall enthalten, wenn nur eins der $\omega_n = 1$ ist und alle anderen Null. In diesem Fall gilt:

$$\hat{W}^2 = \hat{W}$$

$\hat{W} = \sum_m \omega_m |\psi_m\rangle \langle \psi_m|$ ähnelt in der Form der Spektraldarstellung (3.18) eines beliebigen Operators $\hat{A} = \sum_n a_n |a_n\rangle \langle a_n|$. Tatsächlich ist \hat{W} der Konstruktion entsprechend ein hermitescher Operator mit Eigenbasis. In mancher Hinsicht ist er aber von Observablen zu unterscheiden.

Beispiel: Kanonische Gesamtheit der Quantenstatistik des Gleichgewichts:

$$\hat{W} = \frac{\exp(-\beta \hat{H})}{\text{Sp}(\exp(-\beta \hat{H}))}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \tag{3.40}$$

Offensichtlich gilt: $[\hat{W}, \hat{H}] = 0 \Rightarrow \dot{W} = 0 \Rightarrow$ Gleichgewicht.

\hat{W} und \hat{H} haben eine simultane Eigenbasis:

$$\hat{H}|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle, \quad \hat{W}|E_n\rangle = \omega_n|E_n\rangle, \quad \omega_n = \frac{\exp(-\beta E_n)}{Z} \tag{3.41}$$

$$Z = \text{Sp}(\exp(-\beta \hat{H})) \tag{3.42}$$

Z heißt **Zustandsumme**: $Z = Sp(\exp(-\beta\hat{H})) = \sum_n Z = Sp(\exp(-\beta E_n))$. ω_n heißt in diesem Fall (abgesehen vom Faktor Z^{-1}) **Boltzmannfaktor**. ω_n ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das System im Zustand $|E_n\rangle$ ist.

Mittelwerte:

$$\begin{aligned}\langle\hat{A}\rangle &= Sp(\widehat{W}\hat{A}) = \frac{1}{Z}Sp(\exp(-\beta\hat{H})\hat{A}) \\ &= \sum_n \frac{\exp(-\beta E_n)}{Z} \langle E_n|\hat{A}|E_n\rangle = \sum_n \omega_n \langle E_n|\hat{A}|E_n\rangle\end{aligned}$$

Angenommen, das System kann die Energien $E_0 < E_1 < E_2 < \dots < E_\infty$ annehmen, wobei E_0 nicht entartet sein soll, dann folgt für $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$):

$$\lim_{T \rightarrow 0} \widehat{W} = |E_0\rangle\langle E_0|$$

Für $T \rightarrow 0$ geht das System in seinen Grundzustand und damit in einen reinen Fall über (Übungen):

$$\begin{aligned}\widehat{W} &= \widehat{W} \cdot \mathbf{1} = \sum_n \widehat{W}|E_n\rangle\langle E_n| = \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_m e^{-\beta E_m}} |E_n\rangle\langle E_n| \\ &\stackrel{T \rightarrow 0}{=} |E_0\rangle\langle E_0|\end{aligned}$$

3.4 Zeitentwicklung: Schrödinger-, Heisenberg- und Wechselwirkungsbild

Die zeitliche Entwicklung eines Zustandes ist durch die Schrödingergleichung gegeben:

$$\hat{H}|\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle \quad (3.43)$$

Wir betrachten die Abbildung

$$U(t_1, t_0) : |\psi(t_0)\rangle \longrightarrow |\psi(t_1)\rangle, \quad (3.44)$$

die den Zustand zur Zeit t_0 in den Zustand zur Zeit t_1 überführt. Diese Abbildung ist linear und invertierbar (weil (3.44) eindeutig lösbar ist). Der **Zeitentwicklungsoperator** ist demnach unitär (Norm bleibt erhalten):

$$|\psi(t)\rangle = \widehat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \quad (3.45)$$

Er hat folgende Eigenschaften:

$$\begin{aligned}\widehat{U}(t_0, t_0) &= 1 \\ \widehat{U}(t_2, t_1)\widehat{U}(t_1, t_0) &= \widehat{U}(t_2, t_0) \\ \widehat{U}^{-1}(t_1, t_0) &= \widehat{U}^+(t_1, t_0) = \widehat{U}(t_0, t_1)\end{aligned}\quad (3.46)$$

Eine explizite Form gewinnt man leicht aus

$$\widehat{H}(t)\widehat{U}(t, t_0) = i\hbar \frac{d}{dt}\widehat{U}(t, t_0) \quad (3.47)$$

für den Fall, daß \widehat{H} nicht explizit zeitabhängig ist, d. h., $\dot{\widehat{H}} = 0$. (3.47) läßt sich nun formal aufintegrieren:

$$\widehat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}\cdot(t-t_0)}$$

(3.48)

Die Form (3.48) ist ein bißchen ungewohnt aber richtig, da (3.48 \rightarrow 49) der Aufintegration der Schrödingergleichung entspricht:

$$\widehat{H}|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle \quad \Rightarrow \quad |\psi(t)\rangle = \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}\cdot t}}_{\equiv \widehat{U}(t,0)}|\psi(0)\rangle \quad (3.49)$$

Man kann nun das dynamische Geschehen in verschiedenen Bildern beschreiben:

Schrödingerbild:

Hier sind die Zustandsvektoren zeitabhängig: $|\psi_s(t)\rangle = U(t)|\psi_s(0)\rangle$

Die Observablen sind hingegen zeitunabhängig: $\widehat{A} = \widehat{A}_s$.

Heisenbergbild:

Hier sind die Zustandsvektoren zeitunabhängig: $|\psi_H\rangle = |\psi_s(0)\rangle$

. Die Observablen sind zeitabhängig:

$$\widehat{A}_H(t) = \widehat{U}^+(t)\widehat{A}_s\widehat{U}(t) \quad (3.50)$$

Die beiden Bilder sind völlig äquivalent, da die Matrixelemente unabhängig von den benutzten Bildern sind:

$$\langle \psi_s(t) | \widehat{A}_s | \psi_s(t) \rangle = \langle \psi_s(0) | \widehat{U}^+(t) \widehat{A}_s U(t) | \psi_s(0) \rangle = \langle \psi_H | \widehat{A}_H(t) | \psi_H \rangle$$

An die Stelle der Schrödingergleichung tritt im Heisenbergbild die Bewegungsgleichung für Observable:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{A}_H(t) &= \frac{d}{dt} \left(\hat{U}^+(t) \hat{A}_s(t) \hat{U}(t) \right) \\ &\stackrel{(3.50)}{=} \frac{i}{\hbar} \hat{U}^+(t) \hat{H} \hat{A}_s(t) \hat{U}(t) - \frac{i}{\hbar} \hat{U}^+(t) \hat{A}_s(t) \hat{H} \hat{U}(t) + \hat{U}^+(t) \dot{\hat{A}}_s(t) \hat{U}(t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{A}_H(t) &= \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}_H(t)] + \frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_H(t) \\ \hat{A}_H(t) &= \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \hat{A}_s(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \end{aligned} \quad (3.51)$$

Falls $\hat{H} = \frac{\partial}{\partial t} \hat{H} = 0$ folgt $\hat{H}_H(t) = \hat{H}_s = \hat{H}$. Kommutiert $\hat{A}_H(t)$ mit \hat{H} , so folgt $\hat{A}_H(t) = \hat{A}_s = \hat{A}$; \hat{A} heißt dann wie in KM **Erhaltungsgröße**. Klassisches Analogon zu (3.52) ist die Bewegungsgleichung mit Hilfe von Poissonklammern (1.44).

Wechselwirkungsbild (skizzenhaft)

Hier liegt die Vorstellung zugrunde, daß

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$

eine Aufspaltung mit lösbarem Problem \hat{H}_0 ist.

Im Wechselwirkungsbild definiert man im Unterschied zum Schrödingerbild die zeitliche Entwicklung des Zustandsvektors **nur** mit \hat{H}_0 :

$$|\psi_W(t)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\psi_s(t)\rangle$$

Differentiation nach der Zeit liefert:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_W(t)\rangle = \left[-\hat{H}_0 e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} + e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] |\psi_s(t)\rangle$$

Daraus folgt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_W(t)\rangle = \hat{H}_1(t) |\psi_W(t)\rangle \quad (3.52)$$

Bewegungsgleichung für beliebigen Operator im Wechselwirkungsbild

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_W(t) = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0, \hat{A}_W(t)]$$

und für den Zustandsvektor:

$$|\psi_W(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi_W(t_0)\rangle$$

Lösung iterativ (hier keine Herleitung)

$$\hat{U}(t, t_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \frac{1}{n!} \int_0^t dt_1 \dots \int_0^t dt_n T [\hat{H}_1(t_1) \dots \hat{H}_n(t_n)]$$

$$\hat{U}(t, t_0) \equiv T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_1(t') dt'}$$

Vergleich der drei Bilder liefert:

$$\begin{aligned} |\psi_s(0)\rangle &= |\psi_H\rangle = |\psi_W(0)\rangle \\ \hat{A}_s &= \hat{A}_H(0) = \hat{A}_W(0) \\ |\psi_H\rangle &= |\psi_W(0)\rangle = \hat{U}(0, t_0) |\psi_W(t_0)\rangle \end{aligned}$$

Man kann somit exakte Zustandsvektoren mit Hilfe von \hat{U} und $|\psi_W(t_0)\rangle$ konstruieren!

Kapitel 4

Symmetrietransformationen

4.1 Inversion am Ursprung

Von der KM wissen wir, daß zu Invarianzen Erhaltungsgrößen gehören. Dies übertragen wir auf die QM.

Inversion und Paritätsoperator:

Wir beschreiben die Inversion $\hat{I}(|\psi\rangle)$ eines Zustandes durch den Paritätsoperator $\hat{P}(|\psi\rangle)$. In der Ortsdarstellung entspricht die Inversion am Ursprung der Ersetzung $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$:

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = \pm\psi(-\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

\hat{P} ist unitär und hermitesch

$$\hat{P}^+ = \hat{P}^{-1} = \hat{P} \quad (4.2)$$

und hat die Eigenwerte ± 1 . $+1$ entspricht *skalaren* Teilchen, -1 *pseudoskalaren* Teilchen.

Auswirkung der Inversion auf $\hat{A}|\psi\rangle$:

$$\hat{I}(\hat{A}|\psi\rangle) = \hat{P}(\hat{A}|\psi\rangle) = \underbrace{(\hat{P}\hat{A}\hat{P}^+)}_{\hat{I}(\hat{A})=\hat{A}'}\hat{P}|\psi\rangle \quad (4.3)$$

\hat{A} ist invariant unter \hat{I} , wenn gilt:

$$\hat{A}' = \hat{A} \Leftrightarrow [\hat{A}, \hat{P}] = 0$$

Invarianz des Hamiltonoperators:

Formal gilt

$$\hat{P}\hat{\mathbf{r}}\hat{P}^+ = -\hat{\mathbf{r}} \quad , \quad \hat{P}\hat{\mathbf{p}}\hat{P}^+ = -\hat{\mathbf{p}} \quad (4.4)$$

Daher ist $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ invariant unter \hat{P} , falls $\hat{V}(-\mathbf{r}) = \hat{V}(\mathbf{r})$. \hat{H} und \hat{P} haben dann eine gemeinsame Eigenbasis:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad , \quad \hat{P}|\psi\rangle = \pm|\psi\rangle$$

Man kann somit die Eigenzustände von \hat{H} nach der Parität klassifizieren, sofern E nicht entartet ist:

$$\begin{aligned} \hat{P}|\psi\rangle = |\psi\rangle \quad \text{d. h.} \quad \psi(-\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) \quad \text{hei\u00dfen } \mathbf{gerade} \\ \hat{P}|\psi\rangle = -|\psi\rangle \quad \text{d. h.} \quad \psi(-\mathbf{r}) = -\psi(\mathbf{r}) \quad \text{hei\u00dfen } \mathbf{ungerade}. \end{aligned}$$

F\u00fcr entartete Eigenwerte von \hat{H} : $\hat{H}|\psi_i\rangle = E|\psi_i\rangle$ mit $(i = 1, \dots, r)$ k\u00f6nnen die $|\psi_i\rangle$ verschiedene Parit\u00e4t haben.

4.2 Translationen um den Vektor a

Translationen in Ortsdarstellung:

$$\hat{T}(\mathbf{a})\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{a}) \quad (4.5)$$

Translationsgruppe:

Die Translationen bilden eine Translationsgruppe im \mathcal{R}_3 , wobei die Menge $\{\hat{T}(\mathbf{a})\}$ eine unit\u00e4re Darstellung der Translationsgruppe in \mathcal{H} bildet.

Gruppenoperationen:

$$\hat{T}(\mathbf{a})\hat{T}(\mathbf{b}) = \hat{T}(\mathbf{b})\hat{T}(\mathbf{a}) = \hat{T}(\mathbf{a} + \mathbf{b}) \quad (4.6)$$

Formal gilt:

$$\hat{T}(\mathbf{a})\hat{\mathbf{r}}\hat{T}^+(\mathbf{a}) = \mathbf{r} - \mathbf{a} \quad , \quad \hat{T}(\mathbf{a})\hat{\mathbf{p}}\hat{T}^+(\mathbf{a}) = \hat{\mathbf{p}} \quad (4.7)$$

Klar, denn z. B.

$$\begin{aligned} \hat{T}\hat{\mathbf{p}}\hat{T}^+\psi(\mathbf{r}) &= \hat{T}\hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r} - \mathbf{a}) = \hat{T}(\mathbf{a})\underbrace{\frac{\hbar}{i}\nabla_{\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r} - \mathbf{a})}_{\tilde{\psi}(\mathbf{r})} \\ &= \tilde{\psi}(\mathbf{r} - \mathbf{a}) = \frac{\hbar}{i}\underbrace{\nabla_{\mathbf{r}-\mathbf{a}}}_{\equiv \nabla_{\mathbf{r}}}\psi(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Aus dieser Relation folgt auch, daß $\hat{T}(\mathbf{a})$ und $\hat{\mathbf{p}}$ vertauschen. Damit folgt als simultane Eigenbasis $|\mathbf{p}\rangle$ mit

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \frac{e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}$$

Mit (4.5) folgt dann für die Eigenwerte von \hat{T} :

$$\boxed{\hat{T}(\mathbf{a})|\mathbf{p}\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{a}}|\mathbf{p}\rangle \quad \Rightarrow \quad \hat{T}(\mathbf{a}) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{a}}}$$
 (4.8)

Klar, denn $\langle \mathbf{r} | \hat{T}(\mathbf{a}) | \mathbf{p} \rangle = \langle \mathbf{r} - \mathbf{a} | \mathbf{p} \rangle = e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{a})} / (2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}} = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{a}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle$.

Translationsinvarianz von \hat{H} :

Vertauscht \hat{H} mit allen $\hat{T}(\mathbf{a})$, so gilt:

$$[\hat{H}, \hat{T}(\mathbf{a})] = 0 \quad \text{für alle } \mathbf{a} \quad \Leftrightarrow \quad [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] = 0$$

$$\hat{H} = H(\hat{\mathbf{p}})$$

4.3 Rotationen um den Ursprung

Rotationen:

Wir betrachten Rotationen \mathbf{R} , die das Dreibein $\{\mathbf{e}_i\}, i = 1, 2, 3$ in $\{\mathbf{e}'_i\}$ drehen. Es gilt dann

$$\mathbf{e}'_i = \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_i = \sum_{j=1}^3 R_{ij} \cdot \mathbf{e}_j \equiv R(\mathbf{e}_i)$$
 (4.9)

Die Matrixelemente R_{ij} sind gegeben durch:

$$\boxed{R_{ij} = \mathbf{e}'_i \cdot \mathbf{e}_j}$$
 (4.10)

Für beliebige Vektoren \mathbf{A} folgt

$$\mathbf{A} = \sum_{i=1}^3 A_i \mathbf{e}_i$$
 (4.11)

und

$$\mathbf{A}' = R(\mathbf{A}) = \sum_{i=1}^3 A_i \mathbf{e}'_i = \sum_{i=1}^3 A'_i \mathbf{e}_i \quad (4.12)$$

Die Komponenten A'_i im alten Koordinatensystem sind:

$$A'_k = \sum_{i=1}^3 R_{ki} A_i \quad (4.13)$$

(4.12) skalar mit \mathbf{e}_k multipliziert.

Die Menge aller Rotationen R um einen festen Punkt im \mathfrak{R}_3 bilden die **Spezielle orthogonale Gruppe in 3 Dimensionen $SO(3)$** . (4.13) entspricht einer Darstellung dieser Gruppe durch (3×3) -Matrizen. Die Matrizen R haben die Eigenschaften:

$$R^* = R \quad , \quad R^+ = R^{-1} \quad , \quad \det R = 1 \quad (4.14)$$

d. h. wir hatten rechtshändige Koordinatensysteme vorausgesetzt, die Rechtshändigkeit bleibt bei einer orthogonalen Transformation erhalten. Es folgt sofort, daß jede Matrix mit den Eigenschaften (4.14) einer Rotation entspricht.

Parametrisierung von Rotationen:

1. In der Klassischen Mechanik durch Angabe der Eulerschen Winkel.
2. In der Quantenmechanik erscheint folgende Parametrisierung sinnvoll. Jeder Drehung wird ein Vektor α zugeordnet, dessen Richtung die Drehachse anzeigt und dessen Länge der Drehwinkel ist. Um dies eindeutig zu machen, kann man $|\alpha| \leq \pi$ fordern und für $|\alpha| = \pi$ die Vektoren α und $-\alpha$ identifizieren.

Wirkung von Rotationen auf Zustände wird mit Hilfe eines unitären Operators \hat{D} im Hilbertraum definiert:

$$\hat{D}|\psi\rangle = \mathcal{R}(|\psi\rangle) \quad (4.15)$$

Dabei wirkt z. B. in der Ortsdarstellung eine Rotation \mathcal{R} nur auf \mathbf{r} :

$$\psi'(\mathbf{r}) \equiv \mathcal{R}(\psi(\mathbf{r}))$$

Für Operatoren gilt:

$$\hat{A}' = \mathcal{R}(\hat{A}) = \hat{D}\hat{A}\hat{D}^+ \quad (4.16)$$

Eine Darstellung von \hat{D} in \mathcal{H} bekommen wir mit Hilfe des **Drehimpulsoperators**:

$$\boxed{\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}} \quad (4.17)$$

Die Darstellung wird deshalb von $\hat{\mathbf{L}}$ abhängen, weil Rotationsinvarianz (etwa des Hamiltonoperators) mit der Erhaltung des Drehimpulses zusammenhängt. Aus ähnlichen Gründen war zuvor der Translationsoperator notwendigerweise mit dem Impulsoperator verknüpft, siehe (4.8).

Alle Komponenten von $\hat{\mathbf{L}}$ sind hermitesch, weil wegen

$$\hat{L}_i = \epsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{p}_k \quad (4.18)$$

nur **kommutierende** Komponenten von $\hat{\mathbf{r}}$ und $\hat{\mathbf{p}}$ verknüpft werde. ϵ_{ijk} ist ein total antisymmetrischer Tensor mit den Eigenschaften:

$$\epsilon_{ijk} = \mathbf{e}_i \cdot (\mathbf{e}_j \times \mathbf{e}_k) = \begin{cases} 1 & : (i, j, k) \text{ zyklisch aus } (1, 2, 3) \\ -1 & : (i, j, k) \text{ antizyklisch aus } (1, 2, 3) \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases} \quad (4.19)$$

In der Notation (4.18) wird über gleich vorkommende Indizes summiert (d. h. über j), somit folgt z. B.:

$$\hat{L}_1 = \epsilon_{123} \hat{x}_2 \hat{p}_3 + \epsilon_{132} \hat{x}_3 \hat{p}_2 = \hat{x}_2 \hat{p}_3 - \hat{x}_3 \hat{p}_2$$

Die Komponenten \hat{L}_i vertauschen **nicht** untereinander, sondern es gilt:

$$\boxed{[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{L}_k} \quad (4.20)$$

Dieses entspricht

$$\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} = i\hbar \hat{\mathbf{L}}$$

Die Darstellung \hat{D} ist dann explizit gegeben durch

$$\hat{D}(\vec{\alpha}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\hat{\mathbf{L}}\right) \quad (4.21)$$

Zum Beweis von (4.21) legen wir die z-Achse in Richtung von $\vec{\alpha}$ und benutzen Polarkoordinaten. In der Ortsdarstellung:

$$\hat{L}_3 \equiv \hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\left(\hat{x}\frac{\partial}{\partial y} - \hat{y}\frac{\partial}{\partial x}\right) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} \quad (4.22)$$

(4.22) in (4.21) eingesetzt:

$$\hat{D}(\vec{\alpha}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\alpha L_z\right) = \exp\left(-\alpha\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \quad , \quad \vec{\alpha} = \alpha\mathbf{e}_3 \equiv \alpha\mathbf{e}_z \quad (4.23)$$

und

$$\begin{aligned} \hat{D}(\vec{\alpha})\psi(r, \theta, \varphi) &= \exp\left(-\alpha\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\psi(r, \theta, \varphi) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\alpha)^n}{n!} \left(\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)^n \psi(r, \theta, \varphi) \\ &= \psi(r, \theta, \varphi - \alpha) \end{aligned}$$

Dies entspricht einer Drehung um die z-Achse um den Winkel α . Speziell für eine infinitesimale Drehung $|\vec{\alpha}| \ll 1$ gilt:

$$\begin{aligned} \hat{D}(\vec{\alpha}) &= 1 - \frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\hat{\mathbf{L}} + \dots \\ \hat{A}' &= \hat{D}\hat{A}\hat{D}^\dagger = \hat{D}\hat{A}\hat{D}^{-1} = \left(1 - \frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\hat{\mathbf{L}}\right)\hat{A}\left(1 + \frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\hat{\mathbf{L}}\right) \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\hat{A}' = \hat{A} - \frac{i}{\hbar}[\vec{\alpha}\hat{\mathbf{L}}, \hat{A}] + \dots \quad (4.24)$$

Rotationsinvariante Größen:

Rotationsinvariante Größen sind z. B.: $\hat{\mathbf{p}}^2$, $\hat{\mathbf{r}}^2$, $\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}$, $\hat{\mathbf{L}}^2$, $V(r)$, $\frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}|}$, $\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}})$.

Dies sind alles **skalare** Operatoren oder **Skalaroperatoren**. Offensichtlich gilt für alle Skalaroperatoren \hat{A} :

$$[\hat{A}, \mathbf{L}] = 0 \Leftrightarrow [\hat{A}, \hat{D}(\vec{\alpha})] = 0 \quad \text{für alle } \vec{\alpha}$$

Bei Rotationsinvarianz bleibt also der Drehimpuls erhalten. Wegen $[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{L}^2, \hat{\mathbf{L}}] = [\hat{\mathbf{L}}, \hat{P}] = 0$ kann man $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{P}$ simultan diagonalisieren.

Die Gültigkeit von $[\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{P}}] = 0$ folgt aus (4.4):

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{L}}, \hat{P}] &= \hat{\mathbf{L}}\hat{P} - \hat{P}\hat{\mathbf{L}} = (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}})\hat{P} - \hat{P}(\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}) \\ &= (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}})\hat{P} - \underbrace{(\hat{P}\hat{\mathbf{r}}\hat{P}^+)}_{-\hat{\mathbf{r}}} \times \underbrace{\hat{P}\hat{P}^+}_{=1} \underbrace{(\hat{P}\hat{\mathbf{p}}\hat{P}^+)}_{-\hat{\mathbf{p}}}\hat{P} \\ &= (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}})\hat{P} - (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}})\hat{P} = 0 \end{aligned}$$

Die Invarianz des Hamiltonoperators gegenüber verschiedenen Symmetrieoperationen hat weitreichende Konsequenzen. Bis jetzt wissen wir:

$$\boxed{[\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] \Rightarrow \hat{H} = H(\mathbf{p}), [\hat{H}, \hat{L}] = 0 \Rightarrow \hat{H} = H(\hat{p}^2)} \quad (4.25)$$

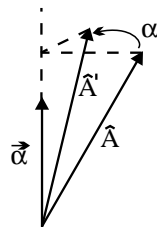
Vertauschungsregeln für Drehimpuls und Vektoroperatoren:

Für infinitesimale Drehungen gilt (4.24):

$$\hat{\mathbf{A}}' = \hat{\mathbf{A}} - \frac{i}{\hbar} [\vec{\alpha}\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{A}}] + \dots$$

Andererseits gilt aber auch:

$$\hat{\mathbf{A}}' = \hat{\mathbf{A}} - \vec{\alpha} \times \hat{\mathbf{A}} + \dots \quad (4.26)$$

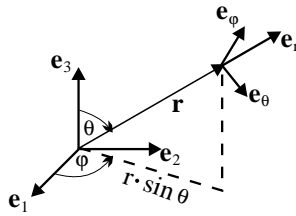


Somit $\vec{\alpha} \times \hat{\mathbf{A}} = \frac{i}{\hbar} [\vec{\alpha}\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{A}}]$ oder

$$\boxed{[\hat{L}_i, \hat{A}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{A}_k} \quad (4.27)$$

Polarkoordinaten:

Der Vollständigkeit halber und für den späteren Gebrauch notieren wir:



$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$\mathbf{e}_r = \frac{\mathbf{r}}{r} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta), \quad (4.28)$$

$$\mathbf{e}_\theta = \frac{\partial}{\partial \theta} \mathbf{e}_r = (\cos \theta \cos \varphi, \cos \theta \sin \varphi, -\sin \theta),$$

$$\mathbf{e}_\varphi = \mathbf{e}_r \times \mathbf{e}_\theta = (-\sin \varphi, \cos \varphi, 0)$$

Für den Gradienten folgt:

$$\nabla = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (4.29)$$

und für die einzelnen Drehimpulskomponenten ergibt sich:

$$\begin{aligned} \hat{L}_1 &\equiv \hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(\hat{y} \frac{\partial}{\partial z} - \hat{z} \frac{\partial}{\partial y} \right) = \frac{\hbar}{i} \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \hat{L}_2 &\equiv \hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(\hat{z} \frac{\partial}{\partial x} - \hat{x} \frac{\partial}{\partial z} \right) = \frac{\hbar}{i} \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \hat{L}_3 &\equiv \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(\hat{x} \frac{\partial}{\partial y} - \hat{y} \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \\ \hat{L}^2 &\equiv \sum_{i=1}^3 \hat{L}_i^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right) \end{aligned} \quad (4.30)$$

(4.30) folgt aus (4.29) mittels: $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \frac{\hbar}{i} \nabla$.

Kapitel 5

Quantentheorie des Drehimpulses

5.1 Eigenwerte des Drehimpulsoperators

Im folgenden interessieren wir uns insbesondere für die Eigenfunktionen und Eigenwerte von \hat{L}^2 und \hat{L}_z .

Vertauschungsrelationen:

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{J}_k \quad (5.1)$$

Ein Operator $\hat{\mathbf{J}}$ mit diesen Vertauschungsrelationen heißt Drehimpuls. (5.1) folgt bereits aus den infinitesimalen Erzeugenden einer Darstellung der Drehgruppe $SO(3)$, wobei die **Struktur** der Gruppe verantwortlich ist für die **Strukturkonstanten** ϵ_{ijk} . In der Feldtheorie bezeichnet man ϵ_{ijk} auch als Levi-Civita-Tensor. Es gilt wie zuvor:

$$\hat{D}(\alpha) = e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha\hat{\mathbf{J}}} \quad (5.2)$$

Im Unterschied zu $\hat{\mathbf{J}}$ heißt $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ **Bahndrehimpuls**. Wir setzen:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hbar\boldsymbol{\Lambda} \quad , \quad [\Lambda_i, \Lambda_j] = i\epsilon_{ijk}\Lambda_k \quad (5.3)$$

Wir benötigen weiter die Definitionen:

$$\Lambda_{\pm} = \Lambda_x \pm i\Lambda_y \quad (\Lambda^+ = \Lambda \Rightarrow \Lambda_+ = \Lambda^+), \quad (5.4)$$

$$\Lambda^2 = \Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + \Lambda_z^2 \quad , \quad [\Lambda^2, \Lambda_i] = 0 \Rightarrow [\Lambda^2, \Lambda_{\pm}] = 0 \quad (5.5)$$

$$[\Lambda_z, \Lambda_{\pm}] = \pm\Lambda_{\pm} \quad , \quad [\Lambda_+, \Lambda_-] = 2\Lambda_z, \quad (5.6)$$

$$\Lambda_+\Lambda_- = \Lambda^2 - \Lambda_z^2 + \Lambda_z \quad , \quad \Lambda_-\Lambda_+ = \Lambda^2 - \Lambda_z^2 - \Lambda_z. \quad (5.7)$$

Wegen (5.5) können wir Λ^2 und Λ_z simultan diagonalisieren. Wegen $\Lambda^2 \geq 0$ hat Λ^2 keine negativen Eigenwerte. Wir schreiben sie ohne Beschränkung als:

$$\Lambda^2|\lambda_\mu\rangle = \lambda(\lambda+1)|\lambda_\mu\rangle \quad , \quad \Lambda_z|\lambda_\mu\rangle = \mu|\lambda_\mu\rangle, \quad \lambda \geq 0 \quad (5.8)$$

wobei $\{|\lambda_\mu\rangle\}$ die simultane Eigenbasis bezeichnet.

Für die Mittelwerte von $\Lambda_+\Lambda_-$ und $\Lambda_-\Lambda_+$ folgt aus (5.7):

$$\begin{aligned} \langle \lambda_\mu | \Lambda_+ \Lambda_- | \lambda_\mu \rangle &= \langle \lambda_\mu | \Lambda^2 - \Lambda_z^2 + \Lambda_z | \lambda_\mu \rangle \\ &= [\lambda(\lambda+1) - \mu^2 + \mu] \langle \lambda_\mu | \lambda_\mu \rangle \\ &= (\lambda + \mu)(\lambda - \mu + 1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \lambda_\mu | \Lambda_- \Lambda_+ | \lambda_\mu \rangle &= \langle \lambda_\mu | \Lambda^2 - \Lambda_z^2 - \Lambda_z | \lambda_\mu \rangle \\ &= [\lambda(\lambda+1) - \mu^2 - \mu] \langle \lambda_\mu | \lambda_\mu \rangle \\ &= (\lambda - \mu)(\lambda + \mu + 1) \end{aligned}$$

Dabei wurde vorausgesetzt, daß die $\{|\lambda_\mu\rangle\}$ normiert sind. Wegen $\langle \lambda_\mu | \Lambda_\pm \Lambda_\mp | \lambda_\mu \rangle = \langle \Lambda_\mp \lambda_\mu | \Lambda_\mp \lambda_\mu \rangle \geq 0$ folgt:

$$\lambda \geq \mu \geq -\lambda \quad (5.9)$$

Falls

$$\begin{aligned} \Lambda_+|\lambda_\mu\rangle = 0 &\Leftrightarrow \mu = \lambda \\ \Lambda_-|\lambda_\mu\rangle = 0 &\Leftrightarrow \mu = -\lambda \end{aligned} \quad (5.10)$$

Falls $\Lambda_+|\lambda_\mu\rangle \neq 0$:

$$\begin{aligned} \Lambda^2(\Lambda_+|\lambda_\mu\rangle) &= \Lambda_+\Lambda^2|\lambda_\mu\rangle = \lambda(\lambda+1)(\Lambda_+|\lambda_\mu\rangle), \\ \Lambda_z(\Lambda_+|\lambda_\mu\rangle) &= \Lambda_+ + \Lambda_+\Lambda_z|\lambda_\mu\rangle = (\mu+1)(\Lambda_+|\lambda_\mu\rangle), \end{aligned}$$

Daraus folgt, daß $\Lambda_+|\lambda_\mu\rangle$ ein Eigenzustand zu Λ^2 und Λ_z ist.

Falls $\Lambda_-|\lambda_\mu\rangle \neq 0$:

$$\Lambda^2\Lambda_-|\lambda_\mu\rangle = \lambda(\lambda+1)\Lambda_-|\lambda_\mu\rangle \quad , \quad \Lambda_z\Lambda_-|\lambda_\mu\rangle = (\mu-1)\Lambda_-|\lambda_\mu\rangle$$

Somit folgt, daß $\Lambda_-|\lambda_\mu\rangle$ ebenfalls ein Eigenzustand zu Λ^2 und Λ_z ist.

Λ_+ und Λ_- verhalten sich ähnlich wie die Auf- und Absteigeoperatoren beim harmonischen Oszillator. Wegen (5.10) hat man hier für μ eine Beschränkung nach unten und nach oben, d. h. beim wiederholten Aufsteigen bzw. Absteigen gelangt man notwendigerweise zu $\mu = \lambda$ bzw zu $\mu = -\lambda$. Damit muß $2\lambda = n$ eine ganze Zahl sein. Somit kann λ nur die Werte $\lambda = \frac{n}{2} = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ annehmen. Die zugehörigen Eigenwerte von Λ_z sind $\mu = -\lambda, -\lambda+1, \dots, \lambda-1, \lambda$. Sie sind also mit λ ganz oder halbzahlig. Zu gegebenem Eigenwert $\lambda(\lambda+1)$ von Λ^2 gibt es genau $2\lambda+1$ Eigenwerte von Λ_z . D. h. zu jedem n bzw. λ können wir eine Darstellung konstruieren, deren Dimensionen gerade $2\lambda+1$ ist. Eine Basis dieses $2\lambda+1$ -dimensionalen Raumes ist durch $\{|\lambda_\mu\rangle\}$ gegeben.

Standarddarstellung:

Die allgemein gebräuchliche Notation ist

$$\begin{array}{l} \lambda \rightarrow j \quad , \quad \mu \rightarrow m \\ \hat{J}^2|j m\rangle = \hbar^2 j(j+1)|j m\rangle \quad , \quad \hat{J}_z|j m\rangle = \hbar m|j m\rangle, \\ \text{mit } j \geq 0 \quad , \quad m = -j, -j+1, \dots, j-1, j \end{array} \quad (5.11)$$

Die auf der vorherigen Seite erwähnten Relationen legen folgende Definitionen nahe:

$$\begin{aligned} |j m-1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{j(j+1) - m(m-1)}} \Lambda_- |j m\rangle \\ |j m+1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{j(j+1) - m(m+1)}} \Lambda_+ |j m\rangle \end{aligned} \quad (5.12)$$

In der Standarddarstellung werden die Operatoren $\mathbf{\Lambda}^{(j)}$ durch folgende Matrizen dargestellt:

$$\begin{aligned} \langle j m | \Lambda_z^{(j)} | j m' \rangle &= m \delta_{mm'} \\ \langle j m | \Lambda_\pm^{(j)} | j m' \rangle &= \sqrt{j(j+1) - mm'} \delta_{m,m' \pm 1} \end{aligned} \quad (5.13)$$

Beispiele:

j=0:

$$\mathbf{\Lambda} = \hat{\mathbf{J}} = 0$$

j = $\frac{1}{2}$:

$$\Lambda_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \Lambda_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Lambda_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Oder auch $\mathbf{\Lambda} = \frac{1}{2}\sigma$, wobei die Komponenten von σ die Paulischen Spinmatrizen repräsentieren:

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

j=1:

$$\Lambda_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \Lambda_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Lambda_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$

\hat{J}^2 und \hat{J}_z sind gleichzeitig scharf meßbar, da die Operatoren vertauschen. \hat{J}_x und \hat{J}_y sind nicht gleichzeitig scharf meßbar. Die Unschärfe ist in diesem Fall:

$$\begin{aligned} (\Delta \hat{J}_x)^2 &= \langle \hat{J}_x^2 - \langle \hat{J}_x \rangle^2 \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \langle j m | \Lambda_+^2 + \Lambda_-^2 + \Lambda_+ \Lambda_- + \Lambda_- \Lambda_+ | j m \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \langle j m | 2(\Lambda^2 - \Lambda_z^2) | j m \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - m^2] \geq \frac{\hbar^2}{2} \end{aligned} \tag{5.14}$$

D. h. $\Delta \hat{J}_x > 0$ außer für $j = 0$. In (5.14) wurde noch $\langle \hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2 \rangle = 0$ benutzt.

Bahndrehimpuls $\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}$:

$$\hat{L}^2 |l m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l m\rangle, \quad \hat{L}_z |l m\rangle = \hbar m |l m\rangle \tag{5.15}$$

In der Ortsdarstellung gilt:

$$\langle \mathbf{r} | \hat{L}_z |l m\rangle = \hbar m \langle \mathbf{r} |l m\rangle$$

Mit $L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ folgt:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \langle \mathbf{r} | l m \rangle = \hbar m \langle \mathbf{r} | l m \rangle$$

Daraus folgt:

$$\langle \mathbf{r} | l m \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} F_{lm}(r, \theta) \quad (5.16)$$

$\sqrt{2\pi}$ ist Konvention. Eindeutigkeit von $\langle \mathbf{r} | l m \rangle$ verlangt $e^{im(\varphi+2\pi)} = e^{im\varphi}$. Deshalb ist $e^{im2\pi} = 1$, also m und l ganzzahlig mit

$$l = 0 (s), 1 (p), 2 (d), 3 (f), \dots$$

5.2 Kugelfunktionen

Wir wollen die Eigenfunktionen des Bahndrehimpulses $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ kennenlernen. In Ortsdarstellung ist bei einer Drehung von $\psi(r, \theta, \varphi)$ nur der Winkelanteil betroffen, d. h., auch $\hat{\mathbf{L}}$ wirkt nur auf die Winkel. Wir bauen daher den Hilbertraum als Tensorprodukt von Radialwellenfunktionen und Winkelfunktionen auf der Kugeloberfläche auf:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = f_l(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) \equiv \langle \mathbf{r} | l m \rangle \quad (5.17)$$

l, m sind Indizes für die Basen, was noch zu zeigen ist. Aus (4.30) folgt:

$$\hat{L}_{\pm} = \frac{\hbar}{i} \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \pm i \frac{\hbar}{i} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

Daraus folgt:

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i \hat{L}_y = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (5.18)$$

Aus (5.12) folgen die Relationen,

$$|jm\rangle = \sqrt{\frac{(j+m)!}{(2j)!(j-m)!}} \Lambda_-^{j-m} |jj\rangle = \sqrt{\frac{(j-m)!}{(2j)!(j+m)!}} \Lambda_+^{j+m} |j-j\rangle \quad (5.19)$$

so daß man für die Eigenfunktionen des Bahndrehimpulses in der Ortsdarstellung auch schreiben kann ($j \rightarrow l$):

$$\langle \mathbf{r} | lm \rangle = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!(l-m)!}} \Lambda_-^{l-m} \langle \mathbf{r} | ll \rangle \quad (5.20)$$

mit

$$\Lambda_+ \langle \mathbf{r} | ll \rangle = 0. \quad (5.21)$$

Für (5.21) läßt sich mit (5.16) und (5.18) weiter schreiben:

$$\Lambda_+ \langle \mathbf{r} | ll \rangle = e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{il\varphi} F_l(r, \theta)$$

Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial}{\partial \theta} - l \cot \theta \right) \langle \mathbf{r} | ll \rangle = 0 \quad (5.22)$$

(5.22) spielt dieselbe Rolle wie $b\varphi_0 = 0$ beim harmonischen Oszillator. Die Lösung von (5.22) ist

$$\langle \mathbf{r} | ll \rangle = a_l f_l(r) \cdot \frac{e^{il\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \sin^l \theta \quad (5.23)$$

Für den Normierungsfaktor a_l ergibt sich

$$\int d^3r |\langle \mathbf{r} | ll \rangle|^2 = \underbrace{\int_0^\infty dr r^2 |f_l(r)|^2}_{=1} \underbrace{\int \sin \theta d\theta d\varphi a_l^2 \frac{\sin^{2l} \theta}{2\pi}}_{=1}$$

Daraus folgt:

$$1 = a_l^2 \int_0^\pi d\theta \sin^{2l+1} \theta = a_l^2 \int_{-1}^1 dx (1-x^2)^l = 2 \frac{2^{2l} (l!)^2}{(2l+1)!} a_l^2$$

Damit gilt:

$$\langle \mathbf{r} | ll \rangle = \frac{\sqrt{(2l+1)!}}{2^l l! \sqrt{2}} \frac{e^{il\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \sin^l \theta \cdot f_l(r) \quad (5.24)$$

Für $m \neq l$ folgt aus (5.17) und (5.20):

$$\langle \mathbf{r} | lm \rangle = f_l(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

mit

$$\begin{aligned} Y_{lm}(\theta, \varphi) &= a_l \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!(l-m)!}} \Lambda_-^{l-m} \frac{e^{il\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \sin^l \theta \\ &= \frac{\sqrt{(2l+1)!}}{2^l l! \sqrt{2}} \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!(l-m)! 2\pi}} \left[e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right]^{l-m} e^{il\varphi} \sin^l \theta \end{aligned}$$

Setzen wir $\sin^l \theta \equiv g(\theta)$ und $l-m = n$, so folgt:

$$\begin{aligned} \Lambda_-^n e^{il\varphi} g(\theta) &= e^{-i\varphi n} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)^n e^{il\varphi} g(\theta) \\ &= e^{i\varphi(l-n)} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} - l \cot \theta \right)^n g(\theta) \end{aligned} \quad (5.25)$$

Mit $x = \cos \theta$ gilt:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} - l \cot \theta \right) g(\theta) &= \left[(1-x^2)^{-\frac{l+1}{2}} \frac{d}{dx} (1-x^2)^{\frac{l}{2}} \right] g(\theta) \\ &= \left[\sin^{-l+1} \theta \frac{d}{d(\cos \theta)} \sin^l \theta \right] g(\theta) \end{aligned} \quad (5.26)$$

(5.26) läßt sich leicht nachrechnen:

$$x = \cos \theta \quad , \quad dx = -\sin \theta d\theta$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} (1-x^2)^{-\frac{l+1}{2}} \frac{d}{dx} (1-x^2)^{\frac{l}{2}} g(\theta) &= (1-x^2)^{-\frac{l+1}{2}} \frac{l}{2} (1-x^2)^{\frac{l}{2}-1} (-2x) g(\theta) \\ &\quad - (1-x^2)^{-\frac{l+1}{2}} (1-x^2)^{\frac{l}{2}} \frac{1}{(1-x^2)^{\frac{1}{2}}} \frac{d}{d\theta} g(\theta) \\ &= \left(-\frac{d}{d\theta} - l \cot \theta \right) g(\theta) \end{aligned}$$

Für (5.25) folgt dann

$$\Lambda_-^n e^{il\varphi} g(\theta) = e^{i\varphi(l-n)} \left[\sin^{n-l} \theta \left(\frac{d}{d(\cos \theta)} \right)^n \sin^l \theta \right] g(\theta) \quad (5.27)$$

und somit für $Y_{lm}(\theta, \varphi)$:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \frac{e^{im\varphi}}{\sin^m \theta} \left(\frac{d}{d(\cos \theta)} \right)^{l-m} \sin^{2l} \theta \quad (5.28)$$

Für Y_{l0} folgt:

$$Y_{l0} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(-1)^l}{2^l l!}} \left(\frac{d}{d(\cos \theta)} \right)^l \sin^{2l} \theta = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta) \quad (5.29)$$

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (5.30)$$

Die $P_l(x)$ heißen **Legendresche Polynome** und sind **spezielle** Kugelfunktionen. Die $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ heißen **Kugelflächenfunktionen** erster Art. Der Faktor $(-1)^l$ führt $\sin^{2l} \theta = (1-x^2)^l$ in $(x^2-1)^l$ über. Er ist in (5.28) willkürlich hinzugefügt worden. Aus (5.30) folgt, daß die $P_l(x)$ Polynome vom Grade l sind:

$$P_0(x) = 1, \quad P_1(x) = x, \quad P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1), \dots \quad (5.31)$$

$$P_l(1) = 1, \quad P_l(-1) = (-1)^l. \quad (5.32)$$

Parität der Kugelflächenfunktionen:

Aus (4.28) folgt, daß $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ in Polarkoordinaten bedeutet:

$$r \rightarrow r, \quad \theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \varphi \rightarrow \varphi + \pi$$

Daraus folgt:

1.

$$\widehat{P}\psi(r, \theta, \varphi) = \psi(r, \pi - \theta, \varphi + \pi) \quad (5.33)$$

Für die einzelnen Anteile in $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ heißt das:

$$\cos \theta \rightarrow -\cos \theta \quad , \quad \sin \theta \rightarrow \sin \theta \quad , \quad e^{im\varphi} \rightarrow (-1)^m e^{im\varphi} ,$$

2. Insgesamt folgt

$$\begin{aligned} \widehat{P}Y_{lm}(\theta, \varphi) &= Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) \\ &= (-1)^m (-1)^{l-m} Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ &= (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (5.34)$$

Die Parität der Kugelflächenfunktionen ist $\widehat{P} = (-1)^l$.3. Eine zu (5.28) analoge Darstellung für $m \rightarrow -m$ liefert:

$$Y_{l-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \quad (5.35)$$

4. Die Y_{lm} bilden eine Basis auf der Einheitskugel:

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

5. Insbesondere können Funktionen $F(\theta, \varphi)$ nach den Y_{lm} entwickelt werden:

$$F(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad , \quad a_{lm} = \int dl Y_{lm}^*(\theta, \varphi) F(\theta, \varphi) \quad (5.37)$$

Aus (5.28) folgt für die ersten Kugelflächenfunktionen:

$$\begin{aligned} Y_{00} &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} , \\ Y_{11} &= -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} e^{i\varphi} \sin \theta \quad , \quad Y_{10} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cos \theta \quad , \quad Y_{1-1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} e^{-i\varphi} \sin \theta \\ Y_{22} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} e^{i2\varphi} \sin^2 \theta \quad , \quad Y_{21} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} e^{i\varphi} \sin \theta \cos \theta \\ Y_{20} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad , \quad Y_{2-1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} e^{-i\varphi} \sin \theta \cos \theta \\ Y_{2-2} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} e^{-i2\varphi} \sin^2 \theta \end{aligned} \quad (5.38)$$

Offensichtlich ist die Wahrscheinlichkeitsdichte $|Y_{lm}|^2$ rotationssymmetrisch bezüglich der z-Achse.

5.3 Teilchen im sphärisch symmetrischen Potential

Für ein Teilchen im **Zentralfeld** ist die potentielle Energie kugelsymmetrisch. Es ist daher sinnvoll, Polarkoordinaten zu benutzen. D.h.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\hat{\mathbf{r}}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (5.39)$$

geht mit

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \quad (5.40)$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \quad (5.41)$$

$$\Rightarrow \Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \quad \text{oder} \quad \hat{p}^2 = -\frac{\hbar^2}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{r^2} \quad (5.42)$$

über in:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \psi) + \left[\frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi = E\psi} \quad (5.43)$$

Wegen des gegen Rotationen invarianten Zentralfeldes vertauschen \hat{H} , \hat{L}^2 und \hat{L}_z miteinander, d.h., diese Operatoren sind simultan diagonalisierbar. Die Eigenfunktionen $\psi(r, \theta, \varphi) = f_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ von \hat{H} sind für beliebiges $f_l(r)$ Eigenfunktionen von \hat{L}^2 und \hat{L}_z . Setzen wir diesen Separationsansatz in (5.43) ein, so folgt für die **Radialwellenfunktion** $f_l(r)$ die Differentialgleichung:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{d^2}{dr^2} (r f_l) + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] f_l(r) = E f_l(r)} \quad (5.44)$$

Ähnlich wie in der Klassischen Mechanik läßt sich hier die Größe $\hbar^2 l(l+1)/2mr^2 + V(r)$ als effektives Potential interpretieren:

$$V_{eff}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \quad (5.45)$$

Mit der Substitution

$$R_l(r) = r f_l(r) \quad (5.46)$$

folgt aus (5.44):

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} R_l''(r) + V_{eff}(r) \cdot R_l(r) = E R_l(r)} \quad (5.47)$$

Die Lösung von (5.47) hängt von l , nicht aber von m ab. **Die Eigenzustände von \hat{H} sind also bezüglich m entartet.** Wegen der Vertauschbarkeit von \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z können wir schreiben:

$$\hat{H}|lm\rangle = E|lm\rangle \quad , \quad \hat{L}^2|lm\rangle = \hbar^2 l(l+1)|lm\rangle \quad , \quad \hat{L}_z|lm\rangle = \hbar m|lm\rangle$$

Die Entartung hängt nun damit zusammen, daß auch \hat{L}_x , \hat{L}_y und \hat{L}_\pm mit \hat{H} vertauschen, denn:

$$\begin{aligned} \hat{L}_\pm|lm\rangle &\sim |lm \pm 1\rangle \quad , \quad \hat{H}|lm\rangle = E|lm\rangle \\ \Rightarrow \hat{L}_\pm \hat{H}|lm\rangle &= \hat{H} \hat{L}_\pm|lm\rangle = E \hat{L}_\pm|lm\rangle \quad \Rightarrow \quad \hat{H}|lm \pm 1\rangle = E|lm \pm 1\rangle \end{aligned}$$

zum gleichen Eigenwert E .

Wegen $\psi = f_l Y_{lm} = \frac{R_l}{r} Y_{lm}$ hat die Normierungsbedingung

$$\int_0^\infty dr r^2 |f_l(r)|^2 = \int_0^\infty dr |R_l(r)|^2 \quad (5.48)$$

die gewohnte Gestalt. (5.47) heißt auch **radiale Schrödingergleichung**. Sie ist ein-dimensional. Ihre Lösung läßt sich für beliebige $V(r)$ nicht explizit angeben. Man kann aber das Verhalten der Lösungen für große und kleine r diskutieren. Hierzu machen wir die folgende Annahme. Für $r \rightarrow 0$ soll $|V(r)|$ schwächer als $\frac{1}{r^2}$ wachsen. Daraus folgt, daß $|V(r)|r^2 \rightarrow 0$, d.h., man kann $V(r)$ gegen die Zentrifugalbarriere vernachlässigen. Dann wird aus (5.47):

$$-R_l'' + \frac{l(l+1)}{r^2} R \approx 0$$

Daraus folgt:

$$R_l \sim r^{l+1}$$

(5.49)

Lösungen der Form $R_l \sim r^{-l}$ scheiden wegen Nichtnormierbarkeit aus

$$f_l(r) \stackrel{r \rightarrow 0}{\sim} r^l \quad (5.50)$$

Für $r \rightarrow \infty$ soll $|V(r)|$ stärker als $\frac{1}{r}$ abnehmen. Damit folgt aus (5.47):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} R'' = ER$$

Deshalb gilt:

$$R = \begin{cases} a \sin kr + b \cos kr = c \sin(kr + \eta) & : E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \geq 0 \\ Ae^{-kr} + Be^{kr} & : B \equiv 0, \quad E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} < 0 \end{cases} \quad (5.51)$$

oder

$$f(r) = \begin{cases} c \frac{\sin(kr + \eta)}{r} & : E \geq 0 \\ A \frac{e^{-kr}}{r} & : E < 0 \end{cases} \quad (5.52)$$

$E < 0$: Die Forderung, daß $A \frac{\exp(-kr)}{r}$ für $r \rightarrow 0$ stetig in r^l übergeht, ist nur für bestimmte diskrete Energiewerte möglich. Die diskreten Energiewerte erhalten daher neben l die zusätzliche Quantenzahl n :

$$\hat{H}|nlm\rangle = E_{nl}|nlm\rangle \quad (5.53)$$

Wegen $f_{nl}(r) = \frac{R_{nl}(r)}{r}$ zählt n alle möglichen Längen zu einem festen l ab.

$E \geq 0$: Hier muß $\frac{\sin(kr + \eta)}{r}$ (Kugelwelle) stetig in r^l übergehen. Dies ist für jedes beliebige $E > 0$ möglich. Daher entspricht $E \geq 0$ dem kontinuierlichen Spektrum. η hat l als Index. Für $V = 0$ folgt:

$$\eta_l(V = 0) = -\frac{l\pi}{2} \quad (5.54)$$

Den durch das Potential bewirkten Phasenunterschied nennt man die **Streuphase** δ_l :

$$\delta_l = \eta_l - \eta_l(V = 0) \quad (5.55)$$

5.4 Das Wasserstoffatom

Ein Elektron im Coulombpotential $V(r) = -\frac{e^2}{r}$ ist ein einfaches Modell für ein Wasserstoffatom ($m_{Proton} = \infty$). Die Naturkonstanten sind mittels einer Skalentransformation eliminierbar.

Längen:

$$\rho = \frac{r}{a_0} \quad , \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 0.53 \text{ \AA} \quad (\text{Bohrscher Radius})$$

Energien:

$$\epsilon = \frac{E}{R_y} \quad , \quad R_y = \frac{e^2}{2a_0} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = \frac{me^4}{2\hbar^2} \approx 13.604 \text{ eV}$$

Damit geht

$$-\frac{\hbar^2}{2m} R_l''(r) + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} \right] R_l(r) = E \cdot R_l(r)$$

nach Multiplikation mit $-\frac{2ma_0^2}{\hbar^2}$ über in:

$$\boxed{\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \left[\epsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R = 0} \quad (5.56)$$

Sei $\epsilon < 0$. Der folgende Ansatz liegt nahe:

$$\boxed{R(\rho) = e^{-\alpha\rho} \rho^{l+1} \sum_{\nu=0} \beta_\nu \rho^\nu \quad , \quad \epsilon = -\alpha^2} \quad (5.57)$$

Für die ersten beiden Ableitungen von $R(\rho)$ folgt:

$$\begin{aligned} R'(\rho) &= \sum_{\nu=0} e^{-\alpha\rho} \beta_\nu \left[(\nu + l + 1) \rho^{\nu+l} - \alpha \rho^{\nu+l+1} \right] , \\ R''(\rho) &= \sum_{\nu=0} e^{-\alpha\rho} \beta_\nu \left[(\nu + l + 1)(\nu + l) \rho^{\nu+l-1} - 2\alpha(\nu + l + 1) \rho^{\nu+l} + \alpha^2 \rho^{\nu+l+1} \right] \end{aligned}$$

Einsetzen in (5.56) ergibt die Rekursion:

$$\sum_{\nu=0} e^{\alpha\rho} \beta_{\nu} \rho^{\nu} \left[(\nu+l+1)(\nu+l) \rho^{\nu+l-1} - 2\alpha(\nu+l+1) \rho^{\nu+l} + \alpha^2 \rho^{\nu+l+1} + \left(\epsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \rho^{\nu+l+1} \right] = 0$$

Daraus folgt:

$$\sum_{\nu=0} e^{\alpha\rho} \beta_{\nu} \left[((\nu+l+1)(\nu+l) - l(l+1)) \rho^{\nu+l-1} + 2(1 - \alpha(\nu+l+1)) \rho^{\nu+l} + \underbrace{(\epsilon + \alpha^2)}_{=0} \rho^{\nu+l+1} \right] = 0$$

Damit gilt:

$$\boxed{\beta_{\nu+1} [(\nu+l+2)(\nu+l+1) - l(l+1)] = 2\beta_{\nu} [\alpha(\nu+l+1) - 1]} \quad (5.58)$$

Angenommen die Taylorreihe in (5.57) bricht nicht ab. Für $\nu \gg l$ folgt:

$$\beta_{\nu+1} = \frac{2\alpha}{\nu} \beta_{\nu} \quad \Rightarrow \quad \beta_{\nu} = \frac{(2\alpha)^{\nu}}{\nu!} \beta_0$$

β_0 ist eine Normierungskonstante und R wächst dann wie:

$$R = e^{-\alpha\rho} \rho^{l+1} \underbrace{\sum_{\nu=0} \frac{(2\alpha)^{\nu}}{\nu!} \rho^{\nu}}_{e^{2\alpha\rho}} \beta_0 = \beta_0 e^{\alpha\rho} \rho^{l+1} \sim e^{\alpha\rho} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \infty$$

Diese Alternative scheidet aus. Demnach muß die Taylorreihe für ein $\nu = n_{\nu}$ abbrechen, d.h., $\beta_{n_{\nu}} \neq 0$, $\beta_{\nu} = \beta_{n_{\nu}+1} = 0$. Dies führt zu einer Bedingung für α :

$$\alpha = \frac{1}{n_{\nu} + l + 1} \equiv \frac{1}{n}, \quad n_{\nu} = 0, 1, \dots \quad (5.59)$$

n heißt **Hauptquantenzahl**. Für die Energie der gebundenen Zustände folgt mit $\epsilon = -\alpha^2 = -\frac{1}{n^2}$:

$$E_n = -\frac{R_y}{n^2} = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (5.60)$$

Wegen $n_\nu + l + 1 = n$, $n_\nu = 0, 1, \dots$ folgt für die Drehimpulsquantenzahl l zu gegebenem n :

$$0 \leq l \leq n - 1 \quad (5.61)$$

Das heißt zu $l = 0, 1, \dots, n - 1$ gehört dieselbe Energie E_n . Zu jedem l gibt es weitere $(2l + 1)$ Zustände $|lm\rangle$. Somit ist der Gesamtentartungsgrad von E_n :

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n + 2 \sum_{l=0}^{n-1} l = n + 2 \frac{n(n-1)}{2} = n^2 \quad (5.62)$$

Eigenfunktionen:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = f_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

mit

$$f_{nl}(r) = \frac{R(\rho)}{r} = c_{nl} e^{-\frac{r}{na_0}} \frac{1}{r} \left(\frac{r}{a_0}\right)^{l+1} \sum_{\nu=0}^{n-l-1} \beta_\nu \left(\frac{r}{a_0}\right)^\nu$$

und

$$\beta_{\nu+1} = \frac{2}{n} \frac{\nu + l + 1 - \frac{1}{n}}{(\nu + 1)(\nu + 2l + 2)} \beta_\nu, \quad \beta_\nu = \frac{\left(-\frac{2}{n}\right)^\nu (n - l - 1)!}{\nu!(2l + 1 + \nu)!(n - l - \nu - 1)!} \beta_0$$

Damit folgt für die Radialwellenfunktion:

$$f_{nl}(r) = c_{nl} \frac{1}{a_0} e^{-\frac{r}{na_0}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^l \sum_{\nu=0}^{n-l-1} \left(-\frac{2r}{na_0}\right)^\nu \frac{(n - l - 1)! \beta_0}{\nu!(2l + 1 + \nu)!(n - l - \nu - 1)!}$$

c_{nl} ist eine Normierungskonstante. Etwas eleganter läßt sich $f_{nl}(r)$ mit Hilfe der **verallgemeinerten Laguerre-Polynome** ausdrücken:

$$R(\rho) = e^{-\alpha\rho} \rho^{l+1} \sum_{\nu=0}^{n-l-1} \beta_\nu \rho^\nu \equiv e^{-\alpha\rho} \rho^{l+1} L(2\alpha\rho) \quad (5.63)$$

Mit $x \equiv 2\alpha\rho$ und

$$\frac{d^2 R}{dx^2} = R'' = (2\alpha)^{l+1} e^{-\frac{x}{2}} x^{l+1} \left\{ L'' + L' \left[\frac{2(l+1)}{x} - 1 \right] + L \left[\frac{1}{4} - \frac{l-1}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2} \right] \right\}$$

führt (5.63) eingesetzt in (5.56) auf eine Differentialgleichung für $L(x)$:

$$xL'' + L'[2(l+1) - x] + L \left[\frac{1}{\alpha} - (l+1) \right] = 0 \quad (5.64)$$

Die sogenannte Laguerrsche Differentialgleichung lautet

$$x \cdot L''(x) + L'(x) [p+1-x] + q \cdot L(x) = 0 \quad (5.65)$$

mit ganzzahligen $p, q \geq 0$ und einer bei $x = 0$ regulären Lösung:

$$L_q^p(x) = (-1)^p \frac{d^p}{dx^p} L_{q+p}^0(x) \quad , \quad L_q^0(x) = e^x \frac{d^q}{dx^q} (e^{-x} x^q) \quad (5.66)$$

Damit läßt sich die Radialwellenfunktion für das Wasserstoffatom einschließlich Normierungsfaktor in folgender Form schreiben:

$$\begin{aligned} f_{nl}(r) &= \frac{1}{a_0^{\frac{3}{2}}} \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} F_{nl} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \\ F_{nl}(x) &= e^{-\frac{x}{2}} x^l L_{n-l-1}^{2l+1}(x) \end{aligned} \quad (5.67)$$

f_{nl} ist normiert:

$$\int_0^\infty dr r^2 f_{n'l}(r) f_{nl}(r) = \delta_{nn'} \quad (5.68)$$

Daraus folgt:

$$\langle nlm | n'l'm' \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (5.69)$$

Das Laguerre-Polynom ist vom Grade $q = \frac{1}{\alpha} - l - 1 = n - l - 1$ wegen (5.59), d.h., die Radialwellenfunktion hat genau $n - l - 1$ **Knoten** oder Nullstellen außer $r = 0$. Bei $r = 0$ liegt eine l -fache Nullstelle vor, so daß die Gesamtzahl der Nullstellen im

Endlichen gerade $n - 1$ ist.

Die ersten Radialwellen lauten:

$$\begin{aligned}
 f_{10} &= \frac{2}{a_0^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r}{a_0}} \\
 f_{20} &= \frac{1}{(2a_0)^{\frac{3}{2}}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \\
 f_{30} &= \frac{2\sqrt{3}}{9a_0^{\frac{3}{2}}} \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right) e^{-\frac{r}{3a_0}} \\
 f_{21} &= \frac{1}{\sqrt{24}a_0^{\frac{3}{2}}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}
 \end{aligned} \tag{5.70}$$

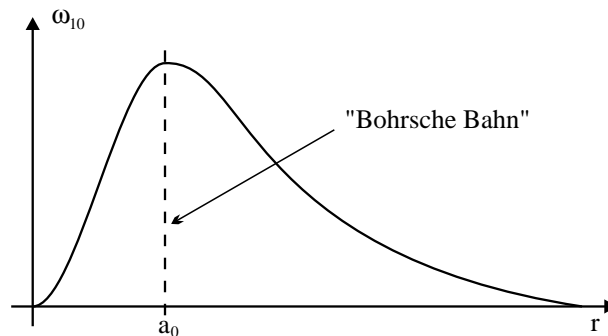
Radiale Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$\omega_{nl} = \int d^3r |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 \delta(r - r') = r^2 |f_{nl}(r)|^2 = |R_{nl}(r)|^2 \tag{5.71}$$

Speziell folgt mit $\psi_{100} = f_{10}Y_{00} = \frac{2}{\sqrt{4\pi}a_0^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r}{a_0}}$ für $\omega_{10}(r)$:

$$\omega_{10}(r) = r^2 f_{10}^2 = r^2 \frac{4}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

mit einem Maximum bei $r = a_0$.



Für den mittleren Radius und reziproken mittleren Radius folgt:

$$\langle r \rangle_{nlm} = \frac{a_0}{2} [3n^2 - l(l+1)] \quad (5.72)$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nlm} = \frac{1}{a_0 n^2} \quad (5.73)$$

Spektroskopische Nomenklatur (noch unvollständig wegen fehlendem Elektronenspin):

Eigenfunktion (Orbital)	Eigenwerte von			Radiale Quantenzahl
	\hat{H}	\hat{L}^2	\hat{L}_z	$n_\nu = n - l - 1$
ψ_{100} (1s)	-Ry	0	0	0
ψ_{200} (2s)	$-\frac{Ry}{4}$	0	0	1
ψ_{210} (2p)	$-\frac{Ry}{4}$	$2\hbar^2$	0	0
ψ_{211} (2p)	$-\frac{Ry}{4}$	$2\hbar^2$	\hbar	0
ψ_{21-1} (2p)	$-\frac{Ry}{4}$	$2\hbar^2$	$-\hbar$	0
ψ_{300} (3s)	$-\frac{Ry}{9}$	0	0	2
...				

$\mathbf{E} > \mathbf{0}$: Hier läßt sich der Radialanteil mittels der konfluenten hypergeometrischen Reihe schreiben ($E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{k}{a_0}\right)^2$):

$$R_{kl}(r) = C_{kl} e^{\pm \frac{ikr}{a_0}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^{l+1} F\left(l+1 \pm \frac{1}{ik}, 2l+2, \mp \frac{2ikr}{a_0}\right)$$

F führt für $r \rightarrow \infty$ zu einem logarithmischen Term in der Phase!

5.5 Kovalente Bindungen und das H_2 -Molekül

Das Wasserstoffatom konnte exakt behandelt werden. Bei Atomen mit mehr als einem Elektron ist dies nicht mehr möglich. Bringt man viele Atome zusammen, so tritt ein neues Phänomen auf. Das System kann seine Energie durch Kondensation erniedrigen, d. h., durch Übergang zu einem Festkörper. Die Stabilität eines Festkörpers hängt im wesentlichen vom Bindungstyp ab, wobei die Bindung von den Elektronen in der äußeren Schale (Valenzelektronen) hervorgerufen wird. Man unterscheidet vier Bindungsarten:

1. van der Waals-Bindung
2. Ionenbindung
3. kovalente Bindung
4. metallische Bindung

Als Bindungs- oder Kohäsionsenergie bezeichnet man die Energie, die notwendig ist, um den Festkörper in seine atomaren Bestandteile zu zerlegen.

Werden bei der Kondensation die Elektronenwellenfunktionen verbogen und tragen so zur Bindung bei, so nennt man dies eine kovalente Bindung. Bei der van der Waals- und Ionenbindung bleiben die Wellenfunktionen unverformt und die Bedingung $V_N(R) = \text{minimal}$ erlaubt eine zufriedenstellende Beschreibung. Diese Forderung alleine ist jetzt nicht mehr sinnvoll, da bereits *in nullter Näherung die Valenzelektronenzustände im periodischen Potential mitgenommen werden müssen*. Dieser Bindungstyp ist daher sehr viel schwieriger zu behandeln als alle anderen Arten von Bindung.

Prominente Beispiele für kovalente Bindung sind Festkörper mit Tetraederstruktur (C, Si, Ge).

Wegen der Gleichwertigkeit aller Atome existiert keine Ionenbindung und deshalb auch keine dichte Packung wie bei Ionenkristallen. Die Tetraederbindungen erinnern an die *Bindung organischer Moleküle*. D. h., die Valenzelektronen bleiben nicht an einem Atom lokalisiert, sondern haben eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen benachbarten Atomen und an den Atomen selbst.

Die kovalente Bindung zeichnet Richtungen aus. Einzelne kovalente Bindungen sind:

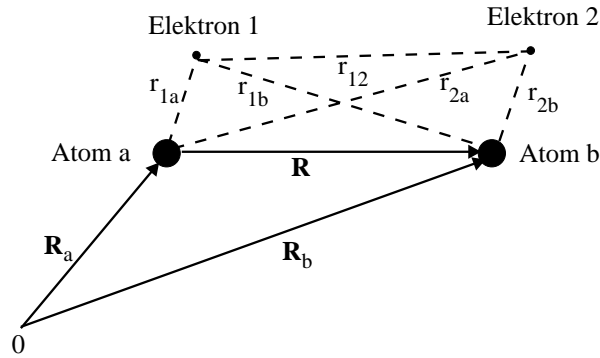
H–H	: 4.5eV
C–C	: 3.6eV
Si–Si	: 1.8eV
Ge–Ge	: 1.8eV

In vielen Festkörpern ist die Bindung sowohl ionisch als auch kovalent. Interessant ist dabei das Verhalten bei zunehmender Valenz der Partner:

Alkali-Halogenide:	I–VII	ionisch
Erdalkali-Chalcogenide:	I–VI	etwas kovalent
GaS, InSb u. s. w.:	III–V	Kovalenz überwiegt
	IV	kovalent

In der Gruppe der Erdalkali-Chalcogenide überwiegt der ionische Beitrag zur Bindung bei NaCl-Struktur, beim Zinkblendetyp hingegen der kovalente Anteil. GaS und InSb sind wichtige Halbleiter.

Wir wollen das Zustandekommen der kovalenten Bindung am Beispiel des H_2 -Moleküls demonstrieren. Darüber hinaus läßt sich auch das Heisenberg-Modell herleiten.



$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} &= \underbrace{\left(\frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} - \frac{e^2}{r_{1a}} \right)}_{\mathcal{H}_0} + \underbrace{\left(\frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} - \frac{e^2}{r_{2b}} \right)}_{\mathcal{H}_0} + \underbrace{\left(\frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}} \right)}_{\text{Störung } \mathcal{H}_1} \quad (5.74) \\
 &= \underbrace{\left(\frac{p_1^2}{2m} - \frac{e^2}{r_{1b}} \right)}_{\tilde{\mathcal{H}}_0} + \underbrace{\left(\frac{p_2^2}{2m} - \frac{e^2}{r_{2a}} \right)}_{\tilde{\mathcal{H}}_0} + \underbrace{\left(\frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{1a}} - \frac{e^2}{r_{2b}} \right)}_{\text{Störung } \tilde{\mathcal{H}}_1}
 \end{aligned}$$

Grundzustand von \mathcal{H}_0 :

$$\psi_I = \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) \quad \Rightarrow \quad E_0^{(0)} = 2\epsilon_0$$

Grundzustand von $\tilde{\mathcal{H}}_0$:

$$\psi_{II} = \varphi_a(\mathbf{r}_2) \varphi_b(\mathbf{r}_1).$$

Heitler und London:

Betrachte eine Linearkombination von ψ_I und ψ_{II} :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c_I \psi_I + c_{II} \psi_{II} \quad (5.75)$$

Dies entspricht einer störungstheoretischen Analyse, wobei c_I und c_{II} die Rolle von Variationsparametern übernehmen. Wir nehmen das Ergebnis der Rechnung vorweg:

$$E = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad \frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$$

Daraus folgt:

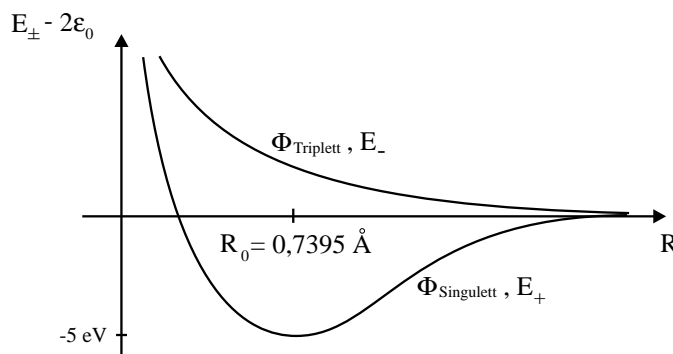
$$\begin{pmatrix} C & A \\ A^* & C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_I \\ c_{II} \end{pmatrix} = (E - 2\epsilon_0) \begin{pmatrix} 1 & S^2 \\ S^{*2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_I \\ c_{II} \end{pmatrix}$$

S, A, C sind reell, falls φ_a und φ_b reelle Werte besitzen. Daraus folgt:

$$E_{\pm} = 2\epsilon_0 + \frac{C \pm A}{1 \pm S^2}, \quad c_I = \pm c_{II} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}} \quad (5.76)$$

Die Indizes \pm zeigen symmetrische bzw. antisymmetrische Wellenfunktionen an.

Betrachte die Bindungsenergie der kovalenten Bindung



$$\Phi_{Triplett} = \psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_T(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) \quad \text{mit} \quad \psi_- = c_I[\psi_I - \psi_{II}] \quad (5.77)$$

$$\Phi_{Singulett} = \psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_S(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) \quad \text{mit} \quad \psi_+ = c_I[\psi_I + \psi_{II}] \quad (5.78)$$

Sei $A < 0$ für $R > R_0$ und $C > 0$ für fast alle R , so folgt $C + A|_{R>R_0} < 0$ und $C - A|_{R>R_0} > 0$.

Die Rechnung lautet im einzelnen:

Sei $c_I, c_{II} \in \mathcal{R}$; $1 \equiv \mathbf{r}_1, 2 \equiv \mathbf{r}_2$.

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= \int d^3r_1 d^3r_2 \left\{ c_I^2 |\varphi_a(1)|^2 |\varphi_b(2)|^2 + c_{II}^2 |\varphi_a(2)|^2 |\varphi_b(1)|^2 \right. \\ &\quad \left. + c_I c_{II} (\varphi_a^*(1) \varphi_a(2) \varphi_b^*(2) \varphi_b(1) + \varphi_a^*(2) \varphi_a(1) \varphi_b^*(1) \varphi_b(2)) \right\} \\ \langle \psi | \psi \rangle &= c_I^2 + c_{II}^2 + 2c_I c_{II} S^* S \end{aligned} \quad (5.79)$$

$$S = \int d^3r \varphi_a^*(\mathbf{r}) \varphi_b(\mathbf{r})$$

(5.80)

$$\begin{aligned} \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle &= c_I^2 \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) \underbrace{[\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1]}_{2\epsilon_0} \varphi_a(1) \varphi_b(2) \\ &+ c_{II}^2 \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_a^*(2) \varphi_b^*(1) [\tilde{\mathcal{H}}_0 + \tilde{\mathcal{H}}_1] \varphi_a(2) \varphi_b(1) \\ &+ c_{ICII} \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) [\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1] \varphi_a(2) \varphi_b(1) \\ &+ c_{ICII} \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_a^*(2) \varphi_b^*(1) [\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1] \varphi_a(1) \varphi_b(2) \end{aligned}$$

$$\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle = 2\epsilon_0 (c_I^2 + c_{II}^2) + 4\epsilon_0 S S^* c_{ICII} + C (c_I^2 + c_{II}^2) + (A + A^*) c_{ICII} \quad (5.81)$$

$$\begin{aligned} C &= \int d^3r_1 d^3r_2 |\psi_I|^2 \left(\frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}} \right) \\ &= \int d^3r_1 d^3r_2 |\psi_{II}|^2 \left(\frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{1a}} - \frac{e^2}{r_{2b}} \right) \\ A &= \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_I^* \psi_{II} \left(\frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}} \right) \end{aligned}$$

(5.82)

Normierung:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad \Rightarrow \quad c_I^2 + c_{II}^2 + 2c_{ICII} S^2 = 1$$

Bei symmetrischen Ortswellenfunktionen gilt:

$$c_I = c_{II} = \frac{1}{\sqrt{2(1 + SS^*)}} \quad (5.83)$$

Ortswellen antisymmetrisch:

$$c_I = -c_{II} = \frac{1}{\sqrt{2(1 - SS^*)}} \quad (5.84)$$

Man entnimmt (5.81) mit (5.83-84) sofort, daß man wirklich störungstheoretisch gerechnet hat, da der erste Anteil in (5.81)

$$2\epsilon_0(c_I^2 + c_{II}^2) + 4\epsilon_0 S S^* \stackrel{(5.83)}{=} \frac{4\epsilon_0}{2(1 + S S^*)} (1 + S S^*) = 2\epsilon_0$$

nichts anderes als die *ungestörte Energie* des Moleküls ist.

Mit (5.83-84) erhalten wir noch:

$$E_+ = \frac{1}{2(1 + S^2)} [4\epsilon_0 + 4\epsilon_0 S^2 + 2C + 2A] = 2\epsilon_0 + \frac{C + A}{1 + S^2} \quad (5.85)$$

$$E_- = \frac{1}{2(1 - S^2)} [4\epsilon_0 - 4\epsilon_0 S^2 + 2C - 2A] = 2\epsilon_0 + \frac{C - A}{1 - S^2} \quad (5.86)$$

Wir finden somit für die Wechselwirkung zwischen zwei H-Atomen im *Singulettzustand*

$$v_S \approx C + A \quad , \quad \Phi_S = \psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_S(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2), \quad (5.87)$$

und im *Tripletzustand*:

$$v_T \approx C - A \quad , \quad \Phi_T = \psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_T(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2). \quad (5.88)$$

Die Spinfunktionen lassen sich mit $1 \equiv \mathbf{S}_1$, $2 \equiv \mathbf{S}_2$ und Index $0, 0 \equiv S$, $M_S \equiv S^z$ explizit angeben:

$$\chi_S(1, 2) \equiv \chi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)],$$

wobei

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\chi_T(1, 2) = \begin{cases} \chi_{1,1}(1, 2) = \alpha(1)\alpha(2) \\ \chi_{1,0}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \chi_{1,-1}(1, 2) = \beta(1)\beta(2) \end{cases} \quad (5.89)$$

Wir wollen $v_{S/T}(1, 2)$ noch in direkte und Spin-Spin-Wechselwirkung aufspalten. Hierzu ersetzt man formal:

$$v_{S/T}(1, 2) \approx C \pm A = C - \frac{1}{2} [1 + 4\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2] A \equiv v(1, 2) \quad (5.90)$$

Überprüfung:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} [1 + 4\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2] &= \frac{1}{2} [1 + 4\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2] = \frac{1}{2} \left[1 + 4 \left(\frac{1}{2} S^2 - \frac{3}{4} \right) \right] \\ \Rightarrow \frac{1}{2} \left[1 + 4 \left(\frac{1}{2} S^2 - \frac{3}{4} \right) \right] \underbrace{|S=0, S^z=0\rangle}_{\text{Singulett}} &= -1 |S=0, S^z=0\rangle, \\ \frac{1}{2} \left[1 + 4 \left(\frac{1}{2} S^2 - \frac{3}{4} \right) \right] \underbrace{|S=1, S^z=1, 0, -1\rangle}_{\text{Triplett}} &= 1 |S=0, S^z=1, 0, -1\rangle, \end{aligned}$$

Somit:

$$v(1, 2) = C - \frac{1}{2} [1 + 4\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2] A = \underbrace{\frac{1}{4}(4C - 2A)}_{\frac{1}{4}(v_S + 3v_T)} - \underbrace{2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 A}_{v_T - v_S}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} v(1, 2) &= v_D(1, 2) + v_E(1, 2) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \\ v_D(1, 2) &= \frac{1}{4} [v_S(1, 2) + 3v_T(1, 2)] \\ v_E(1, 2) &= v_T(1, 2) - v_S(1, 2) \end{aligned} \tag{5.91}$$

Wegen $v_T(1, 2) - v_S(1, 2) > 0$ für alle Abstände ist die Wechselwirkung zwischen 2 Wasserstoffatomen immer *antiferromagnetischer* Natur.

Ferromagnetische Wechselwirkung gibt es im Prinzip erst, wenn *jedes Atom mehr als ein Valenzelektron* mitbringt.

Anschaulich entspricht v_D der über alle Spinzustände des H_2 -Systems gemittelten Wechselwirkung mit P_S und P_T als Projektionsoperator:

$$v(1, 2) = v_S P_S + v_T P_T$$

$$\begin{aligned} P_S &= \frac{1}{2} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) (\langle\uparrow\downarrow| - \langle\downarrow\uparrow|) \\ P_T &= |\uparrow\uparrow\rangle \langle\uparrow\uparrow| + |\downarrow\downarrow\rangle \langle\downarrow\downarrow| + \frac{1}{2} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) (\langle\uparrow\downarrow| - \langle\downarrow\uparrow|) \end{aligned}$$

damit erhält man:

$$\begin{aligned}
 \langle v(1,2) \rangle &= \frac{\left(\langle \uparrow\uparrow | + \langle \downarrow\downarrow | + \frac{1}{\sqrt{2}}[\langle \uparrow\downarrow | - \langle \downarrow\uparrow |] \right) (v_S P_S + v_T P_T) (|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle)}{\left(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle + \frac{2}{\sqrt{2}}|\uparrow\downarrow\rangle \right) \left(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle + \frac{2}{\sqrt{2}}|\uparrow\downarrow\rangle \right)} \\
 &+ \frac{\left(\langle \uparrow\uparrow | + \langle \downarrow\downarrow | + \frac{1}{\sqrt{2}}[\langle \uparrow\downarrow | - \langle \downarrow\uparrow |] \right) (v_S P_S + v_T P_T) \frac{2}{\sqrt{2}}|\uparrow\downarrow\rangle}{\left(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle + \frac{2}{\sqrt{2}}|\uparrow\downarrow\rangle \right) \left(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle + \frac{2}{\sqrt{2}}|\uparrow\downarrow\rangle \right)} \\
 &= \frac{1}{4}(v_S + 3v_T)
 \end{aligned}$$

*

Heisenberg-Modell:

Verallgemeinert man die obigen Überlegungen für eine periodische Anordnung von N Spinoperatoren, so gelangt man zum Heisenberg-Modell:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j;i \neq j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g\mu_B \sum_i \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i \quad (5.92)$$

Die Spinoperatoren genügen den Vertauschungsrelationen:

$$\begin{aligned}
 [\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j] &= 0 \quad \text{für } i \neq j \\
 [S_i^x, S_i^y] &= iS_i^z \quad (\text{zyklisch}) \\
 [S_i^z, S_i^\pm] &= \pm S_i^\pm \\
 S_i^\pm &= S_i^x \pm iS_i^y
 \end{aligned} \quad (5.93)$$

Den Operator \mathbf{S}^2 ersetzt man in der Regel durch seinen Eigenwert $\mathbf{S}^2 = S(S+1)$. Es ist ferner sinnvoll $\hbar = 1$ zu benutzen.

Den Eigenzustand von S^z bezeichnen wir mit $|m\rangle$:

$$\begin{aligned}
 S^z |m\rangle &= m |m\rangle \quad , \quad m = -S, -S+1, \dots, S-1, S \\
 S^\pm |m\rangle &= \sqrt{S(S+1) - m^2 \mp m} |m \pm 1\rangle \\
 S^+ |m = S\rangle &= 0 \quad , \quad S^- |m = -S\rangle = 0
 \end{aligned}$$

Bezeichnet $|m\rangle_i$ den Zustand des i -ten Spins, dann ist der Grundzustand für ein System in dem alle Spins in die positive z -Richtung zeigen:

$$|0\rangle \equiv \prod_i |S\rangle_i \quad (5.94)$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}|0\rangle &= \left[-\sum_{i \neq j} J_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + s_i^z S_j^z) - g\mu_B H_z \sum_i S_i^z \right] |0\rangle \\
&= \left[-\sum_{i \neq j} J_{ij} S^2 - g\mu_B H_z S \right] |0\rangle
\end{aligned} \tag{5.95}$$

(5.95) zeigt, daß $|0\rangle$ in der Tat ein Eigenvektor von \mathcal{H} ist. Der tiefste Eigenwert liegt dann vor, wenn alle $J_{ij} > 0$ sind (*ferromagnetische Wechselwirkung*). Die angeregten Zustände mit einem und mehr umgeklappten Spins und die zugehörige Energie lassen sich dann nicht mehr exakt berechnen. Die elementaren Anregungen, die quantisierten Spinwellen entsprechen, heißen *Magnonen*.

Wir werden später bei der Behandlung der Molekularfeldtheorie auf (5.92) zurückkommen.

*

Von besonderem Interesse ist noch das *Vorzeichen der Wechselwirkung* J_{ij} in (5.92). Aus (5.91) geht hervor, daß für den hypothetischen Festkörper *metallischer Wasserstoff* die Wechselwirkung zwischen den Spins immer antiferromagnetischer Natur wäre. Dies entspricht $J_{ij} < 0$ in (5.92). Das Vorzeichen von J_{ij} ist durch ein Austauschintegral vom Typ A in (5.82) gegeben:

$$J_{ij} = \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) V_{ij} \varphi_i(2) \varphi_j(1) \tag{5.96}$$

Wellenfunktionen mit s-Charakter:

Im Bereich des Überlapps $\varphi_i^*(1) \varphi_j(2) > 0$ favorisieren die abstoßenden Terme wie $\frac{e^2}{r_{ij}}$ den Ferromagnetismus, anziehende Terme wie $-\frac{e^2}{r_{ij}}$ favorisieren den Antiferromagnetismus. Die anziehenden Terme tragen wenig bei, wenn der Überlapp weit von den Kernen entfernt ist:

$J_{ij} > 0$: Für große r_{ij} und kleine orbitale Radien und für kleine Werte der Wellenfunktionen in Kernnähe ($l > 0$, da $\varphi(r) \sim r^l$ für $r \rightarrow 0$). Tatsächlich ist meist $J_{ij} > 0$ für nächste Nachbarn in *3d-Übergangsmetallverbindungen* und in *Seltenen Erdverbindungen*.

Man hat schon früh versucht zumindest qualitativ die verschiedenen Arten von Magnetismus zu erklären (Bethe). Semiquantitative Ergebnisse für Übergangsmetalle:

Diese Kurven erklären einen anderen Effekt qualitativ. Beim Fe liegt das Maximum von $J(r)$ rechts vom Gleichgewichtsabstand R_0 . Für parallele Spins führt der Austausch-term daher zu einer zusätzlichen abstoßenden Kraft zwischen zwei Atomen. Mit zunehmender Temperatur wird diese Kraft wegen abnehmender Magnetisierung kleiner. Diese abnehmende Kraft wirkt daher der normalen Ausdehnung bei Temperaturzunahme entgegen. In (Fe,Ni)-Legierungen können sich beide Effekte in einem größeren Temperaturintervall gegenseitig kompensieren (Invar-Effekt: Thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \approx 0$).

5.6 Normaler Zeeman-Effekt

Wir betrachten nun ein Elektron in einem Zentralfeld $V(r)$ in Gegenwart eines homogenen Magnetfeldes $B = \text{rot} \mathbf{A}$ mit $\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}$. Hamiltonoperator:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V(r) \\ &= \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m}}_{=\hat{H}_0} + V(r) + \underbrace{\frac{e}{2mc^2} A^2}_{\mathcal{O}(B^2)} - \frac{e}{2mc} (\mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \mathbf{A}) \end{aligned}$$

Daraus folgt für nicht zu starke Magnetfelder:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{e}{2mc} (\mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \mathbf{A}) \quad (5.97)$$

Wegen $\mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} = \frac{1}{2} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}} = \frac{1}{2} \mathbf{B} (\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{p}} \mathbf{A}$ folgt:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{e}{2mc} \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B} = \hat{H}_0 - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B} \quad (5.98)$$

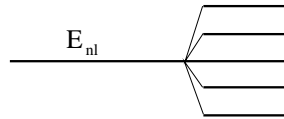
$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \frac{e}{2mc} \hat{\mathbf{L}} \quad (5.99)$$

Legt man die z -Achse in \mathbf{B} -Richtung, so hat $\hat{H}_0 - \frac{e}{2mc} \hat{\mathbf{L}}_z$ dieselben Eigenfunktionen $|nlm\rangle$ wie \hat{H}_0 , nur die Eigenwerte haben sich geändert $\hat{H}_0 |nlm\rangle = E_{nl} |nlm\rangle$. Daraus folgt:

$$E_{nlm} = E_{nl} - m\mu_B B \quad , \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} > 0 \quad (5.100)$$

μ_B heißt *Bohrsches Magneton* und ist eine natürliche Maßeinheit für magnetische Momente. Die $(2l+1)$ -fache Entartung bezüglich m wird durch das Magnetfeld vollständig aufgehoben. Anhand optischer Übergänge im Atom beobachtet man diese Aufspaltung

Aufhebung der Entartung durch ein Magnetfeld:



$$\begin{aligned} \omega_{nlm,n'l'm'} &= \frac{1}{\hbar} (E_{nlm} - E_{n'l'm'}) \\ &= \underbrace{\frac{1}{\hbar} (E_{nl} - E_{n'l'})}_{=\omega_{nl,n'l'}} + \underbrace{\frac{1}{\hbar} \mu_B B (m - m')}_{=\omega_L} \end{aligned}$$

ω_L heißt *Lamorfrequenz*.

Auswahlregeln:

Es sind nur Übergänge erlaubt, für die gilt:

$$\Delta l = \pm 1 \quad , \quad \Delta m = 0, \pm 1$$

Die wirklich beobachtete Linienstruktur ist allerdings wegen des Spins der Elektronen viel komplizierter (Anomaler Zeeman-Effekt).

Es wurde oben ein bestimmtes Vektorpotential zu \mathbf{B} ausgewählt. Es erhebt sich die Frage, ob die Ergebnisse unabhängig von dieser speziellen Eichung sind. Ja, denn die Schrödingergleichung behält ihre Form bei Umeichung. Die *Eichtransformation* entspricht einer *unitären Transformation* im Hilbertraum. Eichinvarianzen sind die wichtigsten Symmetrien in der Natur; dies sprengt allerdings den Rahmen der gegenwärtigen Vorlesung.

Kapitel 6

Streutheorie

6.1 Streuquerschnitt und Partialwellen

Die Streuung von Teilchen an einem Target sei durch ein Potential $V(\mathbf{r})$ gekennzeichnet. Auch hier werden wir uns auf ein rotationssymmetrisches Potential beschränken und die ungebundenen Zustände (*Streuzustände*) näher betrachten.

Voraussetzung an $V(r)$: Das Potential soll für $r \rightarrow \infty$ stärker als $\frac{1}{r}$ abfallen (dies wird auch von einem abgeschirmten Coulombpotential erfüllt).

Stationäre Streuzustände $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sind Lösungen der Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad \frac{\hbar^2 k^2}{2m} > 0 \quad (6.1)$$

$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ zeigt asymptotisches Verhalten:

$$\boxed{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) + f(\Omega) \frac{\exp(ikr)}{r}} \quad (6.2)$$

(6.2) entspricht einer *auslaufenden Kugelwelle* mit richtungsabhängiger Amplitude. Die analysierte Struktur von (6.2) wurde bereits in (5.52) notiert.

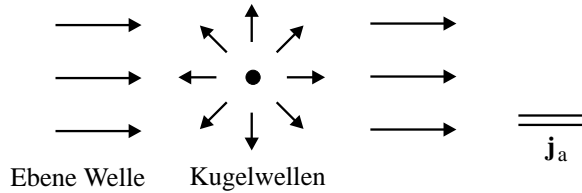
Aufgabe ist es nun, $f(\Omega)$ bei vorgegebenem \mathbf{k} und k^2 (Energie) zu finden.

Bei einem Streuprozeß passiert folgendes. Der einfallende Strahl von Teilchen besitzt für eine ebene Welle die Stromdichte:

$$\mathbf{j}_e = \frac{\hbar}{2mi} [\psi_e^* \nabla \psi_e - \psi_e \nabla \psi_e^*] = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} \quad (6.3)$$

Der auslaufende Strahl von gestreuten Teilchen besitzt die Stromdichte:

$$j_a = \frac{\hbar |\mathbf{k}|}{m} \frac{|f(\Omega)|^2}{r^2} \quad (6.4)$$



Die Zahl der pro Raumwinkeleinheit auslaufenden Teilchen ist dann

$$dN = j_a dS = j_a r^2 d\Omega \quad \Rightarrow \quad \frac{dN}{d\Omega} = j_a r^2 \quad (6.5)$$

Als *differentiellen Wirkungsquerschnitt* definiert man:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{j_e} \frac{dN}{d\Omega} = \frac{j_a r^2}{j_e} = |f(\Omega)|^2 \quad (6.6)$$

Strenggenommen wurde bei der Bildung von j_a die Interferenz zwischen $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ und $f(\Omega) \frac{\exp(ikr)}{r}$ vernachlässigt. Zur Rechtfertigung des obigen Vorgehens sollte man aus den stationären Streuzuständen Wellenpakete bilden (eine sehr schöne Diskussion ist in *Quantum Mechanics* von G. Baym zu finden).

$f(\Omega)$ heißt *Streuamplitude* und hat, wie man (6.2) entnehmen kann, die Dimension einer Länge. Für ein Zentralpotential ist das Problem rotationsinvariant um die \mathbf{k} -Achse. Daraus folgt, daß $f(\Omega)$ unabhängig von φ ist:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \theta) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) + f(\theta) \frac{\exp(ikr)}{r} \quad (6.7)$$

An Stelle der Gleichung (6.1) tritt die radiale Schrödingergleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R_l = E R_l \quad \text{mit} \quad R_l = r f_l \quad (6.8)$$

Mit $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, $V = \frac{\hbar^2}{2m} U$ wird aus (6.8):

$$\boxed{\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l(r) = 0} \quad (6.9)$$

Die asymptotische Lösung haben wir bereits kurz diskutiert. Wir schreiben sie als

$$R_l \xrightarrow{r \rightarrow \infty} a_l \sin(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l) \quad (6.10)$$

δ_l entspricht der Phasenverschiebung gegenüber $U = 0$: $\delta_l = 0$.

Die bereits abgezogene feste Phasenverschiebung $\frac{\pi l}{2}$ folgt aus der freien Bewegung eines Teilchens bei festem Drehimpuls. Mit $V = 0$ folgt:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{d^2}{dr^2}(rf) + \left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right] f = 0 \\ \Rightarrow & \left[-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right] f = 0 \\ \Rightarrow & \left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - 1 \right] f(\rho) = 0 \quad \text{mit } \rho = kr \end{aligned} \quad (6.11)$$

(6.11) ähnelt der Besselschen Differentialgleichung:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d}{dx} + \left(1 - \frac{p^2}{x^2} \right) \right] I(x) = 0$$

Tatsächlich entspricht (6.11) der DGL der *sphärischen* Bessel- und Neumannfunktionen mit den 2 linear unabhängigen Lösungen

$$\boxed{\begin{aligned} j_l(\rho) &= \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} I_{l+\frac{1}{2}}(\rho) \longrightarrow \begin{cases} \frac{1}{\rho} \sin(\rho - \frac{\pi l}{2}) & , \rho \rightarrow \infty \\ \frac{\rho^l}{(2l+1)!!} & , \rho \rightarrow 0 \end{cases} \\ n_l(\rho) &= \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} N_{l+\frac{1}{2}}(\rho) \\ &= (-1)^{l+1} \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} I_{-l-\frac{1}{2}}(\rho) \longrightarrow \begin{cases} -\frac{1}{\rho} \cos(\rho - \frac{\pi l}{2}) & , \rho \rightarrow \infty \\ -(2l-1)!! \rho^{-l-1} & , \rho \rightarrow 0 \end{cases} \end{aligned}} \quad (6.12)$$

j_l bezeichnet die *Sphärische Besselfunktion* und n_l die *Sphärische Neumannfunktion*. Wegen $f_l(\rho) \sim \rho^l$ kommt nur j_l in Frage und die allgemeine Lösung für $V = 0$ lautet:

$$\psi_{E,lm}(r, \theta, \varphi) = a_{E,lm} J_l(kr) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (6.13)$$

Da andererseits $\psi_E(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ ein freies Teilchen beschreibt, ist $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ entwickelbar:

$$\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \cdot j_l(kr) \quad (6.14)$$

Legen wir die z -Achse in \mathbf{k} -Richtung $\mathbf{k}\mathbf{r} = kr \cos(\theta)$ so führt dies auf:

$$\exp(ikr \cos(\theta)) = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) j_l(kr) \quad (6.15)$$

Wir kehren zum Streuproblem für $V \neq 0$ zurück. (6.10) folgt also direkt aus der 1. Relation in (6.12). Wegen der Rotationsinvarianz ist $\psi_{\mathbf{k}}$ unabhängig von φ , d. h., $Y_{lm} \rightarrow Y_{l0} \sim P_l(\cos \theta)$, so daß wir für die vollständige Lösung des Streuproblems (6.8-9) schreiben können ¹

$$\psi_{\mathbf{k}}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{R_e(r)}{r} P_l(\cos \theta) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{a_l}{r} \sin(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l) \cdot P_l(\cos \theta) \quad (6.16)$$

(6.16) heißt *Partialwellenzerlegung*.

Mit (6.15) und $P_l(1) = 1$ folgt für (6.2):

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(r, \theta) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \exp(ikz) + f(\theta) \frac{\exp(ikr)}{r} \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \left[i^l (2l+1) j_l(kr) + f_l \frac{\exp(ikr)}{r} \right] P_l(\cos \theta) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{P_l(\cos \theta)}{r} \left[\left(f_l + \frac{2l+1}{2ik} \right) \exp(ikr) - (-1)^l \frac{2l+1}{2ik} \exp(-ikr) \right] \end{aligned} \quad (6.17)$$

¹Die Streulösung (6.7) ist kein Eigenzustand zu \hat{L}^2 , wohl ist die ebene Welle Eigenfunktion zu $\hat{L}_{\mathbf{k}}$, da sie bei Rotation um \mathbf{k} in sich übergeht. $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) = \exp(ikr \cos \theta)$ ist unabhängig von φ und daher Eigenfunktion von $\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ zum Eigenwert $L_z = \hbar m = 0$. Deswegen kann der Streuzustand nach $f_l Y_{lm=0}$ entwickelt werden.

wobei wir auch die Streuamplitude $f(\theta)$ nach Kugelflächenfunktionen entwickelt haben:

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} f_l P_l(\cos \theta) \quad (6.18)$$

und für die j_l die asymptotische Form benutzt haben:

$$\begin{aligned} j(kr) &= \frac{1}{kr} \sin \left(kr - \frac{\pi l}{2} \right) \\ &= \frac{(-i)^l}{2ikr} \left(\exp(ikr) - (-1)^l \exp(-ikr) \right), \quad (\pm i)^l = \exp(\pm i \frac{\pi l}{2}) \end{aligned} \quad (6.19)$$

Andererseits folgt aus (6.16):

$$\psi_{\mathbf{k}}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{P_l(\cos \theta)}{r} \left[a_l \frac{e^{-i(\frac{\pi l}{2} - \delta_l)}}{2i} \exp(ikr) - a_l \frac{e^{i(\frac{\pi l}{2} - \delta_l)}}{2i} \exp(-ikr) \right] \quad (6.20)$$

so daß ein Vergleich von (6.17) und (6.20) liefert:

$$a_l \frac{e^{i(\frac{\pi l}{2} - \delta_l)}}{2i} = (-1)^l \frac{2l+1}{2ik} = \exp(i\pi l) \frac{2l+1}{2ik}$$

Daraus folgt:

$$a_l = e^{\frac{i\pi l}{2}} e^{i\delta_l} \frac{2l+1}{k} = i^l \frac{2l+1}{k} e^{i\delta_l} \quad (6.21)$$

$$f_l = \frac{2l+1}{2ik} \left[e^{2i\delta_l} - 1 \right] = \frac{2l+1}{k} e^{i\delta_l} \sin \delta_l \quad (6.22)$$

Setzen wir (6.21) in (6.20) ein, so folgt:

$$\psi_{\mathbf{k}}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \theta) \frac{2l+1}{2i} \left[-i^{2l} \frac{e^{-ikr}}{kr} + e^{2i\delta_l} \frac{e^{ikr}}{kr} \right] \quad (6.23)$$

so sehen wir, daß die auslaufende l -Kugelwelle gegenüber der einlaufenden eine Phasenverschiebung von $e^{i\delta_l}$ aufweist.

Einsetzen von (6.21) in (6.18) liefert:

$$f(\Omega) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l \cdot P_l(\cos \theta) \quad (6.24)$$

$f(\Omega)$ ist damit durch die Phasenverschiebung der Partialwellen ausgedrückt und für den Streuquerschnitt folgt

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= |f(\theta)|^2 \\ &= \frac{1}{k^2} \sum_{ll'} (2l+1)(2l'+1) e^{i(\delta_l - \delta_{l'})} \sin \delta_l \sin \delta_{l'} P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) \end{aligned} \quad (6.25)$$

Totaler Wirkungsquerschnitt:

$$\sigma_{total} = \int d\Omega |f(\theta)|^2 = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l \quad (6.26)$$

Dies folgt aus $\int d\Omega P_l P_{l'} = \delta_{ll'} \frac{4\pi}{2l+1} \cdot \sigma_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l$ ist der Beitrag der Partialwelle mit Drehimpuls l zum totalen Streuquerschnitt

$$\sigma_{total} = \sum_l \sigma_l$$

Offensichtlich kann jede Partialwelle maximal $\sigma_l^{max} = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1)$ für $\delta_l = \frac{\pi}{2} + n\pi$ beitragen. Man spricht dann von *Resonanz im l -Kanal*.

Eine wichtige Identität folgt aus (6.24) und (6.26). Wegen $Im(f(\theta=0)) = \sum_l Im(f_l) = \sum_l \frac{1}{k} (2l+1) \sin^2 \delta_l = \sum_l \frac{k}{4\pi} \sigma_l$ folgt:

$$\sigma_{total} = \frac{4\pi}{k} Im(f(0)) \quad (6.27)$$

(6.27) heißt *optisches Theorem*. Es ist eigentlich eine Konsequenz der Kontinuitätsgleichung. Der gesamte Teilchenfluß durch eine große Kugeloberfläche um das Streuzentrum muß verschwinden.

6.2 Streuphasen und Bornsche Näherung

Die Phasenverschiebungen oder Streuphasen δ_l bestimmen vollständig den differentiellen und den totalen Streuquerschnitt (6.27). Man kann sie im großen Abstand vom Streuzentrum beobachten. Sie entstehen allerdings in unmittelbarer Umgebung des Streuzentrums. Wir wollen daher eine Form für δ_l herleiten, in die alle Informationen aus dem Bereich $0 \leq r \leq \infty$ eingeht:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \tilde{U} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \tilde{R}_l(r) = 0 \quad (6.28)$$

$$\tilde{R}_l(r \rightarrow \infty) \sim \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \tilde{\delta}_l\right) \quad (6.29)$$

Wir multiplizieren (6.28) mit R_l , (6.9) mit \tilde{R}_l und bilden die Differenz:

$$\begin{aligned} & R_l \left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \tilde{U} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \tilde{R}_l - \tilde{R}_l \left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \tilde{U} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l = 0 \\ \Rightarrow & R_l \tilde{R}_l'' - \tilde{R}_l R_l'' = \frac{d}{dr} (R_l \tilde{R}_l' - \tilde{R}_l R_l') = -(U - \tilde{U}) R_l \tilde{R}_l \end{aligned}$$

Wegen $R_l(0) = \tilde{R}_l(0) = 0$ ergibt die Integration:

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty dr \frac{d}{dr} (R_l \tilde{R}_l' - \tilde{R}_l R_l') \\ &= R_l(\infty) \tilde{R}_l'(\infty) - \tilde{R}_l(\infty) R_l'(\infty) = - \int dr (U - \tilde{U}) r_l \tilde{R}_l \\ &\sim k \left[\sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l\right) \cos\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \tilde{\delta}_l\right) - \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \tilde{\delta}_l\right) \cos\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l\right) \right] \\ &= k \sin(\delta_l - \tilde{\delta}_l) \end{aligned}$$

$$\sin(\delta_l - \tilde{\delta}_l) = -\frac{1}{k} \int_0^\infty dr (U - \tilde{U}) R_l \tilde{R}_l \quad (6.30)$$

Nützliche Folgerungen:

- (a)
- $\tilde{U} \equiv 0 \Rightarrow \tilde{\delta}_l, \tilde{R}_l = kr j_l(kr)$
- . Daraus folgt:

$$\sin \delta_l = -\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty dr r V(r) j_l(kr) R_l(r) \quad (6.31)$$

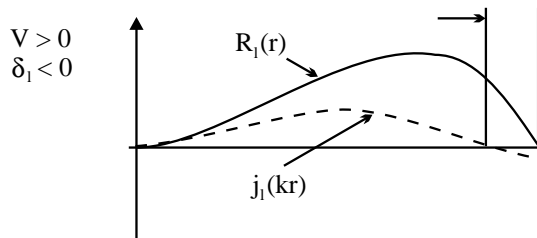
Dies entspricht einer Integralformel für die Streuphase, in die alle Information aus $[0, \infty]$ eingeht. Für eine quantitative Berechnung von δ_l muß natürlich die Differentialgleichung für R_l gelöst werden.

- (b) Für sehr kleine Unterschiede
- $\Delta V = V - \tilde{V}$
- ist auch
- $\delta_l - \tilde{\delta}_l = \Delta\delta_l$
- sehr klein und wir erhalten mit
- $\tilde{R}_l \approx R_l$
- aus (6.30):

$$\Delta\delta_l = -\frac{2m}{\hbar^2 k} \int_0^\infty dr \Delta V R_l^2 \quad (6.32)$$

(6.32) erlaubt eine *eindeutige* Festlegung von δ_l , indem wir uns das Potential von 0 bis V in kleinen Schritten aufgebaut denken.

Man entnimmt (6.32) auch, daß *positive Potentialzuwächse negative Streuphasenänderungen* bewirken und umgekehrt. Ein positives Potential hat abstoßenden Charakter. $\delta_l < 0$ bewirkt, daß die Radialwellenfunktion nach außen verlagert wird (für $V < 0$ entsprechend umgekehrt):

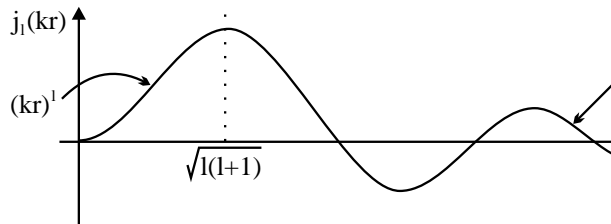


- (c) Aus (6.31) folgt die
- Bornsche Näherung für die Streuphase*
- im Falle eines
- schwachen Potentials*
- . Schwaches Potential heißt:
- $|V| \ll E - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$
- bzw.
- $|U| \ll k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}$
- in (6.9). Dann ist auch
- δ_l
- klein und
- R_l
- wird nur wenig von
- $R_l^0 = kr j_l(kr)$
- abweichen.

Bornsche Näherung:

$$\delta_l = -\frac{2mk}{\hbar^2} \int_0^\infty dr r^2 V(r) j_l^2(kr) \quad (6.33)$$

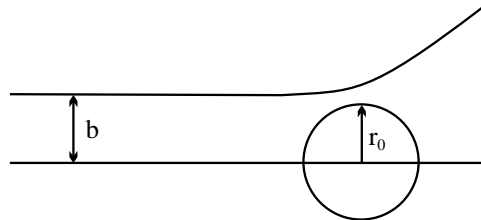
- (d) *Potentiale mit endlicher Reichweite:* Hier bietet sich eine *andere Abschätzung* an. Endliche Reichweite heißt $V(r) \approx 0$ für $r \geq r_0$. $j_l(kr)$ hat erstes und größtes Maximum bei $kr \approx \sqrt{l(l+1)}$:



Das Integral in (6.31) erstreckt sich nur noch bis r_0 :

$$\sin \delta_l = -\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^{r_0} dr r V(r) j_l(kr) R_l(r)$$

Für $kr_0 \ll \sqrt{l(l+1)}$ liegt das Maximum von j_l weit außerhalb der Reichweite des Potentials. Daraus folgt, daß das Integral sehr klein und damit $\sin \delta_l$ für $kr_0 \ll l$ vernachlässigbar wird. Anschaulich bedeutet das (klassisch):



Ein Teilchen mit Drehimpuls $L = |\mathbf{r} \times \mathbf{p}| = b \cdot p$ wird nicht gestreut für $b > r_0$. Mit $L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$ und $p = \hbar k$ führt diese Ungleichung auf $b = \frac{\hbar \sqrt{l(l+1)}}{\hbar k} \approx \frac{l}{k} \Rightarrow \mathbf{L} > r_0 \hat{=} \frac{l}{k} > r_0 \Rightarrow kr_0 < l$. **Beispiel:** Kernkräfte: $r_0 \approx 10^{-13}$ cm. Damit erfolgt nur s-Wellenstreuung für $kr \leq 1$. Für Protonen bedeutet das:

$$E < \frac{\hbar^2}{2mr_0^2} \approx 10^8 \text{ eV} = 100 \text{ MeV}$$

- (e) *Niederenergiestreuung*: Was passiert im Limes kleiner Energien $E \rightarrow 0$? D. h. wir betrachten den Fall $kr_0 \ll 1$. In diesem Fall verhält sich $R_l \sim (kr)^{l+1}$ und $j_0(kr \rightarrow 0) = \frac{\sin kr}{kr} \rightarrow 1$. Damit wird:

$$\lim_{k \rightarrow 0} = \begin{cases} 0 & , \quad l \neq 0 \\ -a & , \quad l = 0 \end{cases} \quad (6.34)$$

mit

$$a = \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty dr r V(r) \lim_{k \rightarrow 0} \frac{R_0(r)}{k} \sim \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^{r_0} dr r^2 V(r) \quad (6.35)$$

$a \equiv$ *Streulänge* (je nach Vorzeichen des Potentials positiv oder negativ). Aus (6.24) folgt für die Streuamplitude $f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^\infty (2l+1) \exp(i\delta_l) \sin \delta_l \cdot P_l(\cos \theta)$:

$$\lim_{k \rightarrow 0} f(\theta) = -a \quad (6.36)$$

Mit (6.26) ergibt sich in diesem Fall für den totalen Streuerschnitt:

$$\lim_{k \rightarrow 0} \sigma_{total} = 4\pi a^2 \quad (6.37)$$

Das entspricht klassisch der Streuung an einer Kugel mit dem Radius $2|a|$.

6.3 Beispiele für die Streuung an Potentialen endlicher Reichweite

Wir betrachten jetzt Potentiale für die $V(r) \equiv 0$ für $r > r_0$. Hierfür sind die stationären Kugelwellen in

$$\psi_{Elm}(\mathbf{r}) = f_{El}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (6.38)$$

durch die Linearkombinationen der Funktionen in (6.12) gegeben:

$$f_{El}^0(r) = A j_l(kr) + B n_l(kr) \quad (6.39)$$

Wegen des asymptotischen Verhaltens für $r \rightarrow \infty$ in (6.10) und (6.12):

$$\begin{aligned} f_{El}(r) &\sim \frac{1}{r} \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l\right), \\ j_l(kr) &\sim \frac{1}{kr} \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right), \\ n_l(kr) &\sim -\frac{1}{kr} \cos\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right), \end{aligned}$$

folgt für die Koeffizienten A und B :

$$A = \cos \delta_l \quad , \quad B = -\sin \delta_l \quad (6.40)$$

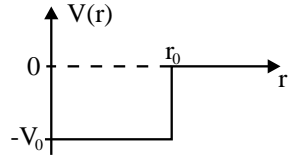
Durch stetig differenzierbares Anpassen von (6.39) an die Lösung im Bereich $[0, r_0]$ mit $V \neq 0$ erhält man einmal die Norm von f_{El} , zum anderen die Streuphase selbst. An der Norm ist man bei Streuproblemen oft nicht interessiert. Wir bilden daher den Quotienten der Bewegungsgleichungen:

$$\frac{f'_{El}(r_0)}{f_{El}(r_0)} = \left[\frac{d}{dr} \ln f_{El}(r) \right]_{r_0} = \left[\frac{d}{dr} \ln(j_l(kr) \cos \delta_l - n_l(kr) \sin \delta_l) \right]_{r_0} \quad (6.41)$$

Hieraus folgt:

$$\tan \delta_l = \left[\frac{j_l \frac{df}{dr} - f \frac{dj_l}{dr}}{n_l \frac{df}{dr} - f \frac{dn_l}{dr}} \right]_{r=r_0} \quad (6.42)$$

(a) **S-Wellenstreuung an einem Potentialtopf:**



V_0 sei $V_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$. Für kleine Energien ($kr_0 \ll 1$) dominiert die S-Wellenstreuung. Die Radialgleichung hat für $r < r_0$ dieselbe Form wie im freien Fall, es ist lediglich k^2 durch $k^2 + k_0^2$ zu ersetzen.

Daraus folgt die Lösung für $l = 0$:

$$f_{E0}(r) = \frac{1}{r} \begin{cases} A \sin qr & : r < r_0, q^2 = k^2 + k_0^2 \\ \sin(kr + \delta_0) & : r > r_0 \end{cases} \quad (6.43)$$

Stetigkeitsbedingungen: $A \sin qr_0 = \sin(kr_0 + \delta_0)$, $Aq \cos qr_0 = k \cos(kr_0 + \delta_0) \Rightarrow \tan(kr_0 + \delta_0) = \frac{k}{q} \tan qr_0$. Daraus folgt:

$$\delta_0 = -kr_0 + \arctan\left(\frac{k}{q} \tan qr_0\right) \quad (6.44)$$

Tiefer Potentialtopf:

$q \approx k_0$ oder $\frac{k}{k_0} \ll 1$. Wir unterscheiden zwei Fälle:

1. $qr_0 \approx k_0 r_0 \not\approx \pi\left(n + \frac{1}{2}\right)$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Dann folgt:

$$\delta_0 \approx -kr_0 + \frac{k}{q} \tan qr_0 = -kr_0 \left[1 - \frac{\tan qr_0}{qr_0}\right] \quad (6.45)$$

Für σ_{Total} folgt aus (6.26):

$$\sigma_{Total} = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0 \approx 4\pi r_0^2 \left[1 - \frac{\tan qr_0}{qr_0}\right]^2 \quad (6.46)$$

Für bestimmte Energien, $\tan qr_0 = qr_0$, ist $\sigma_{Total} \equiv 0$. Diese Erscheinung wird in der Kernphysik beobachtet und heißt *Ramsauer-Effekt*. Für bestimmte Energien wird das Atom durchsichtig.

2. $qr_0 \approx q_r r_0 = \pi\left(n + \frac{1}{2}\right)$ (Index r steht für resonant). $E_r = \frac{\hbar^2 k_r^2}{2m}$ heißt *Resonanzenergie*. Wir entwickeln $\cot(kr_0 + \delta_0) = \frac{q}{k} \cot qr_0$ um q_r :

$$\begin{aligned} \frac{q}{k} \cot qr_0 &= \frac{q}{k} \cot [q r r_0 - (q_r - q)r_0] \approx \frac{q_r}{k_r} (q_r - q)r_0 \\ &= \frac{2q_r}{2k_r} (q_r - q)r_0 \approx \frac{r_0}{2k_r} (q_r^2 - q^2) \\ &= \frac{r_0}{2k_r} (k_r^2 + k_0^2 - k^2 - k_0^2) = \frac{E_r - E}{\frac{\Gamma}{2}} \end{aligned}$$

mit $\frac{\Gamma}{2} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4k_r}{r_0}$. Wenn wir in (6.44) noch $k_r r_0 \ll 1$ vernachlässigen, so folgt:

$$\tan \delta_0 = \frac{\frac{\Gamma}{2}}{E_r - E}, \quad \frac{\Gamma}{2} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4k_r}{r_0} \quad (6.47)$$

Wegen (6.24) interessiert noch:

$$e^{i\delta_0} \sin \delta_0 = (\cos \delta_0 + i \sin \delta_0) \sin \delta_0$$

$$\begin{aligned}
&= \left(\frac{1}{\sqrt{1+a^2}} + i \frac{a}{\sqrt{1+a^2}} \right) \frac{a}{\sqrt{1+a^2}} \\
&= \frac{a}{1+a^2} [1+ia] \equiv \frac{a}{1-ia} \quad \text{mit } a = \tan \delta_0 \\
&= \frac{\frac{\Gamma}{2}}{E_r - E - i\frac{\Gamma}{2}} = -\frac{\frac{\Gamma}{2}}{E - E_r + i\frac{\Gamma}{2}}
\end{aligned}$$

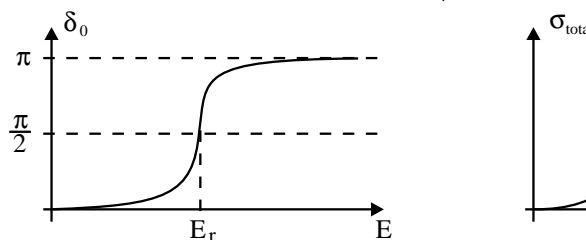
Für die Streuamplitude folgt somit:

$$f_0 = \frac{1}{k} e^{i\delta_0} \sin \delta_0 = -\frac{1}{k} \frac{\frac{\Gamma}{2}}{E - E_r + i\frac{\Gamma}{2}} \quad (6.48)$$

und für σ_{Total} :

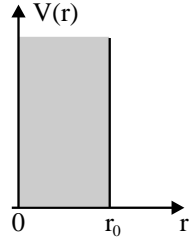
$$\sigma_{Total} = \frac{4\pi}{k_r^2} \sin^2 \delta_0 = \frac{4\pi}{k_r^2} \frac{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(E - E_r)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (6.49)$$

In der Nähe der *Streuresonanz* $E = E_r$ wachsen δ_0 und σ_{Total} plötzlich an:



Für $l \neq 0$ findet man ebenfalls Resonanzen vom Typ (6.47). Tatsächlich genügt δ_l einer entsprechenden Relation.

(b) Streuung an einer harten Kugel



$$V(r) = \begin{cases} \infty & , \quad r < r_0 \\ 0 & , \quad r > r_0 \end{cases}$$

Die Anpassungsbedingung für (6.39) ist jetzt $f_{El}^2(r_0) = 0$, so daß für δ_l aus (6.39–40) folgt:

$$f_{El}(r_0) = \cos \delta_l j_l(kr_0) - \sin \delta_l n_l(kr_0) = 0$$

Daraus folgt:

$$\tan \delta_l = \frac{j_l(kr_0)}{n_l(kr_0)} \quad (6.50)$$

Weiterhin:

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \frac{j_l^2(kr_0)}{n_l^2(kr_0) + j_l^2(kr_0)} \quad (6.51)$$

Kleine Energien: $kr_0 \ll 1$. Nur $l = 0$ trägt bei. Mit $j_0(x) = \frac{1}{x} \sin x$, $n_0(x) = -\frac{1}{x} \cos x$ folgt dann

$$\sigma_0 = 4\pi r_0^2 \left(\frac{\sin kr_0}{kr_0} \right)^2$$

Daraus folgt:

$$\lim_{k \rightarrow 0} \sigma_{Total} = 4\pi r_0^2 \quad (6.52)$$

Ein Vergleich mit (6.37) bestätigt, daß die Streulänge für die harte Kugel gerade $a = r_0$ ist. Außerdem ist σ viermal größer (für kleine Energien) als der klassische Wert $\sigma_{kl} = \pi r_0^2$. Hier macht sich die Welleneigenschaft des Streuteilchens drastisch bemerkbar (Interferenz von einlaufender ebener Welle und auslaufender Welle).

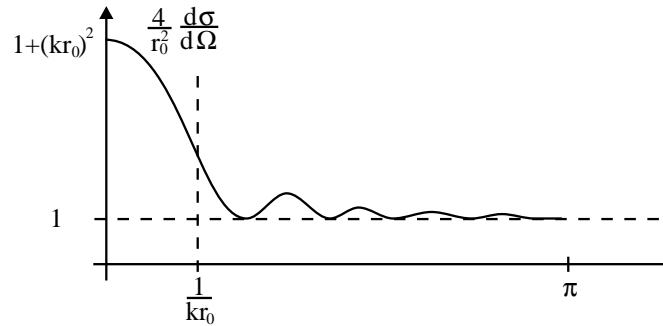
Große Energien: $kr_0 \gg 1$. Wegen $\sigma_l \leq \frac{4\pi}{k^2} (2l+1)$ tragen kleine l nicht wesentlich zu σ_{Total} bei. Eine Auswertung von (6.25) führt auf $l \gg 0$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \frac{r_0^2}{4} \left[1 + \tan^2 \frac{\theta}{2} \cdot J_1^2(kr_0 \sin \theta) \right] \quad (6.53)$$

mit der Besselfunktion:

$$J_1(x) = \begin{cases} \frac{x}{2} & , \quad x \rightarrow 0 \\ \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sin(x - \frac{\pi}{4}) & , \quad x \rightarrow \infty \end{cases}$$

Offensichtlich ist die Streuung im Unterschied zu der Streuung bei kleinen Energien stark *anisotrop*:



Für σ_{Total} ergibt sich:

$$\sigma_{Total} \stackrel{k \rightarrow 0}{=} 2\pi r_0^2 \quad (6.54)$$

Also auch für hohe Energien wird nicht der klassische Wert reproduziert. Ursache ist die *Schattenstreuung*. Anschaulich kann die Welle in den Schatten der harten Kugel eindringen, was klassische Streuteilchen nicht können.

6.4 Allgemeine Streutheorie

Wir suchen eine Lösung des Streuproblems für ein beliebiges Streupotential $V(\mathbf{r})$:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta + k^2) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad , \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} > 0 \quad (6.55)$$

Für $V = 0$ muß die Lösung übergehen in

$$\langle \mathbf{r} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle \equiv \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \quad , \quad \frac{\hbar^2}{2m} (\Delta + k^2) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0 \quad (6.56)$$

Für $V \neq 0$ und $r \rightarrow \infty$ soll die Lösung die asymptotische Form (6.2) haben:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rightarrow e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + f(\Omega) \frac{e^{ikr}}{r}$$

Wir stellen jetzt eine iterationsfähige Integralgleichung für den Streuzustand auf. Offensichtlich muß man hierbei den Operator $(\Delta + k^2)$ invertieren. Dies gelingt mittels der *Greenfunktion* $G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_{r'} + k^2) G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (6.57)$$

Durch Multiplikation von

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta + k^2) [\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') - \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')] = V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \quad (6.58)$$

mit $G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ und Integration erhält man:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \int d^3r' G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \quad (6.59)$$

$G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ beschreibt die Ausbreitung von Wellen, die von dem Quellpunkt \mathbf{r}' ausgehen. Wegen Translationsinvarianz gilt:

$$G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

Berechnung von $G_{\mathbf{k}}$ mittels Fouriertransformation:

$$G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q G_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \quad (6.60)$$

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \quad (6.61)$$

Einsetzen von (6.60-61) in (6.57) liefert:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (-q^2 + k^2) G_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = 1$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} G_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{q}) &= \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{k^2 \pm i0^+ - q^2 \pm i} \\ G_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{\pm ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \end{aligned} \quad (6.62)$$

$G_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ entspricht auslaufenden bzw. einlaufenden Kugelwellen. Aus (6.59) wird damit

$$\psi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r}') \quad (6.63)$$

eine Integralgleichung für den Streuzustand $\psi_{\mathbf{k}}^+$.

Asymptotisches Verhalten:

Wegen des Potentials sei \mathbf{r}' um $\mathbf{r}' \equiv \mathbf{0}$ lokalisiert. Für $r \gg r'$ folgt:

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = r \sqrt{1 - \frac{2\mathbf{r}\mathbf{r}'}{r^2} + \frac{r'^2}{r^2}} \approx r - \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r}.$$

Setzen man $\mathbf{k}' = k \frac{\mathbf{r}}{r}$ so folgt:

$$\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \approx \frac{e^{ikr}}{r} e^{-ik\mathbf{k}'\mathbf{r}'}$$

Also:

$$\psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{e^{ikr}}{r} \right] \quad (6.64)$$

$$\begin{aligned} f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}') \\ &= \frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \int d^3r' \langle \varphi_{\mathbf{k}'} | V | \psi_{\mathbf{k}} \rangle \end{aligned} \quad (6.65)$$

Iterative Lösung:

Formal kann man schreiben:

$$\psi^+ = \varphi + GV\psi^+ = \varphi + GV\varphi + GVG\varphi + \dots + (GV)^n\psi^+$$

Für solche Energien, für die formal $GV \ll 1$ gilt, ist die *Bornsche Näherung* sinnvoll:

$$\psi_{\mathbf{k}} = \varphi_{\mathbf{k}} + GV\varphi_{\mathbf{k}}$$

d. h.,

$$\begin{aligned} f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \langle \varphi_{\mathbf{k}'} | V | \psi_{\mathbf{k}} \rangle \\ &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} \\ &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' V(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} \quad , \quad \mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} \end{aligned} \quad (6.66)$$

Die Streuamplitude in Bornscher Näherung ist also die Fouriertransformierte des Streupotentials:

$$\boxed{f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} V(\mathbf{q})} \quad (6.67)$$

Zusammenhang mit dem Streuwinkel:

$$q^2 = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2 = k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \theta = 4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (6.68)$$

Streuquerschnitt in Bornscher Näherung:

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f|^2 = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} |V(\mathbf{q})|^2} \quad (6.69)$$

Lippmann–Schwinger–Gleichung:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad , \quad \hat{H}_0|\varphi_a\rangle = E_a|\varphi_a\rangle$$

Die Integralgleichung für $|\psi_a^+\rangle$ heißt Lippmann–Schwinger–Gleichung:

$$|\psi_a^+\rangle = |\varphi_a\rangle + \frac{1}{E_a + i0^+ - \hat{H}_0} \hat{V} |\psi_a^+\rangle \quad (6.70)$$

Kapitel 7

Näherungsverfahren

7.1 Entwicklung nach kleinen Störungen (keine Entartung)

Fast alle realistischen Probleme der Quantenmechanik sind **nicht** exakt lösbar. Daher versucht man \hat{H} **sinnvoll** zu zerlegen:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (7.1)$$

\hat{H}_0 sei vollkommen diagonalisierbar, d. h., die exakten Eigenzustände und Eigenwerte seien bekannt. \hat{H}_1 soll in einem bestimmten Sinn klein gegen \hat{H}_0 sein.

Störungstheorie betreiben heißt, die **genäherten Eigenfunktionen** und Eigenwerte von (7.1) mit Hilfe der exakten Eigenfunktionen und exakten Eigenwerte von \hat{H}_0 zu bestimmen. Spektrum von \hat{H}_0 :

$$\left(\hat{H}_0 - E_n^0\right) |E_n^0\rangle = 0 \quad (7.2)$$

Hierbei bezeichnet n den diskreten, einfach entarteten Energieeigenwert. Die hochgestellte Null zeigt an, daß es sich um ein ungestörtes Problem handelt. Gesucht ist das Spektrum von \hat{H} :

$$\left(\hat{H} - E_n\right) |E_n\rangle = 0 \quad (7.3)$$

Energieverschiebung:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle E_n^0 | \hat{H} - E_n | E_n \rangle = \langle E_n^0 | \hat{H}_0 + \hat{H}_1 - E_n | E_n \rangle \\ &= \langle E_n^0 | E_n^0 - E_n | E_n \rangle + \langle E_n^0 | \hat{H}_1 | E_n \rangle \end{aligned}$$

$$\Delta E_n = E_n - E_n^0 = \frac{\langle E_n^0 | \hat{H}_1 | E_n \rangle}{\langle E_n^0 | E_n \rangle} \quad (7.4)$$

Zur Berechnung von (7.4) muß man $|E_n\rangle$ zumindest näherungsweise kennen. Zur Berechnung von $|E_n\rangle$ benutzen wir Projektionsoperatoren. $\hat{P}_n = |E_n^0\rangle\langle E_n^0|$ projiziert jeden Zustand auf $|E_n^0\rangle$ und $\hat{Q}_n = 1 - \hat{P}_n = \sum_{n' \neq n} |E_{n'}^0\rangle\langle E_{n'}^0|$ projiziert auf alle Zustände außer $|E_n^0\rangle$. Es gilt:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \hat{P}_n &= E_n^0 \hat{P}_n = \hat{P}_n \hat{H}_0 \quad , \quad \hat{Q}_n |E_n^0\rangle \equiv 0 \\ \hat{H} - E_n &= \hat{H}_0 - E_n^0 - \Delta E_n + \hat{H}_1 \end{aligned}$$

Daraus folgt, wegen $\hat{P}_n (\hat{H}_0 - E_n^0) |E_n\rangle \equiv 0$:

$$(\hat{H}_0 - E_n^0) |E_n\rangle = (\Delta E_n - \hat{H}_1) |E_n\rangle = \hat{Q}_n (\Delta E_n - \hat{H}_1) |E_n\rangle \quad (7.5)$$

Aus (7.5) folgt durch Inversion des Operators $(\hat{H}_0 - E_n^0)$ die formale Lösung:

$$|E_n\rangle = |E_n^0\rangle + \frac{\hat{Q}_n}{\hat{H}_0 - E_n^0} (\Delta E_n - \hat{H}_1) |E_n\rangle \quad (7.6)$$

(7.6) ist wohldefiniert, weil wegen

$$\frac{\hat{Q}_n}{\hat{H}_0 - E_n^0} = \sum_{n' \neq n} \frac{|E_{n'}^0\rangle\langle E_{n'}^0|}{E_{n'}^0 - E_n^0} \quad (7.7)$$

und $E_{n'}^0 \neq E_n^0$ (keine Entartung) der Nenner nicht verschwinden kann. In (7.6) tritt $|E_n^0\rangle$ additiv hinzu, weil für $\hat{H}_1 \rightarrow 0$, $\Delta E_n \rightarrow 0$ auch $|E_n\rangle \rightarrow |E_n^0\rangle$ gehen muß. Aus (7.6) folgt:

$$\langle E_n^0 | E_n \rangle = 1 \quad (7.8)$$

und damit auch

$$\Delta E_n = E_n - E_n^0 = \langle E_n^0 | \hat{H}_1 | E_n \rangle \quad (7.9)$$

7.1. ENTWICKLUNG NACH KLEINEN STÖRUNGEN (KEINE ENTARTUNG) 137

Setzen wir (7.6) in (7.9) ein, so folgt:

$$\Delta E_n = \langle E_n^0 | \hat{H}_1 \left[|E_n^0\rangle + \frac{\hat{Q}_n}{\hat{H}_0 - E_n^0} (\Delta E_n - \hat{H}_1) |E_n\rangle \right]$$

$$\Delta E_n = \langle E_n^0 | \hat{H}_1 |E_n^0\rangle + \langle E_n^0 | \hat{H}_1 \frac{\hat{Q}_n}{\hat{H}_0 - E_n^0} (\Delta E_n - \hat{H}_1) |E_n\rangle \quad (7.10)$$

Für \hat{H}_1 *hinreichend klein*, ist der zweite Term offensichtlich von höherer Ordnung. (7.6+9) bietet die Möglichkeit der Iteration.

1. Ordnung in \hat{H}_1 :

$$\begin{aligned} \Delta E_n^{(1)} &= \langle E_n^0 | \hat{H}_1 |E_n^0\rangle \\ |E_n\rangle^{(1)} &= \left[1 - \frac{\hat{Q}_n}{\hat{H}_0 - E_n^0} \hat{H}_1 \right] |E_n^0\rangle \end{aligned} \quad (7.11)$$

Wenn wir die zweite Relation ausschreiben:

$$|E_n\rangle^1 = |E_n^0\rangle - \sum_{n' \neq n} |E_{n'}^0\rangle \frac{\langle E_{n'}^0 | \hat{H}_1 |E_n^0\rangle}{E_{n'}^0 - E_n^0}$$

so sehen wir explizit, daß durch den Störoperator \hat{H}_1 dem Zustand $|E_n^0\rangle$ die anderen Zustände $|E_{n'}^0\rangle$ beigemischt werden.

2. Ordnung in \hat{H}_1 :

Diese Ordnung wird besonders wichtig, wenn $\Delta E_n^{(1)} = 0$ ist. Zweite Relation in (7.11) eingesetzt in (7.9) liefert:

$$\Delta E_n^{(2)} = \Delta E_n^{(1)} - \langle E_n^0 | \hat{H}_1 \frac{\hat{Q}_n}{\hat{H}_0 - E_n^0} \hat{H}_1 |E_n^0\rangle$$

oder

$$\Delta E_n^{(2)} = \Delta E_n^{(1)} - \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle E_n^0 | \hat{H}_1 | E_{n'}^0 \rangle|^2}{E_{n'}^0 - E_n^0} \quad (7.12)$$

Speziell für $E_n = E_1 \equiv$ Grundzustandsenergie ($E_{n'} > E_1$ mit $n' = 2, 3, \dots$) ist der Beitrag 2. Ordnung **stets negativ**, unabhängig von dem Vorzeichen der Störung:

$$\Delta E_1^{(2)} - \Delta E_1^{(1)} = \sum_{n' \neq 1} \frac{|\langle E_1^0 | \hat{H}_1 | E_{n'}^0 \rangle|^2}{E_1^0 - E_{n'}^0} < 0$$

Beispiel:

Atom mit 2 Elektronen, z. B. He:

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{\hat{H}_1}, \quad r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|. \quad (7.13)$$

(7.13) ist nicht exakt lösbar. \hat{H}_0 entspricht dem Wasserstoffproblem für 2 nicht wechselwirkende Elektronen. Hierbei sollen beide Elektronen im $|1s\rangle$ -Zustand sein. Also:

$$|E_1^0\rangle = |1s 1s\rangle$$

$$\psi_1^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | 1s 1s \rangle = \varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) = \frac{e^{-\frac{r_1+r_2}{a}}}{\pi a^3}$$

mit $a = \frac{a_0}{2}$ wegen des Potentials $-\frac{2e^2}{r}$ in \hat{H}_0 an Stelle von $-\frac{e^2}{r}$ beim einfachen Wasserstoffatom.

$$\begin{aligned} E_1^0 &= -2 \cdot 4 \cdot 13.6 \text{ eV} = -108.8 \text{ eV} \\ \Delta E_1^{(1)} &= \langle E_1^0 | \hat{H}_1 | E_1^0 \rangle \\ &= \frac{1}{\pi^2 a^6} \int d^3 r_1 d^3 r_2 e^{-\frac{2(r_1+r_2)}{a}} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ &= \frac{5}{8} \frac{e^2}{a} = 34 \text{ eV} \\ E_1^{(1)} &= E_1^0 + \Delta E_1^{(1)} = -108.8 + 34 = -74.8 \text{ eV} \end{aligned}$$

Verglichen mit dem experimentellen Wert von -78.6 eV ist dies bereits eine sehr gute Näherung.

7.2 Fastentartung von zwei Energieniveaus

Wir nehmen an, daß für 2 fast entartete Niveaus

$$\frac{\langle E_1^0 | \hat{H}_1 | E_2^0 \rangle}{E_2^0 - E_1^0} \ll 1$$

gilt. Dann ist offensichtlich der Ausdruck in (7.11) für $|E_n\rangle^{(1)}$ nicht brauchbar, weil der korrekte Eigenzustand für $|E_1\rangle$ und $|E_2\rangle$ ungefähr gleiche Anteile von $|E_1^0\rangle$ und $|E_2^0\rangle$ enthält. In nullter Ordnung würde man eine Linearkombination benutzen:

$$|E\rangle = a|E_1^0\rangle + b|E_2^0\rangle \quad (7.14)$$

Eingesetzt in die Schrödingergleichung

$$\left(\hat{H}_0 + \hat{H}_1 - E \right) |E\rangle = 0 \quad (7.15)$$

ergibt dies mit

$$V_{ij} = \langle E_i^0 | \hat{H}_1 | E_j^0 \rangle \quad (7.16)$$

nach Multiplikation von $\langle E_1^0 |$ bzw. $\langle E_2^0 |$ die Gleichungen:

$$\begin{aligned} \left(E_1^0 + V_{11} - E \right) a + V_{12}b &= 0 \\ V_{21}a + \left(E_2^0 + V_{22} - E \right) b &= 0 \end{aligned}$$

Für eine nichttriviale Lösung muß die Determinante verschwinden

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \left(E_1^0 + V_{11} + E_2^0 + V_{22} \right) \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(E_1^0 + V_{11} - E_2^0 - V_{22} \right)^2 + 4|V_{12}|^2} \quad (7.17)$$

Um die Diskussion zu vereinfachen, setzen wir $V_{11} = V_{22} = 0$, $V_{12} \neq 0$ und definieren

$$\Delta = E_1^0 - E_2^0 \quad (7.18)$$

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \left[\left(E_1^0 + E_2^0 \right) \pm \sqrt{\Delta^2 + 4|V_{12}|^2} \right] \quad (7.19)$$

Das Bild zeigt die Abhängigkeit von $E_{1,2}$ in Abhängigkeit von Δ für ein festes V_{12} . Wenn Δ sein Vorzeichen ändert, so tauschen die Zustände $|E_1\rangle$ und $|E_2\rangle$ ihre Identität. Die Störung treibt die Niveaus E_1^0 und E_2^0 auseinander, so daß für $E_1^0 - E_2^0$ (zufällige Entartung) eine Aufspaltung zwischen E_1 und E_2 stattfindet.

Ausgehend von $|E_1\rangle$ und $|E_2\rangle$ kann man die Beimischung der anderen Zustände $|E_n^0\rangle$ mit $n \neq 1, 2$ wie zuvor betrachten.

Diese Betrachtung läßt sich von 2 auf f entartete Eigenwerte verallgemeinern. Die Linearkombination $\sum_{n=1}^f a_n |E_n^0\rangle = |E\rangle$ führt dann durch Einsetzen in $(\hat{H}_0 + \hat{H}_1 - E)|E\rangle$ zu f gekoppelten Gleichungen:

$$\sum_{n=1}^f (H_{mn} - E\delta_{mn}) a_n = 0 \quad , \quad m = 1, \dots, f. \quad (7.20)$$

Lösung von (7.21) wie zuvor durch Nullsetzen der Determinante.

7.3 Variationsverfahren

Sei E_0 die exakte Grundzustandsenergie des durch \hat{H} beschriebenen Systems, so gilt für jedes $|\psi\rangle$:

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (7.21)$$

Das Gleichheitszeichen gilt für $|\psi\rangle = |E_0\rangle$, $\hat{H}|E_0\rangle = E_0|E_0\rangle$.

Beweis: Entwicklung von $|\psi\rangle$ nach einer Eigenbasis von \hat{H} :

$$|\psi\rangle = \sum_n |u_n\rangle \langle u_n | \psi \rangle$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} &= \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \sum_n |\langle u_n | \psi \rangle|^2 \langle u_n | \hat{H} | u_n \rangle \\ &= \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \sum_n E_n |\langle u_n | \psi \rangle|^2 \end{aligned}$$

In bezug auf die Störungsrechnung erlaubt (7.21) folgende Aussage:

Sei $|\varphi_0\rangle$ Grundzustand von \hat{H}_0 in $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ mit $\hat{H}_0|\varphi_0\rangle = E_0^{(0)}|\varphi_0\rangle$, $\langle \varphi_0 | \varphi \rangle = 1$. Es gilt dann

$$E_0 \leq E_0^{(0)} + \langle \varphi_0 | \hat{H}_1 | \varphi \rangle = E_0^{(1)} \quad (7.22)$$

d. h., die Störungsrechnung 1. Ordnung liefert immer eine obere Schranke für E_0 . Wegen

$$E_0 = \min_{\psi} \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (7.23)$$

kann man $\frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ als Funktional ansehen:

$$F[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (7.24)$$

das man auf einer bestimmten Familie von Zuständen aus \mathcal{H} betrachtet, für die eben (7.22) einfach zu berechnen ist. Aus dieser Familie sucht man sich das $|\psi\rangle$ heraus, für das $F[\psi]$ minimal ist:

$$E_0 \leq \min_{\psi \in \mathcal{F}} F[\psi] \quad (7.25)$$

Beispiel: He-Atom. Wir machen aus $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{e^{-\frac{(r_1+r_2)}{a}}}{\pi a^3}$ mit $a = \frac{a_0}{(z=2)}$ eine ganze Familie, indem wir neben der tatsächlichen Kernladung Z' zulassen. Diese muß dann wegen (7.25) durch Minimalisieren von $F[\psi]$ bestimmt werden:

$$\frac{\partial F}{\partial Z'} = 0$$

Die explizite Rechnung liefert:

$$\begin{aligned} F(Z') &= 2R_y \left[Z'^2 - 2Z' \left(2 - \frac{5}{16} \right) \right] \\ \Rightarrow Z' &= 2 - \frac{5}{16} = \frac{27}{16} < 2 \end{aligned}$$

Die resultierende Grundzustandsenergie

$$E_{0,\text{Variation}} = -76.6 \text{ eV} \approx E_{0,\text{Exp}} = -78.6 \text{ eV}$$

liegt näher beim experimentellen Wert als der störungstheoretische. Physikalisch beruht die Verbesserung darauf, daß näherungsweise die Abschirmung der 2 Kernladungen durch das andere Elektron berücksichtigt wurde. Deswegen auch $Z' < Z = 2$.

*

Stationaritätssatz:

$$(\delta F[\psi] = 0) \Leftrightarrow |\psi\rangle \text{ ist Eigenvektor zu } \hat{H}$$

Beweis: Man kann nach dem Real- bzw. Imaginärteil von ψ (in der Dirac-Schreibweise nach $|\psi\rangle$ und $\langle\psi|$) **unabhängig** variieren:

$$\delta F[\psi] = \frac{\langle\delta\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} + \underbrace{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle \delta\left(\frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle}\right)}_{-\frac{\langle\delta\psi|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle^2}}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \delta F[\psi] &= \frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle} \left[\langle\delta\psi|\hat{H}|\psi\rangle - F[\psi]\langle\delta\psi|\psi\rangle \right] = 0 \\ \Rightarrow \hat{H}|\psi\rangle &= F[\psi] \quad \text{da } \langle\delta\psi| \text{ beliebig} \end{aligned}$$

Kapitel 8

Der Spin des Elektrons

8.1 Spinoperatoren für das Elektron

Viele Elementarteilchen haben experimentell nachweisbar einen von Null verschiedenen Eigendrehimpuls (Spin). Zum Spin existiert **kein** klassisches Analogon. Der Spin des Elektrons wurde im Zusammenhang mit dem Zeeman-Effekt beobachtet → **Anomaler Zeeman-Effekt**.

Wir wiederholen kurz den Zeeman-Effekt für ein Atom mit Z Elektronen.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad , \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \quad (8.1)$$

In einem schwachen Magnetfeld \mathbf{B} und der speziellen Eichung

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \hat{\mathbf{r}} \quad (8.2)$$

wird mit

$$\hat{\mathbf{p}}_i \rightarrow \hat{\mathbf{p}}_i - \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i)$$

aus (8.1):

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \underbrace{\sum_{i=1}^Z \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\sum_{i=1}^Z \frac{e^2}{2mc^2} A^2(\mathbf{r}_i)}_{\mathcal{O}(B^2)} \\ &\quad - \sum_{i=0}^Z \frac{e}{2mc} \left(\hat{A}(\mathbf{r}_i) \hat{\mathbf{p}}_i + \hat{\mathbf{p}}_i \hat{A}(\mathbf{r}_i) \right) \end{aligned}$$

Wegen

$$\widehat{A}(\mathbf{r}_i)\widehat{\mathbf{p}}_i = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \widehat{\mathbf{r}}_i) \cdot \widehat{\mathbf{p}}_i = \frac{1}{2}\mathbf{B} \cdot \underbrace{(\widehat{\mathbf{r}}_i \times \widehat{\mathbf{p}}_i)}_{\widehat{\mathbf{L}}_i} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \cdot \widehat{\mathbf{L}}_i$$

folgt

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 - \frac{e}{2mc}\mathbf{B} \cdot \widehat{\mathbf{L}} \quad , \quad \widehat{\mathbf{L}} = \sum_{i=1}^Z \widehat{\mathbf{L}}_i = \sum_{i=1}^Z \widehat{\mathbf{r}}_i \times \widehat{\mathbf{p}}_i. \quad (8.3)$$

Hier ist die Ladung des Elektrons $e < 0$. Folglich besitzt jedes Elektron ein **magnetisches Bahnmoment** μ_i :

$$\vec{\mu}_i = \frac{e}{2mc}\widehat{\mathbf{L}}_i,$$

wobei $\widehat{\mathbf{M}} = \frac{e}{2mc}\widehat{\mathbf{L}}$ das Gesamtmoment (als Operator) der Elektronen am Atom ist. Wegen der Rotationsinvarianz von \widehat{H}_0 kann man \widehat{H}_0 , $\widehat{\mathbf{L}}^2$, $\widehat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B}$ simultan diagonalisieren. Wir klassifizieren die Eigenzustände der Z Elektronen gemäß ($\mathbf{B} \parallel z$ -Achse):

$$\begin{aligned} (\widehat{H}_0 - E_{nL}^0) | n L M \rangle &= 0 \\ (\widehat{\mathbf{L}}^2 - \hbar^2 L(L+1)) | n L M \rangle &= 0 \\ (\widehat{L}_z - \hbar M) | n L M \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (8.4)$$

Dabei sind M und L ganzzahlig:

$$-L \leq M \leq L \quad , \quad L = 0, 1, 2, 3, \dots$$

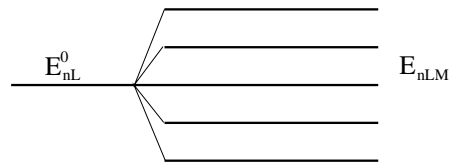
Die Eigenwerte E_{nL}^0 sind $(2L+1)$ -fach entartet. Im Magnetfeld wird diese Entartung aufgehoben; die Eigenwerte von (8.3) sind:

$$E_{nLM} = E_{nL}^0 + \mu_B M B \quad , \quad \mu_B = -\frac{e\hbar}{2mc} > 0 \quad (8.5)$$

Das Experiment sollte also zeigen:

1. $(2L+1)$ Terme (Multipllett), also eine **ungerade** Zahl.
2. Keine Verschiebung des Schwerpunktes des Multipletts.

3. Abstand der Niveaus universell durch μ_B bestimmt und unabhängig vom Atom.



Experimenteller Befund:

1. Z gerade \Rightarrow Zahl der Zustände im Multiplett ist ungerade.
2. Schwerpunkt des Multipletts häufig verschoben.
3. Aufspaltung entspricht $g\mu_B MB$, g -Landé-Faktor.

Diese Anomalien wurden 1925 von Goudsmit und Uhlenbeck mit der Annahme eines Spins $\hat{\mathbf{S}}$ für jedes Elektron mit Größe $\frac{\hbar}{2}$ erklärt. Das mit dem Spin verknüpfte magnetische Moment ist:

$$\vec{\mu}_s = g_s \frac{e}{2mc} \hat{\mathbf{S}} \quad \text{mit} \quad g_s = 2.0023193044 \quad (8.6)$$

Wir benutzen $g_s = 2$. Man sollte sich aber merken, daß g_s die am genauesten bekannte Naturkonstante ist. Alle Nachkommastellen sind berechnet (Quantenelektrodynamik) und stimmen mit dem Experiment überein (Scientific American 8/1980, Seite 90).

Man unterscheidet

1. **Fermionen** mit halbzahligem Spin: $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$
Leptonen mit Spin $\frac{1}{2}$ (Elektron, Myon), Quarks und die daraus aufgebauten Nukleonen.
2. **Bosonen** mit ganzzahligem Spin. $1, 2, 3, \dots$
Photonen mit Spin 1. Sie erzeugen die elektromagnetische Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen.
Quantisierte Gitterschwingungen (Phononen) kann man ebenfalls einen Spin 1 zuordnen. Das entspricht einem Vektorspin für die transversalen und longitudinalen Komponenten der Auslenkungen von Ionen.
Zwischen Photonen und Phononen gibt es gewisse Analogien. Sie sind beispielsweise beide masselose *Teilchen*.

Der Zusammenhang zwischen Spin und Statistik ergibt sich erst im Rahmen einer relativistischen Formulierung. Besonders einsichtig wird diese Formulierung in der Darstellung der 2. Quantisierung. Die Statistik wird dann durch die Vertauschungsrelationen für Fermionen und Bosonen festgelegt.

$$\left[a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}'}^+ \right]_- = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad \text{für Bosonen} \quad (8.7)$$

$$\left[a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}'}^+ \right]_+ = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad \text{für Fermionen} \quad (8.8)$$

Dabei ist $a_{\mathbf{k}}^+$ ein **Erzeugungsoperator** für ein Boson oder ein Fermion im Zustand $|\dots\mathbf{k}\dots\rangle$ und $a_{\mathbf{k}}$ ein **Vernichtungsoperator** (ähnlich wie die Auf- und Absteigeoperatoren beim harmonischen Oszillator).

Die verschiedenen Vertauschungsrelationen und damit der Zusammenhang zwischen Spin und Statistik ergeben sich aus der Forderung, daß der Hamiltonoperator für freie Fermionen- und Bosonenfelder positiv definit ist.

Drehimpulseigenschaften von Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen:

Zwei Eigenvektoren $|s m_s\rangle$ mit $s = \frac{1}{2}$, $m_s = \pm\frac{1}{2}$. Wir schreiben zur Abkürzung:

$$|\pm\rangle = \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle \quad (8.9)$$

$$\hat{S}^2 |\pm\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |\pm\rangle, \quad \hat{S}_z |\pm\rangle = \pm\frac{\hbar}{2} |\pm\rangle \quad (8.10)$$

Zweidimensionaler Spin-Hilbertraum:

$|\pm\rangle$ bilden eine Basis:

$$|+\rangle\langle+| + |-\rangle\langle-| = 1 \quad (8.11)$$

Entwicklung von $|\psi\rangle$ nach dieser Basis:

$$|\psi\rangle = \langle+|\psi\rangle |+\rangle + \langle-|\psi\rangle |-\rangle \equiv \psi_+ |+\rangle + \psi_- |-\rangle \quad (8.12)$$

Darsteller in der $|\pm\rangle$ Basis:

Wir definieren:

$$\hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \quad (8.13)$$

Die Darsteller von $\vec{\sigma}$ in der $|\pm\rangle$ Basis heißen Paulimatrizen:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = i \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (8.14)$$

Wegen $[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = \epsilon_{ijk} i\hbar \hat{S}_k$ gilt:

$$[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = \epsilon_{ijk} 2i\hat{\sigma}_k \quad (8.15)$$

Weitere Eigenschaften:

$$\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = \mathbf{1} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j = \hat{\sigma}_j \hat{\sigma}_i = \epsilon_{ijk} i\hat{\sigma}_k \quad (8.16)$$

Aus (8.16) folgt die Antikommutatoreigenschaft:

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x &= 0 \\ Sp \hat{\sigma}_i &= 0 \\ \text{und } \det \hat{\sigma}_i &= -1 \end{aligned} \quad (8.17)$$

Observable und Zustände: Für Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen muß der Hilbertraum vergrößert werden. Mit der Notation

$$|\mu\rangle = |\pm\rangle \quad (8.18)$$

und

$$|\mathbf{r}\mu\rangle = |\mathbf{r}\rangle |\mu\rangle, \quad \psi(\mathbf{r}, \mu) = \langle \mathbf{r}\mu | \psi \rangle \quad (8.19)$$

ist $|\psi\rangle$ jetzt Element des tensoriellen Produktes:

$$|\psi\rangle \in \mathcal{H}_{\text{Bahnzustände}} \otimes \mathcal{H}_{\text{Spinzustände}}$$

Die folgende Notation ist noch üblich:

$$\psi(\mathbf{r} \pm \frac{1}{2}) = \psi_{\pm}(\mathbf{r}) \quad \Rightarrow \quad \psi = \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}) \\ \psi_-(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (8.20)$$

Die Wellenfunktion für ein Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen ist demnach ein **zweikomponentiger Spinor**. Mit den Eigenvektoren von $\hat{\sigma}_z$

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (8.21)$$

wird aus (8.20)

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}) \\ \psi_-(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \psi_+(\mathbf{r}) \alpha + \psi_-(\mathbf{r}) \beta \quad (8.22)$$

Der zu (8.20) adjungierte Spinor ist:

$$\psi^+ = (\psi_+^*(\mathbf{r}) \ \psi_-^*(\mathbf{r})) \quad (8.23)$$

so daß mit (8.22) für die Gesamtdichte folgt:

$$|\psi|^2 = \psi^+ \psi = |\psi_+(\mathbf{r})|^2 + |\psi_-(\mathbf{r})|^2 \quad (8.24)$$

Für das innere Produkt zweier verschiedener Zustände gilt:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \psi \rangle &= \int d^3r \sum_{\mu} \langle \varphi | \mathbf{r} \mu \rangle \langle \mathbf{r} \mu | \psi \rangle \\ &= \int d^3r [\varphi_+^*(\mathbf{r}) \psi_+(\mathbf{r}) + \varphi_-^*(\mathbf{r}) \psi_-(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (8.25)$$

$|\psi_{\pm}(\mathbf{r})|^2 d^3r =$ Wahrscheinlichkeit, das Teilchen mit $m_s = \pm \frac{1}{2}$ bei \mathbf{r} zu finden.

Von besonderem Interesse ist die **Spinpolarisierung**, d. h., der Mittelwert von \hat{S}_z :

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_z \rangle_{\psi} &= \int d^3r \psi^+(\mathbf{r}) \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_z \psi(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\hbar}{2} \int d^3r (\psi_+^*(\mathbf{r}) \ \psi_-^*(\mathbf{r})) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}) \\ \psi_-(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} \int d^3r [|\psi_+(\mathbf{r})|^2 - |\psi_-(\mathbf{r})|^2] \end{aligned} \quad (8.26)$$

oder allgemein

$$\langle \hat{S}_z \rangle_{\psi} = \int d^3r \psi^+(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{S}} \psi(\mathbf{r}) \quad (8.27)$$

Gesamtdrehimpuls:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$$

Verallgemeinerung auf N Elektronen ist klar.

Mit der Basis

$$|\mathbf{r}_1 \mu_1 \dots \mathbf{r}_N \mu_N \rangle = |\mathbf{r}_1 \mu_1 \rangle \dots |\mathbf{r}_N \mu_N \rangle$$

ist der Darsteller von $|\psi\rangle$ bezüglich dieser Basis:

$$\langle \mathbf{r}_1 \mu_1 \dots \mathbf{r}_N \mu_N | \psi \rangle = \psi(\mathbf{r}_1 \mu_1, \dots, \mathbf{r}_N \mu_N) \quad (8.28)$$

Für den Gesamtdrehimpuls folgt:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{L}}_i + \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{S}}_i$$

8.2 Spinabhängige Wechselwirkungen

Für Z Elektronen eines Atoms in einem schwachen Magnetfeld müssen wir (8.3) jetzt erweitern:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{e}{2mc} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}} - \sum_{i=1}^Z \vec{\mu}_{s_i} \cdot \hat{\mathbf{B}} \quad (8.29)$$

Wegen

$$\sum_i \vec{\mu}_{s_i} = g_s \frac{e}{2mc} \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i = g_s \frac{e}{2mc} \hat{\mathbf{S}}$$

folgt

$$\hat{H} = H_0 - \frac{e}{2mc} (\hat{\mathbf{L}} + g_s \hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} = H_0 - \frac{e}{2mc} (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} \quad (8.30)$$

Der Spin wird im Gegensatz zum Bahndrehimpuls zweimal gezählt, d. h., die Störung in einem schwachen Magnetfeld lautet nicht:

$$\hat{H}_1 = \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{\mathbf{J}} \cdot \mathbf{B} \quad \text{mit} \quad \hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$$

Neben (8.30) folgt aus der *Dirac-Gleichung* im nichtrelativistischen Grenzfall noch die *Spin-Bahn-Kopplung*. Für ein Elektron lautet die Spin-Bahn-Kopplung:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ls} &= -(g_s - 1) \frac{e}{2mc} \hat{\mathbf{S}} \cdot \left(\mathbf{E} \frac{\hat{\mathbf{v}}}{c} \right) \\ &= -\frac{g_s - 1}{g_s} \vec{\mu}_s \cdot \left(\mathbf{E} \frac{\hat{\mathbf{v}}}{c} \right) \end{aligned} \quad (8.31)$$

Hierbei sei $\vec{\mu}_s = g_s \frac{e}{2mc} \hat{\mathbf{S}}$ und $\hat{\mathbf{v}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m}$.

Das Elektron bewegt sich dabei mit der Geschwindigkeit \mathbf{v} im *elektrischen Feld des Atoms*. Es sieht dabei das Magnetfeld:

$$\mathbf{B}_{Atom} = -\frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{E}$$

Diese klassische Interpretation kann daher nicht den sogenannten *Thomasfaktor* $\frac{1}{2}$ ($g_s = 2$) verständlich machen.

Im kugelsymmetrischen Potential gilt:

$$\begin{aligned} e\mathbf{E} &= -\frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dV}{dr} \\ \Rightarrow \mathbf{E} \times \frac{\mathbf{v}}{c} &= -\frac{1}{ec} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \left(\hat{\mathbf{r}} \times \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} \right) = -\frac{1}{emc} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\mathbf{L}} \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$H_{ls} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (8.32)$$

Die relativistische Korrektur der kinetischen Energie ist

$$-\frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{c^4}\right)$$

8.3 Addition von Drehimpulsen

Wir machen uns die Problematik anhand des Wasserstoffatoms klar:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r) - \frac{e}{2mc} \left(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}} \right) \cdot \mathbf{B} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} - \frac{1}{2mc^2} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} \right)^2$$

Zu den 3 Bahnquantenzahlen n, l, m_l kommt die Spinquantenzahl $m_s = \pm \frac{1}{2}$ hinzu. Für $\mathbf{B} = 0$ und bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung kommutieren $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$. D. h., die simultanen Eigenzustände zu diesen Operatoren sind die

des ursprünglichen Wasserstoffproblems, außer daß eine zusätzliche Entartung wegen des Elektronenspins auftritt.

Für $\hat{H}_{l_s} \neq 0$ sind m_l und m_s wegen $[\hat{H}_{l_s}, \hat{L}_z] \neq 0$ und $[\hat{H}_{l_s}, \hat{S}_z] \neq 0$ keine „guten Quantenzahlen“. Zum Glück gilt:

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}] = 0$$

Daraus folgt, daß alle Komponenten von $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ mit $\hat{\mathbf{H}}$ vertauschen und man kann die Zustände mit den Eigenwerten von \hat{J}^2 und \hat{J}_z klassifizieren. Wir haben also das folgende System vertauschbarer Operatoren:

$$\begin{aligned} \hat{H} &\longrightarrow n \\ \hat{L}^2 &\longrightarrow l(l+1) \\ \hat{J}^2 &\longrightarrow j(j+1) \\ \hat{J}_z &\longrightarrow M = m_l + m_s \\ \hat{S}^2 &\longrightarrow \frac{3}{4} \end{aligned}$$

Es verbleibt als Aufgabe, die Eigenvektoren zum Gesamtdrehimpulsoperator zu bestimmen. Wir wollen das vorstehende Problem verallgemeinern und betrachten die Addition von zwei Drehimpulsen $\hat{\mathbf{J}}_1$ und $\hat{\mathbf{J}}_2$. Offensichtlich gibt es $(2j_1+1)$ Zustände $|j_1 m_1\rangle$ und $(2j_2+1)$ Zustände $|j_2 m_2\rangle$. Der tensorielle Produktraum enthält dann $(2j_1+1) \cdot (2j_2+1)$ Zustände. Eine natürliche Basis ist

$$|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \quad (8.33)$$

In diesem Raum studieren wir die Wirkung von $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2$. Zunächst stellen wir fest, daß die Basisvektoren (8.34) Eigenvektoren von \hat{J}_z sind:

$$\begin{aligned} \hat{J}_z |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle &= (\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}) |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \\ &= \hbar(m_1 + m_2) |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \\ &= \hbar m |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle, \quad m = m_1 + m_2. \end{aligned} \quad (8.34)$$

(8.34) sind im allgemeinen keine Eigenvektoren von $\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2$ (\hat{J}_1 und \hat{J}_2 kommutieren). Aber die Eigenzustände von \hat{J}^2 und \hat{J}_z lassen sich nach (8.34) entwickeln:

$$\begin{aligned} |j m\rangle &= \sum_{m_1, m_2} |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j m\rangle \\ &\equiv \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ (m_1 + m_2 = m)}} C_{j_1 j_2} (j m | m_1 m_2) |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \end{aligned} \quad (8.35)$$

Die $C_{j_1 j_2}(j m | m_1 m_2)$ heißen *Clebsch–Gordon–Koeffizienten*. Wegen (8.35) ist $C \equiv 0$ für $m_1 \neq m_2$ (es wird nur über $m = m_1 + m_2$ summiert).

Wir wollen noch die erlaubten Werte für j berechnen. Wir betrachten zunächst den größten Wert für m :

1. $m_{max} = m_{1max} + m_{2max} = j_1 + j_2$
Wegen $[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$ ist $|j_1 j_2 j_1 j_2\rangle$ Eigenvektor von \hat{J}_z und \hat{J}^2 :
$$|\bar{j} m = \bar{j}\rangle = |j_1 j_2 j_1 j_2\rangle \quad , \quad \bar{j} = m_{max} = j_1 + j_2 \quad (8.36)$$

Wie in Kapitel 5 kann man sich mittels Absteigeoperatoren $\hat{J}_- = \hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}$ insgesamt $(2\bar{j} + 1)$ Zustände $|\bar{j} m\rangle$ verschaffen.

2. Wir betrachten nun den speziellen Wert $m = m_{max} - 1 = \bar{j} - 1$. Für diesen Wert hat \hat{J}_z wegen (8.34) *zwei* Eigenvektoren, $|j_1 j_2 (j_1 - 1) j_2\rangle$ und $|j_1 j_2 j_1 (j_2 - 1)\rangle$. Aus diesem zweidimensionalen Raum erhält man durch Linearkombination gerade den Zustand $|(\bar{j} = j_1 + j_2)(\bar{j} - 1)\rangle$. Die zweite hierzu orthogonale Linearkombination muß Eigenvektor zu \hat{J}^2 mit $j = \bar{j} - 1$ sein, denn es ist klar, daß j mit $|(\bar{j} - 1)(\bar{j} - 1)\rangle$ wegen $m = \bar{j} - 1$ nur die Werte \bar{j} oder $\bar{j} - 1$ annehmen kann. \bar{j} fällt aber aus, da *alle* Zustände mit $j = \bar{j}$ bereits in (8.37) erfaßt wurden. Ausgehend von diesem Zustand $|(\bar{j} - 1)(\bar{j} - 1)\rangle$ konstruiert man sich mittels \hat{J}_- alle $(2(\bar{j} - 1) + 1) = (2\bar{j} - 1)$ Zustände $|(\bar{j} - 1)m\rangle$.
3. Für $m = \bar{j} - 2$ enthält (8.34) *drei* Eigenvektoren zu \hat{J}_z :

$$|j_1 j_2 (j_1 - 2) j_2\rangle, |j_1 j_2 j_1 (j_2 - 2)\rangle, |j_1 j_2 (j_1 - 1)(j_1 - 1)\rangle$$

Hiermit kann ich 3 Linearkombinationen bilden:

$$\begin{array}{ccc} j = \bar{j} & j = \bar{j} - 1 & j = \bar{j} - 2 \\ m = \bar{j} - 2 & m = \bar{j} - 2 & m = \bar{j} - 2 \\ \Downarrow & \Downarrow & \Downarrow \\ | \bar{j} \ m \rangle & | (\bar{j} - 1) m \rangle & | (\bar{j} - 2) (\bar{j} - 2) \rangle \end{array}$$

Nur die letzte Linearkombination führt zu dem gesuchten Eigenvektor von \hat{L}^2 . j in $|j m\rangle$ nimmt also sukzessive die Werte $\bar{j}, \bar{j} - 1, \bar{j} - 2, \dots$ an. Auf diese Weise kommt man zu einem minimalen Wert $\mathbf{j} \geq 0$. Offensichtlich folgt aus der Dimensionalität des Raumes:

$$(2j_1 + 1)(2j_2 + 2) = \sum_{j=\mathbf{j}}^{\bar{j}} (2j + 1) \quad (8.37)$$

Die Rechnung (Übungen) liefert $\mathbf{j} = |j_1 + j_2|$. Daraus folgt:

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq |j_1 + j_2| \quad (8.38)$$

Zu jedem j gehören $(2j + 1)$ Zustände mit $-j \leq m \leq j$.

Beispiel: Addition von 2 Spins:

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \quad \Rightarrow \quad j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$$

(8.38) liefert für j in $|j m\rangle$ die zwei Möglichkeiten $j = 0$ (Singulett) oder $j = 1$ (Triplett). Die Basis (8.33) besteht hier aus den vier Zuständen:

$$|++\rangle, \quad |-\rangle, \quad |+-\rangle, \quad |--\rangle$$

Eigenvektoren des Gesamtspins $j \equiv s$ seien $|s m\rangle$:

$$\widehat{S}^2 |s m\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s m\rangle, \quad \widehat{S}_z |s m\rangle = \hbar m |s m\rangle$$

Singulett ($S = 0$): $\widehat{S}^2 |0 0\rangle = 0$

$$|0 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+-\rangle - |-\rangle] \quad (8.39)$$

Triplett ($S = 1$): $\widehat{S}^2 |1 m\rangle = \hbar^2 2 |1 m\rangle$

$$\begin{aligned} |1 1\rangle &= |++\rangle \\ |1 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|+-\rangle - |-\rangle] \\ |1 -1\rangle &= |--\rangle \end{aligned} \quad (8.40)$$

8.4 Die Feinstruktur des Wasserstoffspektrums

Wir sind jetzt in der Lage, das Wasserstoffatom unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung zu behandeln. Die Eigenwerte von $(\widehat{\mathbf{J}} = \widehat{\mathbf{L}} + \widehat{\mathbf{S}})^2$ sind $\hbar^2 j(j+1)$ mit (8.39) folgt

$$\begin{aligned}
 j &= l \pm \frac{1}{2} \quad , \quad l \neq 0 \\
 j &= \frac{1}{2} \quad , \quad l = 0
 \end{aligned}
 \tag{8.41}$$

Klassifikation der Eigenzustände:

$$|\psi\rangle = |nljm_j\rangle \tag{8.42}$$

Für $\mathbf{B} = 0$ und ohne die relativistische Korrektur der kinetischen Energie sei das ungestörte Problem:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r) \quad \text{mit} \quad \hat{H}_0 |\psi\rangle = E_{nl}^{(0)} |\psi\rangle \tag{8.43}$$

Der Einfluß der Spin–Bahn–Kopplung behandeln wir störungstheoretische:

$$E_{nlj}^{(1)} = E_{nl}^{(0)} + \langle \hat{H}_{ls} \rangle = E_{nl}^{(0)} + \frac{1}{2m^2c^2} \left\langle \psi \left| \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \right| \psi \right\rangle \tag{8.44}$$

Die Wirkung $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ auf $|\psi\rangle$ läßt sich leicht angeben, wenn man benutzt

$$\hat{J}^2 = (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})^2 = \hat{L}^2 + 2\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{S}^2 \quad \Rightarrow \quad 2\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = [\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2] \tag{8.45}$$

Daraus folgt

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} |\psi\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \tag{8.46}$$

$$E_{nlj}^{(1)} = E_{nl}^{(0)} + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle_{nl} \begin{cases} 0 & : \quad l = 0 \\ l & : \quad j = l + \frac{1}{2} \\ -(l+1) & : \quad j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \tag{8.47}$$

(8.47) ermöglicht auch Aussagen über andere Eielektronensysteme, so sind die *Alkalien*

$$\begin{aligned}
 \text{Li} &\Rightarrow 1s^2 2s^1, \\
 \text{Na} &\Rightarrow [\text{Ne}] 3s^1, \\
 \text{K} &\Rightarrow [\text{Ar}] 4s^1, \\
 \text{Rb} &\Rightarrow [\text{Kr}] 5s^1, \\
 \text{Cs} &\Rightarrow [\text{Xe}] 6s^1, \\
 \text{Fr} &\Rightarrow [\text{Rn}] 7s^1
 \end{aligned}$$

echte Einelektronensysteme. Gemäß (8.47) sind alle Zustände, außer den s-Zuständen, aufgespalten. Dies ist der *Dublette-Charakter* von Einelektronenatomen. Berühmt geworden ist die gelbe D-Linie (zwei Linien D_1 und D_2 mit einem Abstand von $6\text{\AA} \approx 1884\text{eV}$) des Na. Siehe auch Finkelburg „Einführung in die Atomphysik“. Für die Charakterisierung der Terme gibt es folgende Konvention:

$$n l j : \quad 1s_{\frac{1}{2}}, 2s_{\frac{1}{2}}, 2p_{\frac{1}{2}}, 2p_{\frac{3}{2}}, 3s_{\frac{1}{2}}, 3p_{\frac{1}{2}}, \dots$$

Für Einelektronensysteme mit komplizierten inneren Aufbau benutzt man große Buchstaben. Die Kennzeichnung der Dublette-Struktur geschieht durch Hinzufügen einer kleinen 2 links oben am Buchstaben, z. B., $2^2p_{\frac{1}{2}}$ (Sprechweise: Dublette-P).

Feinstruktur des H-Atoms:

Feinstrukturkonstante:

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (8.48)$$

Damit läßt sich $E_n^{(0)}$ schreiben als

$$E_n^{(0)} = -mc^2 \frac{\alpha^2}{2n^2} \quad (8.49)$$

Für das Coulombpotential $V = -\frac{e^2}{r}$ folgt

$$\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{e^2}{r^3} \quad , \quad \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} = \frac{1}{a_0^3} \frac{2}{l(l+1)(2l+1)n^3} \quad , \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{mc^2} \quad (8.50)$$

Damit folgt:

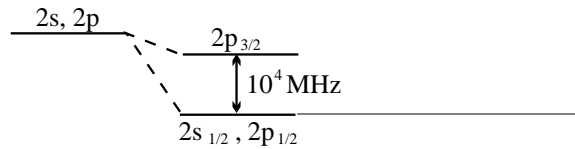
$$\langle \hat{H}_{ls} \rangle = -E_n^{(0)} \frac{\alpha^2}{n(2l+1)} \begin{cases} \frac{1}{l+1} & : \quad j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{l} & : \quad j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (8.51)$$

Nimmt man auch noch die relativistische Korrektur zur kinetischen Energie in der Störungstheorie 1. Ordnung mit, so erhält man insgesamt:

$$E_{nlj} = E_n^{(0)} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) + \mathcal{O}(\alpha^4) \right] \quad (8.52)$$

Diskussion:

- (a) Die beiden relativistischen Effekte heben die n^2 -fache Entartung von $E_n^{(0)}$ auf.
- (b) Außer von n hängen die Energieniveaus von j , aber nicht mehr von l ab. Daraus folgt, daß die Niveaus mit gleichen n und j für $l = j \pm \frac{1}{2}$ entartet bleiben.
- (c) Wegen des Spins gehören zu n jetzt $2n^2$ Zustände.
- (d) Termschema für $n = 2$. $f = 2 \cdot 2^2$ Zustände:



Der Lamb-Shift rührt von der Quantisierung des elektromagnetischen Feldes aufgrund der Wechselwirkung des Elektrons mit den Vakuumfluktuationen dieses Feldes her, Anschaulich: Der Lamb-Shift des $2s_{\frac{1}{2}}$ -Niveaus relativ zum $2p_{\frac{1}{2}}$ -Niveau wird durch eine Wolke von Photonen und *virtuellen* Elektron-Positron Paaren erzeugt, die das gebundene Elektron umgeben. Sie modifizieren die *Formfaktoren* und damit die resultierende Coulomb-Wechselwirkung mit dem Proton.

Kapitel 9

Dirac-Gleichung

9.1 Prinzip der minimalen Kopplung

Wir hatten gesehen, daß für Boseteilchen die Forderungen nach Erhaltung der Viererstromdichte und nach einer positiv definiten Teilchendichte nicht gleichzeitig erfüllbar waren. Dies folgte aus der Struktur der Wellengleichung. Um im Einteilchenbild bleiben zu können, haben wir die negativen Wahrscheinlichkeitsdichten als positive Dichten für negativ geladene Bosonen interpretiert. Zufrieden können wir damit nicht sein, denn um Erzeugung und Vernichtung von Teilchenpaaren beschreiben zu können (bei Erhaltung der Gesamtladungsdichte) bräuchten wir eine **feldtheoretische Erweiterung** der Klein–Gordon–Gleichung. Mit anderen Worten: Wir müßten eine Wechselwirkung ähnlich wie in der QED einschalten, die die Teilchenzahl nicht notwendigerweise konstant läßt. Die Formulierung einer solchen Feldtheorie könnte im Rahmen der 2. Quantisierung durchgeführt werden, weil hier die Bosestatistik durch die Vertauschungsrelationen für die Feldamplituden berücksichtigt werden kann. Die Wechselwirkung zwischen den quantisierten (freien) Feldern wird dann aus Lorentz-invarianten Lagrange–Dichten hergeleitet. Dabei berücksichtigt man das Prinzip der **minimalen Ersetzung** für Teilchen in einem Feld und das Prinzip der **minimalen Kopplung** zwischen Teilchen und Strahlungsfeld. Wir wollen hier zunächst im Einteilchenbild bleiben und nur die relativistisch invariante Wellengleichung für **freie Teilchen mit Spin** diskutieren. Freie Bosonen und Fermionen unterscheiden sich dann so:

- (a) Bose–Statistik für Teilchen mit integrelem Spin impliziert eine nicht notwendigerweise positiv definite Teilchen- oder Ladungsdichte. Die Bose–Statistik folgt aus der Vertauschung zweier Observabler an 2 Punkten mit raumartiger Trennung.

- (b) Fermi–Statistik folgt für Teilchen mit nicht integralem Spin. Auch hier treten negative Energien auf – aber immerhin läßt sich eine positiv definite Teilchendichte formulieren.

Da die Spin $\frac{1}{2}$ -Dirac-Gleichung von fundamentaler Bedeutung für die relativistische Physik ist, betrachten wir neben ihrer Herleitung auch noch das **Dirac-Atom**.

*

Wir folgen bei der Herleitung Dirac. Gesucht wird eine Gleichung für die Wellenfunktion ψ , die relativistische Invarianz hat, eine positiv definite Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzt und natürlich mehrkomponentig ist, um den Spin beschreiben zu können.

NR–Spintheorie:

$$\psi(\mathbf{r}t, s) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r}t, \uparrow) \\ \psi(\mathbf{r}t, \downarrow) \end{cases}$$

Allgemein bezeichnet man

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_N \end{pmatrix}$$

als N-komponentigen Spinor.

Wegen der obigen Voraussetzungen muß die Gleichung folgende Form haben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \mathcal{H}_D \psi \quad (9.1)$$

Da die Zeitableitung nur von 1. Ordnung ist, sollte wegen der relativistischen Invarianz das auch beim Ort so sein:

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$$

Wir machen daher den Ansatz:

$$\mathcal{H}_D = c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2 \quad (9.2)$$

$\vec{\alpha}$ und β müssen Matrizen (hermitesch) sein, die auf den Spinor wirken, da sonst (9.1) nicht rotationsinvariant ist. Die Eigenschaft der Matrizen finden wir mit Hilfe des Ansatzes:

$$\psi = \psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})} \quad (9.3)$$

mit \mathbf{p} im Exponenten als C-Zahl. Daraus folgt:

$$E \psi_0 = [c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m c^2] \psi_0 \quad (9.4)$$

$$E^2 = c^2(\vec{\alpha} \cdot \vec{p})^2 + c^3 m [(\vec{\alpha} \cdot \vec{p})\beta + \beta(\vec{\alpha} \cdot \vec{p})] + m^2 c^4 \beta^2 \quad (9.5)$$

(9.5) ist nur dann identisch mit $E^2 = m^2 c^4 + c^2 p^2$, wenn für jedes \mathbf{p} gilt:

$$\beta^2 = 1, \quad \alpha^k \beta + \beta \alpha^k = 0, \quad \alpha^k \alpha^l + \alpha^l \alpha^k = 2\delta^{kl} \quad (9.6)$$

Die Forderung, daß (9.5) mit $E^2 = m^2 c^4 + c^2 p^2$ identisch sein soll, ist gleichbedeutend damit, daß ψ auch Lösung der Klein-Gordon-Gleichung ist:

$$[E^2 = m^2 c^4 + c^2 p^2] \psi = 0$$

Die 4 Matrizen α, β antikommutieren gemäß (9.6), (9.4) bezeichnet man dann als **Dirac-Gleichung**. Wie schon erwähnt, müssen $\vec{\alpha}$ und β hermitesche Matrizen sein, damit \mathcal{H}_D ebenfalls hermitesch ist. Hermitizität und $(\alpha^k)^2 = \beta^2 = 1$ bedeutet reelle Eigenwerte für alle 4 Matrizen: ± 1 . Ferner:

$$Sp \beta = Sp \left[(\alpha^k)^2 \beta \right] = Sp \left[\alpha^k \beta \alpha^k \right] = -Sp \left[\alpha^k \alpha^k \beta \right] = -Sp \beta$$

Analog:

$$Sp \alpha^k = -Sp \alpha^k \quad \Rightarrow \quad Sp \beta = Sp \alpha^k = 0 \quad (9.7)$$

Daraus folgt, daß die Zahl der Eigenwerte mit Wert +1 gleich der Anzahl der Eigenwerte mit Wert -1 ist. Die Dimension der α^k und β Matrizen muß somit **gerade** sein. Wir probieren einfach aus:

- (a) **Dimension = 2:** Dies reicht offensichtlich nicht aus, da es hier nur drei miteinander antikommutierende (2×2) -Matrizen gibt:

$$\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) \quad (9.8)$$

wobei

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

- (b) **Dimension = 4:** In einer speziellen Darstellung können β und α^k sofort angegeben werden:

$$\beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix}, \quad \alpha^k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^k \\ \sigma^k & 0 \end{pmatrix} \quad (9.9)$$

Das Prinzip der minimalen Ersetzung bei Anwesenheit von elektromagnetischen Feldern:

$$E \rightarrow E - e\varphi, \quad \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$$

führt dann zu der Dirac-Gleichung:

$$\left[c\vec{\alpha} \left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A} \right) + e\varphi + mc^2\beta \right] \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (9.10)$$

9.2 Der Spin des freien Dirac-Teilchens

Wir lösen wie oben

$$\left[\frac{\hbar}{i} c \vec{\alpha} \nabla + \beta mc^2 \right] \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi$$

mittels

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(p) e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})}$$

Daraus folgt:

$$E \psi(p) = \left[c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2 \right] \psi(p) \quad (9.11)$$

$\psi(p)$ heißt **4-komponentiger Spinor**. Zur Berechnung der Eigenwerte benutzen wir (9.9):

$$\left[E - c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} - \beta mc^2 \right] \psi(p) = 0$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} & \det \left[E - c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} - \beta mc^2 \right] \\ &= \det \begin{bmatrix} (E - mc^2) \cdot \mathbf{1} & -c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ -c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & -\mathbf{1} \cdot (E - mc^2) \end{bmatrix} \\ &= \det \left[\mathbf{1}(E^2 - m^2 c^4 - c^2 p^2) \right] \\ &= (E - m^2 c^4 - c^2 p^2)^2 = 0 \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$E = \pm \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2} \quad (9.12)$$

Dabei wird benutzt:

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})^2 = \sigma_i p_i \sigma_j p_j = \frac{1}{2} p_i p_j (\underbrace{\sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i}_{=2\delta_{ij}}) = p_i p_j = p^2$$

Im Unterschied zur Klein-Gordon-Gleichung ist noch jeder der beiden Eigenwerte (9.12) 2-fach entartet. Zu jedem \mathbf{p} mit $E = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2}$ gibt es zwei Spinoren und wir vermuten schon, daß dieser innere Freiheitsgrad mit dem Spin zusammenhängt. Um mehr Einsicht zu gewinnen, berechnen wir einige Kommutatoren von Spinoperatoren mit dem Dirac-Operator:

$$\begin{aligned} [\mathcal{H}_D, L_z] &= \left[\frac{\hbar}{i} c \vec{\alpha} \nabla + \beta m c^2, \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] \\ &= -\hbar^2 c \left(\alpha_x \frac{\partial}{\partial y} - \alpha_y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ &= \frac{c \hbar}{i} (\vec{\alpha} \times \vec{p})_z \neq 0 \end{aligned}$$

Der Bahndrehimpulsoperator vertauscht also nicht mit \mathcal{H}_D :

$$[\mathcal{H}_D, \mathbf{L}] = \frac{c \hbar}{i} \vec{\alpha} \times \vec{p} \quad (9.13)$$

Wir versuchen jetzt einmal einen Gesamtdrehimpuls zu konstruieren. Ansatz:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad , \quad \mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \sum_{\underline{}} \quad , \quad \sum_{\underline{}} = \begin{bmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{bmatrix} \quad (9.14)$$

$$[\mathcal{H}_D, S_z] = \left[\frac{\hbar}{i} c \vec{\alpha} \nabla + \beta m c^2, \frac{\hbar}{2} \sum_z \right],$$

wegen

$$\beta \sum_z = \sum_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \sigma_z & 0 \\ 0 & -\sigma_z \end{pmatrix} \quad , \quad \left[\alpha_z, \sum_z \right] = 0,$$

$$\alpha_x \sum_z = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_x \\ \sigma_x & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_z & 0 \\ 0 & \sigma_z \end{pmatrix} = \frac{\alpha_y}{i} \quad , \quad \sum_z \alpha_x = -\frac{\alpha_y}{i},$$

$$\left[\alpha_x, \sum_z \right] = \frac{2}{i} \alpha_y \quad , \quad \left[\alpha_y, \sum_z \right] = -\frac{2}{i} \alpha_x$$

folgt:

$$\begin{aligned} [\mathcal{H}_D, S_z] &= \frac{c\hbar}{2} \left\{ p_x \left[\alpha_x, \sum_z \right] + p_y \left[\alpha_y, \sum_z \right] + p_z \left[\alpha_z, \sum_z \right] \right\} \\ &= \frac{c\hbar}{2} (p_x \alpha_y - p_y \alpha_x) = -\frac{c\hbar}{2} (\vec{\alpha} \times \vec{p})_z \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} [\mathcal{H}_D, \mathbf{S}] &= -\frac{c\hbar}{i} \vec{\alpha} \times \vec{p}, \\ [\mathcal{H}_D, \mathbf{J}] &= 0 \end{aligned}$$

(9.15)

Der Gesamtdrehimpuls kommutiert – wie es auch sein sollte – mit seinen drei Komponenten mit \mathcal{H}_D . Dies gilt auch noch, wenn ein kugelsymmetrisches Potential $e\varphi$ vorhanden ist. **Die Dirac-Theorie enthält also zwangsläufig einen inneren Drehimpuls**, der so konstruiert ist, daß \mathbf{J} mit den rotationsinvarianten \mathcal{H}_D kommutiert. Diesen inneren Drehimpuls bezeichnet man als den Spin des Teilchens (Elektrons):

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \sum_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma_z & 0 \\ 0 & \sigma_z \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (9.16)$$

Die vier orthogonalen Eigenspinoren sind:

$$\begin{aligned}
 \psi_1(p) &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ A \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \end{pmatrix}, & \psi_2(p) &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ A \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{pmatrix} \\
 \psi_3(p) &= \begin{pmatrix} A \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, & \psi_4(p) &= \begin{pmatrix} A \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\
 \text{mit} \quad A &= \frac{c \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{E + mc^2}, & \psi(\mathbf{r}, t) &= \psi(p) e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \mathbf{p}\mathbf{r})}
 \end{aligned} \tag{9.17}$$

Dabei gehören $\psi_{1,2}(p)$ zu positiven Energien $E_{1,2} = +\sqrt{m^2c^4 + c^2p^2}$ und $\psi_{3,4}(p)$ zu negativen Energien $E_{3,4} = -\sqrt{m^2c^4 + c^2p^2}$. Hier liegen – wie bei der Klein-Gordon-Gleichung – auch negative Energiezustände vor. Mathematisch folgt dies durch Anwendung des Korrespondenz-Prinzip (indem man verlangt, daß ψ auch Lösung der Klein-Gordon-Gleichung ist). Aber im Gegensatz zur Klein-Gordon-Gleichung besitzt das Dirac-Teilchen einen inneren Freiheitsgrad, den Spin. $\psi_{1,2,3,4}$ sind keine Eigenvektoren zu S_z , da $[\mathcal{H}_D, S_z] \neq 0$. **Nur für ein ruhendes freies Teilchen** gilt mit $\vec{p} = 0 \rightarrow A = 0 \rightarrow S_z\psi_{1,3} = \frac{\hbar}{2}\psi_{1,3}$ und $S_z\psi_{2,4} = -\frac{\hbar}{2}\psi_{2,4}$.

Man kann aber einen anderen Kommutator konstruieren, der verschwindet:

$$\boxed{[\mathcal{H}_D, \mathbf{S} \cdot \mathbf{p}] = 0} \tag{9.18}$$

D. h., der auf die Impulsrichtung projizierte Eigendrehimpuls kommutiert mit dem Dirac-Operator. Man definiert diese Komponente von $\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\Sigma}$ (in Impulsrichtung) als **Helizität**:

$$h(p) = \frac{\boldsymbol{\Sigma} \cdot \mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} \tag{9.19}$$

mit

$$\boxed{[\mathcal{H}_D, h(p)] = 0} \tag{9.20}$$

Linearkombinationen von ψ_1 und ψ_2 , bzw. von ψ_3 und ψ_4 sind dann auch Eigenspinoren von $h(p)$.

9.3 Kovariante γ -Matrizen

Die kovariante Form der Dirac-Gleichung erhält man mit Hilfe kovarianter (4×4)-Matrizen:

$$\gamma^\mu = (\gamma^0, \vec{\gamma}) \quad , \quad \gamma^0 = \beta \quad , \quad \vec{\gamma} = \beta \cdot \vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ -\vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad (9.21)$$

Multiplikation der Dirac-Gleichung mit γ^0 :

$$\left[\gamma^0 \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e \cdot \varphi \right) - c\vec{\gamma} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) - mc^2 \right] \psi(\mathbf{r}, t) = 0$$

und Division durch c führt zu

$$\left[i\hbar \gamma^\mu \left(\partial_\mu + \frac{ie}{\hbar c} A_\mu \right) - mc \right] \psi(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (9.22)$$

Die γ -Matrizen genügen den Vertauschungsrelationen:

$$\gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu = 2g^{\mu\nu} \quad (9.23)$$

γ^0 ist hermitesch: $\gamma^0 = (\gamma^0)^\dagger$,

γ^k ist antihermitesch: $(\gamma^k)^\dagger = -\gamma^k$ oder allgemeiner formuliert:

$$\begin{aligned} (\gamma^\mu)^\dagger &= \gamma^0 \gamma^\mu \gamma^0, \\ \gamma_\mu &= g_{\mu\nu} \gamma^\nu \Rightarrow \\ \gamma_0 = \gamma^0 \quad , \quad \gamma_k &= -\gamma^k, \quad \gamma^\mu = (\gamma_\mu)^\dagger = (\gamma_\mu)^{-1} \end{aligned} \quad (9.24)$$

Kovariante Form der Kontinuitätsgleichung:

Da die Zeitableitung 1. Ordnung ist, muß die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte positiv definit sein. Im Spinorformalismus schreiben wir die Dichte als

$$\psi^\dagger \psi = \begin{pmatrix} \psi_1^\dagger & \psi_2^\dagger & \psi_3^\dagger & \psi_4^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \rho(x) \geq 0 \quad (9.25)$$

ψ genügt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left[\frac{c\hbar}{i} \vec{\alpha} \nabla + \beta mc^2 \right] \psi \quad (9.26)$$

ψ^+ genügt:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^+ = \left[-\frac{c\hbar}{i} \nabla \psi^+ \vec{\alpha} + mc^2 \psi^+ \beta \right] \psi \quad (9.27)$$

Multipliziere (9.26) von links mit ψ^+ und (9.27) von rechts mit ψ und subtrahiere sie voneinander:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^+ \psi = \frac{\hbar c}{i} \nabla (\psi^+ \vec{\alpha} \psi) \quad (9.28)$$

Definieren wir den Stromoperator durch

$$\underline{j}(x) = \underline{\psi}^+ \underline{\alpha} \underline{\psi} \quad (9.29)$$

so folgt:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{j} = 0 \quad (9.30)$$

Kovariante Form:

$$\alpha^k = \gamma^0 \gamma^k = \beta \gamma^k \Rightarrow j^k = \underline{\psi}^k \gamma^0 \gamma^k \underline{\psi} \equiv \underline{\bar{\psi}} \gamma^k \underline{\psi}$$

mit

$$\underline{\bar{\psi}} = \underline{\psi}^+ \gamma^0 = (\psi_1^+ \psi_2^+ \psi_3^+ \psi_4^+) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = (\psi_1^+ \psi_2^+ - \psi_3^+ - \psi_4^+) \quad (9.31)$$

Wegen $\underline{\bar{\psi}} \gamma^0 \underline{\psi} = \underline{\psi}^+ (\gamma^0)^2 \underline{\psi} = \underline{\psi}^+ \underline{\psi}$ folgt:

$$\partial_\mu j^\mu = 0 \quad , \quad j^\mu = \underline{\bar{\psi}} \gamma^\mu \underline{\psi}$$

(9.32)

*

Wir müssen jetzt nur noch die Kovarianz von () und () nachweisen. Forminvarianz gegenüber einer Lorentz-Transformation

$$x' = \Lambda x \quad , \quad x'^\mu = \Lambda^\mu \nu x^\nu$$

bedeutet:

$$[i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu - mc]\underline{\psi}(x) = 0 \quad \longrightarrow \quad [i\hbar\gamma^\mu\partial'_\mu - mc]\underline{\psi}'(x) = 0 \quad (9.33)$$

Geht man davon aus, daß sich die γ -Matrizen in den beiden Bezugssystemen nur durch eine Ähnlichkeitstransformation unterscheiden, so wird man bei dem Übergang in () die γ^μ **nicht** transformieren. Sei nun $S(\Lambda)$ die (4×4) -Spinormatrix, die die 4-komponentige Spinorwellenfunktion transformiert

$$\underline{\psi}'(x') = S(\Lambda)\underline{\psi}(x) \quad \rightarrow \quad \underline{\psi}(x) = S^{-1}(\Lambda)\underline{\psi}'(x) \quad (9.34)$$

so erhält man mit $\partial_\mu = \partial'_\nu\Lambda_\mu^\nu$:

$$0 = [i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu - mc]\underline{\psi}(x) = [i\hbar\gamma^\mu\partial'_\nu\Lambda_\mu^\nu - mc]S^{-1}\underline{\psi}'(x')$$

Wir fordern nun das Transformationsgesetz für die γ -Matrizen:

$$\Lambda_\mu^\nu\gamma^\mu = S^{-1}(\Lambda)\gamma^\nu S(\Lambda) \quad (9.35)$$

Man kann (9.35) mit Hilfe einer infinitesimalen Transformation

$$\Lambda_{\mu\nu} \longrightarrow g_{\mu\nu} + \omega_{\mu\nu} \quad , \quad S(\Lambda) = \exp\left(-\frac{i}{4}\omega^{\mu\nu}\sigma_{\mu\nu}\right) \approx 1 - \frac{i}{4}\omega^{\mu\nu}\sigma_{\mu\nu}$$

beweisen.

$$\sigma_{\mu\nu} \equiv \frac{i}{2}[\gamma_{\mu\nu}, \gamma_\nu] \quad , \quad S(\Lambda)$$

ist dann eine unitäre Transformation $U_\Lambda = \exp\left(-\frac{i}{4}\omega^{\mu\nu}J_{\mu\nu}\right)$, wobei man den Kommutator zwischen Drehimpulsen durch $\sigma_{\mu\nu}$ ersetzt hat. Wir verzichten auf dieses Detail. Mit (9.35) erhalten wir

$$\gamma^\mu\Lambda_\mu^\nu = \Lambda_\mu^\nu\gamma^\mu = S^{-1}\gamma^\nu S$$

und

$$S^{-1}(\Lambda)[i\hbar\gamma^\nu\partial'_{\nu\mu} - mc]\underline{\psi}'(x') = 0$$

Dies zeigt die Lorentz-Invarianz der Dirac-Gleichung. S genügt noch:

$$S^{-1} = \gamma^0 S^\dagger \gamma^0 \quad (9.36)$$

Die Kovarianz der Kontinuitätsgleichung weisen wir nach, indem wir zeigen, daß j^μ ein Vierervektor ist:

$$\begin{aligned}
 j^{\mu'}(x') &= \overline{\psi'} \gamma^\mu \psi' = \underline{\psi'}^+ \gamma^0 \gamma^\mu \underline{\psi'} = (S\underline{\psi})^+ \gamma^0 \gamma^\mu S\underline{\psi} \\
 &= \underline{\psi}^+ S^+ \gamma^0 \gamma^\mu S \underline{\psi} = \underline{\psi}^+ \gamma^0 (\gamma^0 S^+ \gamma^0) \gamma^\mu S \underline{\psi} \\
 &= \underline{\psi}^+ \gamma^0 (S^{-1} \gamma^\mu S) \underline{\psi} = \overline{\psi} \Lambda^\mu{}_\nu \gamma^\nu \underline{\psi} \\
 &= \Lambda^\mu{}_\nu j^\nu(x)
 \end{aligned}$$

9.4 Geschwindigkeit und Parität des Dirac-Teilchens

Die folgenden dynamischen Größen legen die Eigenschaften des Dirac-Teilchens fest:

Hamiltonian

$$\mathcal{H}_D = c\underline{\alpha}(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}) + e\varphi + \beta mc^2,$$

Ort \mathbf{r} , Impuls \mathbf{p} , Spin $\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2}\underline{\Sigma}$, Gesamtdrehimpuls $J = \mathbf{r} \times \mathbf{p} + \mathbf{S}$, Strom $\mathbf{j} = \overline{\psi} \underline{\gamma} \underline{\psi} = \underline{\psi}^+ \underline{\alpha} \underline{\psi}$.

Wir betrachten zunächst den Geschwindigkeitsoperator. Im nichtrelativistischen Fall gilt $\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}}{m}$ für ein freies Teilchen. Für das Dirac-Teilchen finden wir:

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_D}{\partial \mathbf{p}} = c\underline{\alpha} \quad (9.37)$$

Somit kommutieren die Komponenten von \mathbf{v} **nicht** miteinander und wegen $(\alpha^k)^2 = \mathbf{1}$ sind die Eigenwerte von v^k gleich $\pm c$. Dieses ungewöhnliche Verhalten für ein freies Teilchen hängt mit der **Zitterbewegung** zusammen. Die Benutzung der Hamiltonschen Bewegungsgleichung besagt: Korrespondenzmäßig dürfen wir $\underline{\alpha}$ als den Geschwindigkeitsoperator ansehen, denn eigentlich müßten wir ins Heisenberg-Bild gehen und \mathbf{v} mit Hilfe von $[\mathbf{r}, \mathcal{H}_D]$ berechnen. (9.37) ist zweckmäßiger und kürzer! Integriert man (9.37) so enthält $\mathbf{r}(t)$ den oszillierenden Term $e^{-2i\mathcal{H}_D t/\hbar}$. Dies führt zu einer oszillierenden Bewegung von $\langle \mathbf{r}(t) \rangle$ und wird als Zitterbewegung des Dirac-Teilchens bezeichnet. Sie ist eine Folge des Interferenzeffektes zwischen den Zuständen mit positiver Energie und den Zuständen mit negativer Energie. Benutzt man nur Zustände positiver Energie, so verschwindet die Zitterbewegung.

Wir wollen nun den Erwartungswert von \mathbf{v} für die Bewegung des Teilchens in z-Richtung berechnen. Mit $\mathbf{p} = p \cdot \mathbf{e}_z$ und

$$\underline{\psi}_1(p) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{cp}{E+mc^2} \\ 0 \end{pmatrix}$$

aus (9.16) erhalten wir:

$$\begin{aligned} \langle v_z \rangle &= c \frac{\underline{\psi}_1^+ \alpha^3 \underline{\psi}_1}{\underline{\psi}_1^+ \underline{\psi}_1} = \frac{\begin{pmatrix} 1 & 0 & \frac{cp}{E+mc^2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \sigma_3 \\ \sigma_3 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{cp}{E+mc^2} \\ 0 \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} 1 & 0 & \frac{cp}{E+mc^2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{cp}{E+mc^2} \\ 0 \end{pmatrix}} \\ &= c \frac{2 \cdot c \cdot p}{E + mc^2} \frac{1}{1 + \left(\frac{cp}{E+mc^2}\right)^2} = c \frac{2 \cdot c \cdot p}{E + mc^2} \frac{(E + mc^2)^2}{2E(E + mc^2)} \\ &= \frac{c^2 p}{E} = \frac{P}{M} \end{aligned} \tag{9.38}$$

mit $E = Mc^2$.

$\langle v_z \rangle$ kann demnach als Schwerpunktsbewegung eines Wellenpaketes in z-Richtung interpretiert werden (mit Spin \uparrow). Achtung: Für die Schwerpunktsbewegung eines Wellenpaketes mit Zuständen negativer Energie ist $\langle v_z \rangle = -\frac{P}{M}$, also entgegengesetzt zur Impulsrichtung. Dies zeigt schon, daß alle Zustände gleichberechtigt sind und die Mittelwertbildung mit allen Zuständen gebildet werden sollte. Das Integral über den Ortsraum kürzt sich in (9.38) heraus. Der Nenner $\underline{\psi}_1^+ \underline{\psi}_1$ war notwendig, weil wir (9.17) nicht auf δ -Funktionen normiert hatten.

Wir betrachten nun den **Paritätsoperator**:

Der Paritätsoperator P_0 angewendet auf eine ortsabhängige Funktion $f(\mathbf{r})$ bewirkt:

$$P_0 f(\mathbf{r}) = f(-\mathbf{r})$$

und

$$P_0 \mathbf{p} f(\mathbf{r}) = -\mathbf{p} f(-\mathbf{r}) = -\mathbf{p} P_0 f(\mathbf{r}) \quad \Rightarrow \quad P_0 \mathbf{p} = -\mathbf{p} P_0$$

Da hier aber \mathcal{H}_D linear in \mathbf{p} ist, kommutiert P_0 nicht mit \mathcal{H}_D . Wegen $\beta\alpha = -\alpha\beta$ vertauscht jedoch der folgende Operator mit \mathcal{H}_D :

$$P = \beta P_0 \quad \Rightarrow \quad [\mathcal{H}_D, P] = 0 \quad (9.39)$$

P_0 können wir als **Parität der Bahn** des Teilchens interpretieren, hinzu kommt noch eine **innere Parität** des Dirac-Teilchens, die durch β charakterisiert wird. Offensichtlich gilt: $P^2 = 1 \Rightarrow \pm 1$ als Eigenwerte. Für ein ruhendes Elektron kann man aus (9.17) ablesen:

$$\beta \underline{\psi}_{1,2}(p=0) = \underline{\psi}_{1,2}(0) \quad , \quad \beta \underline{\psi}_{3,4}(0) = -\underline{\psi}_{1,2}(0)$$

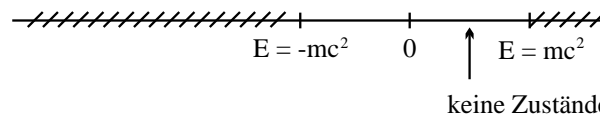
Daraus folgt, daß ein ruhendes Elektron mit positiver Energie die Parität +1 besitzt. Ein ruhendes Dirac-Teilchen mit negativer Energie (Positron) besitzt die Parität -1. Man sollte hier vielleicht hinzufügen, daß alle Elementarteilchen eine innere Parität besitzen. Dies ist eine simple Folge der mehrdimensionalen Formulierung für Teilchen mit Spin. Wichtig: der Erhaltungssatz für die Parität gilt nicht für die schwache Wechselwirkung (β -Zerfall: $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$).

Kapitel 10

Das relativistische H-Atom

10.1 Lamb-Shift und Hyperfeinaufspaltung

Gemäß (9.12) ist das Energiespektrum für das freie Dirac-Teilchen durch $E = \pm\sqrt{m^2c^4 + c^2p^2}$ gegeben:



mit jeweils einem Kontinuum von Zuständen ober- bzw. unterhalb der Energien $E = mc^2$ und $E = -mc^2$. Mit kleiner werdender Masse schrumpft die Energielücke und verschwindet für $m = 0$ (Neutrino = Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen). Wie sieht nun das Energiespektrum für das relativistische H-Atom aus? Für ein Klein-Gordon-Teilchen haben wir das Energiespektrum durch Vergleich mit dem nichtrelativistischen H-Atom gewonnen. Gebundene Zustände gab es dort in dem effektiven Potential

$$V_{eff} = \left(-\frac{2EZ\alpha}{\hbar c} \frac{1}{r} + \frac{l(l+1) - (Z\alpha)^2}{r^2} \right) \frac{\hbar^2}{2m},$$

das dem Potential im NR H-Atom sehr ähnlich ist. Da die Wellenfunktion für das Dirac-Teilchen auch Lösung der Klein-Gordon-Gleichung ist, versuchen wir wieder durch Vergleich die Energien zu erraten.

Zunächst machen wir aus der Dirac-Gleichung

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}_D \right] \psi = 0 = \beta \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}_D \right] \psi = 0 \quad (10.1)$$

mit

$$\mathcal{H}_D = c \cdot \underline{\alpha} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \underline{A} \right) + e\varphi + mc^2 \beta$$

eine Gleichung 2. Ordnung, indem wir (10.1) mit

$$\left(\beta \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}_D \right] + 2mc^2 \right) \quad (10.2)$$

von links multiplizieren. Wir erhalten dann mit $\beta^2 = \mathbf{1}$, $\beta \underline{\alpha} = \underline{\gamma}$, $\left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \underline{A} \right) = \left(\underline{p} - \frac{e}{c} \underline{A} \right) = \underline{\Pi}$:

$$\begin{aligned} 0 &= \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \beta - c \underline{\gamma} \underline{\Pi} - e\varphi \beta + mc^2 \right] \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \beta - c \underline{\gamma} \underline{\Pi} - e\varphi \beta - mc^2 \right] \psi \\ &= \left[\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\varphi \right)^2 + c^2 (\underline{\gamma} \underline{\Pi})^2 - m^2 c^4 - c (\underline{\gamma} \underline{\Pi}) i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \beta - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \beta c (\underline{\gamma} \underline{\Pi}) \right. \\ &\quad \left. + e\varphi \beta c (\underline{\gamma} \underline{\Pi}) + c (\underline{\gamma} \underline{\Pi}) e\varphi \beta \right] \psi \end{aligned} \quad (10.3)$$

$$(\underline{\gamma} \underline{\Pi})^2 = (\underline{\alpha} \underline{\Pi})^2,$$

$$\begin{aligned} (\underline{\alpha} \cdot \underline{a}) (\underline{\alpha} \cdot \underline{b}) &= \alpha_x^2 a_x b_x + \alpha_y^2 a_y b_y + \alpha_z^2 a_z b_z + \alpha_y \alpha_x a_y b_x + \alpha_x \alpha_y a_x b_y \\ &\quad + \alpha_z \alpha_x a_z b_x + \alpha_x \alpha_z a_x b_z + \alpha_z \alpha_y a_z b_y + \alpha_y \alpha_z a_y b_z \\ &= \underline{a} \cdot \underline{b} + \underbrace{\alpha_y \alpha_z}_{i \sum_x} (\underline{a} \times \underline{b})_x + \underbrace{\alpha_z \alpha_x}_{i \sum_y} (\underline{a} \times \underline{b})_y + \underbrace{\alpha_x \alpha_y}_{i \sum_z} (\underline{a} \times \underline{b})_z \end{aligned}$$

$$(\underline{\alpha} \cdot \underline{a}) (\underline{\alpha} \cdot \underline{b}) = \underline{a} \cdot \underline{b} + i \sum (\underline{a} \times \underline{b}) \quad (10.4)$$

Daraus folgt:

$$\boxed{(\underline{\gamma} \underline{\Pi})^2 = -\underline{\Pi}^2 - i \sum (\underline{\Pi} \times \underline{\Pi}) = -\underline{\Pi}^2 + \frac{e\hbar}{c} \sum \cdot \underline{H}} \quad (10.5)$$

$$\begin{aligned}
(\underline{\Pi} \times \underline{\Pi})_z &= \Pi_x \Pi_y - \Pi_y \Pi_x = \left[p_x - \frac{e}{c} A_x, p_y - \frac{e}{c} A_y \right] \\
&= -\frac{e\hbar}{ci} \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) = -\frac{e\hbar}{ci} H_z
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -c \left[\underbrace{(\gamma \underline{\Pi})}_{-\alpha \underline{\Pi}} \beta \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\varphi \right) - \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\varphi \right) \underbrace{\beta(\gamma \underline{\Pi})}_{\alpha \underline{\Pi}} \right] \\
&= c\alpha \left[\underline{\Pi}, i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\varphi \right] \\
&= c\alpha \left[\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \underline{A}, i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\varphi \right] \\
&= c\alpha \frac{\hbar}{i} e \left(-\nabla \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \underline{A} \right) = i\hbar e c \alpha \underline{E}
\end{aligned}$$

$$\boxed{\left[\underline{\Pi}, i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\varphi \right] = -i\hbar e \underline{E}}$$

(10.6)

Aus (10.4) wird also

$$\boxed{\left[\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\varphi \right)^2 - c^2 \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \underline{A} \right)^2 - m^2 c^4 + e\hbar c \left(\underline{\underline{H}} - i\alpha \underline{E} \right) \right] \psi = 0}$$

(10.7)

die **Dirac-Gleichung 2. Ordnung**. Im Unterschied zu der Spin0-Klein-Gordon-Gleichung (5.186)

$$\left[\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\varphi \right)^2 - \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \underline{A} \right)^2 - m^2 c^4 \right] \psi = 0$$

koppelt die Dirac-Gleichung 2. Ordnung für ein Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen magnetisches und elektrisches Moment des Teilchens explizit an die elektromagnetischen Felder \underline{H} und \underline{E} .

Noch etwas zum Operator (10.2):

$$P = \beta \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - c\alpha \cdot \underline{\Pi} - e \cdot \varphi + mc^2\beta \right] \quad (10.8)$$

Während jede Lösung der Dirac-Gleichung 1. Ordnung (10.1) auch Lösung der Dirac-Gleichung 2. Ordnung ist, gilt die umgekehrte Aussage nicht immer! Falls jedoch ψ (10.6) löst, dann löst $\Phi = P\underline{\psi}$ die herkömmliche Dirac-Gleichung (10.1):

$$P\beta \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}_D \right] \underline{\psi} = \beta \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}_D \right] P\underline{\psi} = 0$$

Daraus folgt, daß die Dirac-Gleichung 2. Ordnung äquivalent ist zu

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (P\underline{\psi}) = \mathcal{H}_D (P\underline{\psi})} \quad (10.9)$$

P wirkt als Projektionsoperator, der die Lösungen der Gleichung 2. Ordnung auf Lösungen der Gleichung 1. Ordnung reduziert.

Doch zurück zum relativistischen H-Atom. Für stationäre Zustände im Coulomb-Potential ($\underline{A} = 0$).

$$e\varphi = -\frac{Ze^2}{r} \quad (10.10)$$

erhalten wir:

$$\left[\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{Ze^2}{r} \right)^2 + (\hbar c \nabla)^2 - m^2 c^4 - ie\hbar c \alpha \left(\nabla \frac{Ze}{r} \right) \right] \varphi e^{-i \frac{E \cdot t}{\hbar - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}} = 0$$

$$\left[\left(E + \frac{Ze^2}{r} \right)^2 + (\hbar c \nabla)^2 - m^2 c^4 + ie\hbar \underbrace{\alpha \cdot \frac{\mathbf{r}}{r}}_{\equiv \alpha_r} \frac{Ze}{r^2} \right] \varphi = 0$$

$\nabla^2 = \frac{1}{r} \left(\frac{d^2}{dr^2} \right) r - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 r^2}$ und Division durch $\hbar^2 c^2$ führt zu

$$\left[\frac{1}{r} \left(\frac{d^2}{dr^2} \right) r - \frac{\left(\frac{\mathbf{L}}{\hbar} \right)^2 - Z^2 \alpha^2 - i \alpha_r (Z \alpha)}{r^2} + \frac{2E(Z\alpha)}{\hbar c} \frac{1}{r} + \frac{E^2 - m^2 c^4}{\hbar^2 c^2} \right] \varphi = 0 \quad (10.11)$$

α ist wieder die Feinstrukturkonstante $\frac{e^2}{\hbar c}$. Abgesehen von dem Operator $i \alpha_r Z \alpha / r^2$ hat (10.11) dieselbe Struktur wie die Klein-Gordon-Gleichung. (10.11) ist noch eine (4×4) -Matrixgleichung, daher können wir den Lösungsansatz dort nicht sofort übernehmen – wir müssen erst wissen, was der Operator $i \alpha_r Z \alpha / r^2$ bewirkt. Hierzu führen wir den folgenden Operator ein:

$$K = \beta \left(1 + \underline{\underline{\Sigma}} \cdot \mathbf{L} / \hbar \right) \quad (10.12)$$

K hat die Eigenschaften:

$$[K, \underline{\alpha} \cdot \mathbf{p}] = [K, \underline{\alpha} \cdot \mathbf{r}] = [K, r^2] = \left[K, \mathbf{J} = \mathbf{L} + \frac{\hbar}{2} \underline{\underline{\Sigma}} \right] = 0 \quad (10.13)$$

Daher vertauscht K mit dem Hamiltonian des relativistischen Wasserstoffatoms:

$$\mathcal{H} = c \underline{\alpha} \mathbf{p} + \beta m c^2 - \frac{Z e^2}{r}$$

Da K auch mit \mathbf{J} vertauscht, können wir die Eigenwerte des Wasserstoffatoms durch die Eigenwerte von K, J^2 und J_z angeben. K ist so etwas wie ein Maß für die Ausrichtung von Spin- und Bahndrehimpuls. Wir wollen jetzt die Eigenwerte k von K berechnen. Zunächst haben wir:

$$\begin{aligned} K^2 &= 1 + \left(\frac{\underline{\underline{\Sigma}} \cdot \mathbf{L}}{\hbar} \right)^2 + 2 \frac{\underline{\underline{\Sigma}} \cdot \mathbf{L}}{\hbar} = 1 + \frac{L^2}{\hbar^2} + 2 \frac{\underline{\underline{\Sigma}} \cdot \mathbf{L}}{\hbar} \\ &= \frac{J^2}{\hbar^2} - \frac{\Sigma^2}{\hbar^2} + 1 = \frac{J^2}{\hbar^2} + \frac{1}{4} \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$k^2 = j(j+1) + \frac{1}{4} = \left(j + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (10.14)$$

Ferner antikommutiert K mit der Matrix

$$\gamma_5 = \gamma_0 \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 = -i \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (10.15)$$

γ_5 antikommutiert auch mit allen γ^μ .

$$[K, \gamma_5]_+ = 0 \quad , \quad K|k\rangle = k|k\rangle \rightarrow K_{\gamma_5}|k\rangle = -\gamma_5 K|k\rangle = k_{\gamma_5}|k\rangle$$

Daraus folgt, daß auch $-k$ Eigenwert von K ist. Wegen

$$j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots \rightarrow k = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (10.16)$$

Null ist kein Eigenwert von K . Umgekehrt ist jeder Eigenzustand von k auch Eigenzustand von j^2 mit dem Eigenwert

$$j = |k| - \frac{1}{2} = \ell \pm \frac{1}{2} \quad (10.17)$$

Wir wollen K benutzen, um (10.11) zu lösen, zweckmäßigerweise führt man einen neuen Operator ein:

$$\Lambda = -\beta K - i\alpha_r(Z\alpha) \quad (10.18)$$

Offensichtlich gilt:

$$[\Lambda, K] = [\Lambda, \mathbf{J}] = 0 \quad (10.19)$$

$$\Lambda^2 = K^2 - (Z\alpha)^2 \quad (10.20)$$

und

$$\Lambda(\Lambda + 1) = K^2 - (Z\alpha)^2 - \beta K - i\alpha_r(Z\alpha) = \frac{L^2}{\hbar^2} - (Z\alpha)^2 - i\alpha_r(Z\alpha) \quad (10.21)$$

(10.11) läßt sich deshalb schreiben als:

$$\left[\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r - \frac{\Lambda(\Lambda + 1)}{r^2} + \frac{2E(Z\alpha)}{\hbar c} \frac{1}{r} + \frac{E^2 - m^2 c^4}{(\hbar c)^2} \right] \varphi = 0 \quad (10.22)$$

Gleichung (10.22) entspricht der Klein-Gordon-Gleichung, denn sei ψ Eigenfunktion von Λ , dann entspricht der Operator $\Lambda(\Lambda + 1)$ einer Zahl, die wir mit $\ell'(\ell' + 1)$ identifizieren. Die Energieeigenwerte sehen also wie die Spin 0 - Energieeigenwerte aus:

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \left(\frac{Z\alpha}{n'}\right)^2}} \quad \text{mit} \quad n' - \ell' = n - \ell = 1, 2, 3, \dots, n. \quad (10.23)$$

Worin unterscheidet sich nun das Elektron im Coulomb-Feld vom Pion im Coulomb-Feld? Der Unterschied besteht in den Quantenzahlen n' und ℓ' . Sei Φ Eigenfunktion von Λ und K :

$$\Lambda^2 \Phi = [K^2 - (Z\alpha)^2] \Phi = [k^2 - (Z\alpha)^2] \Phi = \left[\left(j + \frac{1}{2}\right)^2 - (Z\alpha)^2 \right] \Phi$$

Daraus folgt für die Eigenwerte von Λ^2 :

$$\pm\lambda \equiv \pm \sqrt{\left(j + \frac{1}{2}\right)^2 - (Z\alpha)^2} \quad (10.24)$$

Wir müssen noch festlegen, welches Vorzeichen zu

$$j_{\pm} = \ell \pm \frac{1}{2} \quad (10.25)$$

gehört. Wegen (10.22) sollte für $(Z\alpha) \rightarrow 0$ der Eigenwert von $-\Lambda$ für j_+ positiv sein:

$$(\Lambda)_{j_{\pm}} = \mp\lambda \quad (10.26)$$

Aus

$$\ell'_{\pm}(\ell'_{\pm} + 1) = [\Lambda(\Lambda + 1)]_{j_{\pm}} = \mp\lambda(\mp\lambda + 1) = \lambda(\lambda \mp 1) \quad (10.27)$$

folgt:

$$\ell'_{\pm} = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\lambda(\lambda \mp 1) + \frac{1}{4}} = -\frac{1}{2} \pm \left(\lambda \mp \frac{1}{2}\right) \quad (10.28)$$

Wegen des Verhaltens der Wellenfunktion $r^{\ell'}$ schließen wir die negativen ℓ'_{\pm} -Werte aus

$$\ell'_{\pm} = \left\{ \begin{array}{c} \lambda - 1 \\ \lambda \end{array} \right\} \quad (10.29)$$

Daher folgt für die Quantenzahlen (10.24):

$$n' = n - \ell + \ell'_{\pm} = n - \left(j_{\pm} \mp \frac{1}{2} \right) + \left\{ \begin{array}{c} \sqrt{\left(j_{\pm} + \frac{1}{2} \right)^2 - (Z\alpha)^2 - 1} \\ \sqrt{\left(j_{\pm} + \frac{1}{2} \right)^2 - (Z\alpha)^2} \end{array} \right\}$$

Daraus folgt:

$$n' = n - \left(j + \frac{1}{2} \right) + \sqrt{\left(j + \frac{1}{2} \right)^2 - (Z\alpha)^2} \quad \text{für } j = \ell \pm \frac{1}{2} \quad (10.30)$$

\mathbf{L} und \mathbf{L}^2 sind keine Konstanten der Bewegung, bei der soeben durchgeführten Analyse habe wir aber so getan, als könnten wir die Energieniveaus mit den ℓ -Werten des NR-Limes klassifizieren. Daß dies richtig war, kann man leicht mit Hilfe der Hilfsquantenzahl k beweisen:

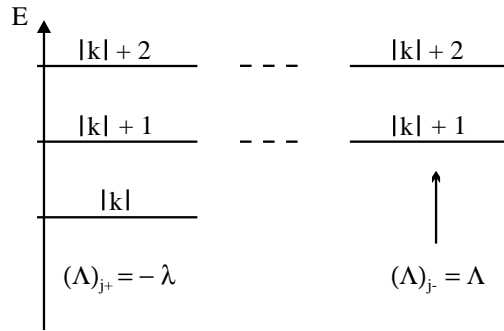
n' kann nur die Werte

$$\begin{aligned} n' &= \ell' + \nu \quad , \quad \nu = 1, 2, 3, \dots \\ &= n - |k| + \lambda = n - \left(j + \frac{1}{2} \right) + \sqrt{\left(j + \frac{1}{2} \right)^2 - (Z\alpha)^2} \end{aligned}$$

annehmen mit

$$\begin{aligned} n &= |k|, |k| + 1, \dots \quad \text{für } (\Lambda)_{j_+} = -\lambda \\ n &= |k| + 1, |k| + 2, \dots \quad \text{für } (\Lambda)_{j_-} = -\lambda \end{aligned}$$

Für jeden Wert von $j = |k| - \frac{1}{2}$ gibt es wegen der $k = \pm 1 \dots 2$ Folgen von Energieniveaus:



Für reelle Eigenwerte muß $j + \frac{1}{2} > (Z\alpha)$ sein. Wir müssen noch die beiden Energiesequenzen verstehen. Die Eigenfunktion Φ von Λ ist keine Eigenfunktion von \mathcal{H} , sondern nur $P\Phi$. Wir müssen also $P\Phi$ mit Hilfe der k klassifizieren. Dies kann man im Hinblick auf den NR-Limes tun: $\Lambda \rightarrow -\beta K$ und für einen Zustand positiver Energie ist $\beta = +1 \Rightarrow \Lambda = -K$. Wir erwarten daher, daß die Lösungen der Gleichung 2. Ordnung mit einem bestimmten Vorzeichen von Λ den Lösungen der Gleichung 1. Ordnung entsprechen aber mit umgekehrtem Vorzeichen von Λ . Daraus folgt, daß die Folge $(\Lambda)_{j+} = -\lambda$ $k > 0$ Werte besitzt, während die andere Folge $k < 0$ Werte besitzt. Wir wollen noch explizit den Zusammenhang zwischen k und ℓ herstellen. Es gilt

$$K(K - \beta) = \frac{L^2}{\hbar^2}$$

Im NR-Limes ist $\beta \approx 1$ und wir können ein nicht negatives ℓ definieren:

$$k(k - 1) = \ell(\ell + 1)$$

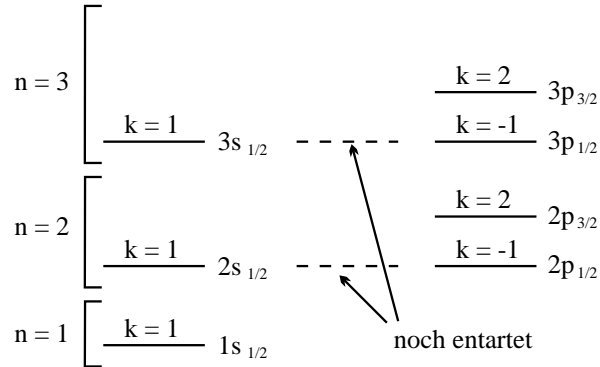
Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \ell &= -\frac{1}{2} + \left| k - \frac{1}{2} \right| = k - 1 = j - \frac{1}{2} \quad \text{für } k > 0 \\ \ell &= |k| = j + \frac{1}{2} \quad \text{für } k < 0 \end{aligned} \tag{10.31}$$

K mißt die Ausrichtung von $\underline{\Sigma}$ und \mathbf{L} . Für $k > 0$ sind sie im wesentlichen parallel ($j = \ell + \frac{1}{2}$), für $k < 0$ sind sie im wesentlichen antiparallel ($j = \ell - \frac{1}{2}$). Dies rechtfertigt die einfachere Analyse auf den vorherigen Seiten zur Berechnung von n' . Bei einer

zweikomponentigen statt vierkomponentigen Analyse darf man tatsächlich so vorgehen, da man dann Bahndrehimpulseigenfunktionen hat.

Das vollständige Niveau-Schema für H (Klassifikation mit $n l_j$) ist dann:



$n = 1, 2, \dots, \infty$; $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, n - \frac{1}{2}$. $j = \ell \pm \frac{1}{2}$ -Entartung wird aufgehoben, ℓ -Entartung bleibt. Ein Teil der Entartung des NR-Falles ist aufgehoben. Aber z. B. sind die $2s_{\frac{1}{2}}$ - und $2p_{\frac{1}{2}}$ -Zustände noch entartet.

Für $(Z\alpha) \ll 1$ kann man entwickeln:

$$E = mc^2 - \frac{mc^2(Z\alpha)^2}{2n^2} \left(1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left[\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right] \right) \quad (10.32)$$

Demnach beträgt die $(np_{\frac{3}{2}} - np_{\frac{1}{2}})$ -Feinstrukturaufspaltung:

$$E_{np_{\frac{3}{2}}} - E_{np_{\frac{1}{2}}} = \frac{(Z\alpha)^2}{4n^3} mc^2 (Z\alpha)^2 \quad (10.33)$$

Die Aufspaltung ist demnach proportional zu α^4 .

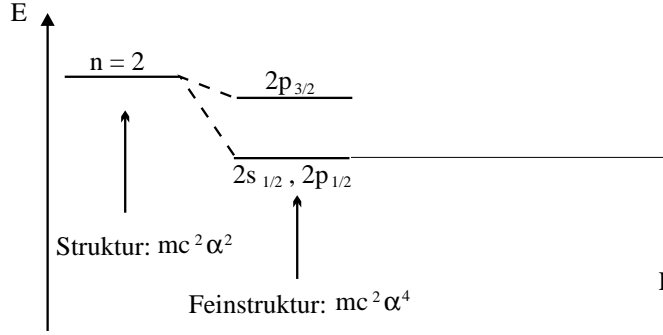
Lamb-Shift:

Die zweifache Entartung (z. B. zwischen $2s_{\frac{1}{2}}$ und $2p_{\frac{1}{2}}$) wird durch die Wechselwirkung des Elektrons mit den Vakuumfluktuationen des elektromagnetischen Strahlungsfeldes aufgehoben.

Hyperfein-Aufspaltung:

Jedes Niveau spaltet in 2 Niveaus auf aufgrund der Wechselwirkung des Elektrons mit dem magnetischen Moment des Protons ($\propto \frac{m_e}{m_p} mc^2 \alpha^4 \ll$ Feinstruktur).

Resumée:



10.2 Nichtrelativistischer Grenzfall

(10.7) wäre geeignet um den NR-Limes zu diskutieren. Häufig benutzt man aber zweikomponentige Spinoren:

$$\underline{\psi} = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}, \quad \varphi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}, \quad \chi = \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \quad (10.34)$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_D \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} &= \left(c \cdot \underline{\alpha} \cdot \underline{\pi} + \beta mc^2 + V \right) \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} \\ &= \left(c \cdot \underline{\pi} \begin{pmatrix} 0 & \underline{\sigma} \\ \underline{\sigma} & 0 \end{pmatrix} + mc^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + V \right) \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} [mc^2 + V]\varphi + c(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})\chi \\ [-mc^2 + V]\chi + c(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})\varphi \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$[E - mc^2 - V] \varphi = c(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})\chi$, $[E + mc^2 - V] \chi = c(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})\varphi$ oder

$$\varphi = \frac{c(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})}{E - mc^2 - V} \chi, \quad \chi = \frac{c(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})}{E + mc^2 - V} \varphi. \quad (10.35)$$

Im NR-Limes ist mc^2 die größte Energie und $|E - mc^2| \ll mc^2$, $|V| \ll mc^2$. Daraus folgt, daß χ in (10.35) klein sein wird, während φ als relativistische Erweiterung der NR-Schrödinger-Gleichung angesehen werden kann. Mit

$$E' = E - mc^2 \quad (10.36)$$

wird

$$\chi = \frac{c(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})}{2mc^2 + E' - V} \varphi \approx \frac{1}{2mc^2} \left[1 - \frac{E' - V}{2mc^2} \right] c(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi}) \varphi + \mathcal{O} \left(\left[\frac{1}{2mc^2} \right]^3 \right) \quad (10.37)$$

$$\begin{aligned} E' \varphi &= V \varphi + c(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi}) \chi \\ &= V \varphi + \frac{1}{2m} (\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})^2 \varphi + \frac{1}{4m^2 c^2} (\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})(V - E')(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi}) \varphi \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$E' \left[1 + \frac{(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})^2}{4m^2 c^2} \right] \varphi = V \varphi + \frac{(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})^2}{2m} \varphi + \frac{(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi}) V (\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})}{4m^2 c^2} \varphi \quad (10.38)$$

(10.38) hat aber noch nicht die gewünschte Gestalt $E' \varphi = \mathcal{H} \varphi$. Offensichtlich stört der Term bei E' :

$$1 + \frac{(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})^2}{4m^2 c^2} \equiv 1 + A \quad (10.39)$$

Wir definieren probenhalber eine neue Wellenfunktion:

$$\varphi = \left(1 - \frac{A}{2} \right) \Phi \quad (10.40)$$

$$E'(1 + A) \varphi = E'(1 + A) \left(1 - \frac{A}{2} \right) \Phi = E' \left(1 + \frac{A}{2} - \frac{A^2}{4} \right) \Phi \approx E' \left(1 + \frac{A}{2} \right) \Phi$$

Daraus folgt:

$$E' \left(1 + \frac{A}{2} \right) \Phi = \left[V + \frac{(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})^2}{2m} + \frac{(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi}) V (\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})}{4m^2 c^2} \right] \left(1 - \frac{A}{2} \right) \Phi$$

und nach Multiplikation mit $\left(1 - \frac{A}{2} \right)$

$$E' \Phi = \left(1 - \frac{A}{2}\right) \left[V + \frac{(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})^2}{2m} + \frac{(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi}) V (\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})}{4m^2 c^2} \right] \left(1 - \frac{A}{2}\right) \Phi \quad (10.41)$$

erhalten wir eine Gleichung der Gestalt $E' \Phi = \mathcal{H} \Phi$, wobei

$$\mathcal{H} \approx V + \frac{(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})^2}{2m} - \frac{1}{8m^2 c^2} \left(V(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})^2 + (\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})^2 V - 2(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi}) V (\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi}) \right) - \frac{(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})^2 (\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})^2}{2m \cdot 4m^2 c^2}$$

Der letzte Term $\propto \frac{\pi^4}{8m^3 c^2}$ ist offensichtlich eine relativistische Korrektur zur kinetischen Energie. Wir zerlegen \mathcal{H} in $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$.

$$\mathcal{H}_1 = \frac{(\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi})^2}{2m} + V$$

Mit (10.3) erhält man:

$$\mathcal{H}_1 = \frac{\pi^2}{2m} + V + i\underline{\sigma} \frac{\underline{\pi} \times \underline{\pi}}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V - \frac{e\hbar}{2mc} \underline{\sigma} \cdot \mathbf{H} \quad (10.42)$$

Mit $\mathbf{s} = \frac{\hbar}{2} \underline{\sigma}$ folgt:

$$-\frac{e\hbar}{2mc} \underline{\sigma} \cdot \mathbf{H} = - \underbrace{\frac{e}{mc} \mathbf{s}}_{\mathbf{m}_s = \frac{e}{mc} \mathbf{s}} \cdot \mathbf{H} = -\mathbf{m}_s \cdot \mathbf{H} = - \underbrace{\frac{e}{2mc}}_{\mu_B} 2\mathbf{s} \cdot \mathbf{H}$$

Hierbei ist \mathbf{m}_s das magnetische Moment des Elektrons, $\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc}$ das Bohrsche Magneton und $g = 2$ der gyromagnetische Faktor. Die Quantenelektrodynamik liefert die Korrekturglieder $g = 2 \left[1 + \frac{\alpha}{2\pi} + \dots \right]$.

$$\mathcal{H}_1 = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V + \mu_B \hbar \underline{\sigma} \cdot \mathbf{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V + 2\mu_B \mathbf{s} \cdot \mathbf{H} \quad (10.43)$$

Wegen der negativen Ladung des Elektrons koppeln Spin und Magnetfeld antiferromagnetisch, magnetisches Moment und Magnetfeld aber ferromagnetisch!

Elektron-Spin-Hamiltonian:

$$\mathcal{H}_{\text{Spin}} = 2 \mu_B \mathbf{s} \cdot \mathbf{H} = -\mathbf{m}_s \cdot \mathbf{H} \quad (10.44)$$

(10.44) hat die Energieeigenwerte $\pm \frac{1}{2} g \cdot \mu_B \cdot H$ (Zeeman-Aufspaltung; ursprünglich bezeichnete das Wort Zeeman-Aufspaltung nur die Aufhebung der ℓ -Entartung in einem Magnetfeld).

$$\mathcal{H}_2 = -\frac{1}{8m^2c^2} [\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi}, [\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi}, V]] :$$

Es folgt:

$$[\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi}, V] = \underline{\sigma} [\mathbf{p}, V] = \frac{\hbar}{i} \underline{\sigma} (\nabla V) = i \cdot e \cdot \hbar \underline{\sigma} \cdot \mathbf{E} \quad , \quad e \cdot E = -\nabla V$$

V bezeichnet das elektrostatische Potential. Des weiteren gilt:

$$[\nabla, V] \psi = \nabla(V \psi) - V \nabla \psi = (\nabla V) \psi$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_2 &= -\frac{i \cdot e \cdot \hbar}{8m^2c^2} [\underline{\sigma} \cdot \underline{\pi}, \underline{\sigma} \cdot \mathbf{E}] & (10.45) \\ &= -\frac{i \cdot e \cdot \hbar}{8m^2c^2} [(\underline{\sigma} \cdot \mathbf{p})(\underline{\sigma} \cdot \mathbf{E}) - (\underline{\sigma} \cdot \mathbf{E})(\underline{\sigma} \cdot \mathbf{p})] \quad \frac{e}{c} \mathbf{A} \text{ vernachlässigt} \\ &= -\frac{i \cdot e \cdot \hbar}{8m^2c^2} [\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} - \mathbf{E} \cdot \mathbf{p} + i \underline{\sigma} (\mathbf{p} \times \mathbf{E} - \mathbf{E} \times \mathbf{p})] \\ &= -\underbrace{\frac{i \cdot e \cdot \hbar}{8m^2c^2} \nabla \mathbf{E}}_{\text{Darwin-Term}} - \underbrace{\frac{i \cdot e \cdot \hbar}{8m^2c^2} \underline{\sigma} \cdot (\nabla \times \mathbf{E}) - \frac{e \hbar}{4m^2c^2} \underline{\sigma} (\mathbf{E} \times \mathbf{p})}_{\text{Spin-Bahn-Kopplung}} \end{aligned}$$

Bei Kugelsymmetrie:

$$V = V(r) \quad \Rightarrow \quad \nabla \times \mathbf{E} = 0 \quad , \quad e \cdot \mathbf{E} = -\frac{dV}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r}$$

Daraus folgt:

$$\mathcal{H}_{\text{Spin-Bahn}} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \underline{\sigma} \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) = \frac{1}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\ell}$$

Der Darwin-Term ist ein relativistisches Überbleibsel der Zitterbewegung. Wir erhalten also insgesamt:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V - \mathbf{m}_s \cdot \mathbf{H} + \frac{1}{4m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{s} \cdot \ell - \frac{e\hbar}{8m^2 c^2} \nabla E \quad (10.46)$$

Das magnetische Moment des Elektrons und die Spin-Bahn-Kopplung der Pauli-Theorie folgen somit zwangsläufig aus der Dirac-Gleichung.

10.3 Diracs Löchertheorie

Wir hatten schon auf die Schwierigkeiten bei der Interpretation von Lösungen mit negativen Energien hingewiesen. \mathcal{H}_D ist nicht nach unten beschränkt. Daraus folgt, daß das Energiespektrum $E = \pm \sqrt{m^2 c^4 + c^2 \mathbf{p}^2}$ zwei Kontinua von Zuständen besitzt. Die Elektronen würden dann durch Strahlungsübergänge nach unten verschwinden. So wäre z. B. der Grundzustand des H-Atoms nicht stabil. Dirac fand folgenden Ausweg. Alle Zustände mit negativer Energie sind mit **Elektronen** besetzt. Das Pauli-Prinzip verhindert den Einbau weiterer Elektronen in diese Zustände mit negativer Energie. Außerdem sollen diese besetzten Zustände **nicht beobachtbar** sein. Für die **beobachtbaren Elektronen** verbleiben somit nur die Zustände mit **positiven Energien**. Offensichtlich rettet also nur das Pauli-Prinzip die Dirac-Gleichung. Hieraus folgt der Zusammenhang zwischen Spin und Statistik. Dirac-Teilchen können nur Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen sein.

Den Vakuumzustand definieren wir als:

$$| \text{Vakuum} \rangle = | 0 \rangle = | \text{besetzte neg. Energiezustände} \rangle$$

Einelektronenzustand:

$$| \mathbf{p}, s \rangle = c_{\mathbf{p},s}^+ | 0 \rangle \quad (10.47)$$

$c_{\mathbf{p},s}$ erzeugt ein Elektron mit Impuls \mathbf{p} und Spin s in einem positiven Energiezustand.

Paarerzeugung und Konzept des Positrons:

Durch Absorption eines Lichtquants kann ein Elektron negativer E Energie in einen Zustand positiver Energie übergehen. Im **Dirac-See** verbleibt dann ein Loch. Relativ zum Dirac-See entspricht diesem Loch ein Teilchen mit positiver Energie $-E$ und und der Ladung $+|e|$. Diese Teilchen sind beobachtbar, man nennt sie **Positronen**. Durch

die Absorption hat man also ein **Teilchenpaar** (Elektron und Positron) erzeugt. Die Schwierigkeiten bei der Dirac-Theorie bestehen genau darin, daß man –um ein einziges Dirac-Teilchen mit positiver Dichte beschreiben zu können– unendlich viele Zustände mit nicht wechselwirkenden Elektronen besetzen muß. Diese Inkonsistenzen werden in der Quantenelektrodynamik widerspruchsfrei behoben. Hier sind Elektronen, Positronen und Photonen eine Folge der Quantisierung von Feldern.

Ladungskonjugation:

Die Herleitung der Dirac-Gleichung war unabhängig vom Vorzeichen von e . Daher sollte die Gleichung beim Übergang $e \rightarrow -e$ Symmetrie zeigen. Dieser Übergang heißt Ladungskonjugation.

$$\left[i\hbar\gamma^\mu \left(\partial_\mu + \frac{i \cdot e}{\hbar c} A_\mu \right) - mc \right] \underline{\psi}_e = 0 \quad \text{Elektron} \quad (10.48)$$

$$\left[i\hbar\gamma^\mu \left(\partial_\mu - \frac{i \cdot e}{\hbar c} A_\mu \right) - mc \right] \underline{\psi}_p = 0 \quad \text{Positron} \quad (10.49)$$

Ladungskonjugation:

(i) Konjugiert komplexe Gleichung für $\underline{\psi}_e$:

$$i \rightarrow -i \quad , \quad \underline{\psi} \rightarrow \underline{\psi}^* = \begin{pmatrix} \psi_1^* \\ \vdots \\ \psi_4^* \end{pmatrix}$$

(ii) Setze

$$\boxed{\underline{\psi}_{\mathbf{p}} = i\gamma^2 \underline{\psi}_e^*} \quad (10.50)$$

$$\gamma^2 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^2 \\ -\sigma^2 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \begin{pmatrix} 0 & -i^2 \\ i^2 & 0 \end{pmatrix}$$

Also:

$$\left[-i\hbar\gamma^{\mu*} \left(\partial_\mu - \frac{i \cdot e}{\hbar c} A_\mu \right) - mc \right] \underline{\psi}_e^* = 0,$$

$$\gamma^2 \left[-i\hbar\gamma^{\mu*} \left(\partial_\mu - \frac{i \cdot e}{\hbar c} A_\mu \right) - mc \right] (\gamma^2)^{-1} \underbrace{i \cdot \gamma^2 \underline{\psi}_e^*}_{\underline{\psi}_p} = 0,$$

Mit $\gamma^2\gamma^{\mu*}(\gamma^2)^{-1} = -\gamma^\mu$ folgt:

$$\left[i\hbar\gamma^\mu \left(\partial_\mu - \frac{i \cdot e}{\hbar c} A_\mu \right) - mc \right] \underline{\psi}_p = 0$$

als ladungskonjugierte Gleichung.

Betrachten wir als Beispiel ein ruhendes Elektron mit \downarrow :

$$\underline{\psi}_e = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \underline{\psi}_{\text{Ladungskonjugiert}} &= \underline{\psi}_p = i\gamma^2 \underline{\psi}_e^* \\ &= i \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Es entsteht ein Positron mit \uparrow und $E = mc^2 > 0$.

Abschließend noch eine Bemerkung zur Dirac-Theorie:

Definiert man den Feynman-Propagator für ein Dirac-Teilchen mittels

$$[i\hbar\partial_2 - mc] S_F(x_2, x_1) = \delta^4(x_2 - x_1) \quad (10.51)$$

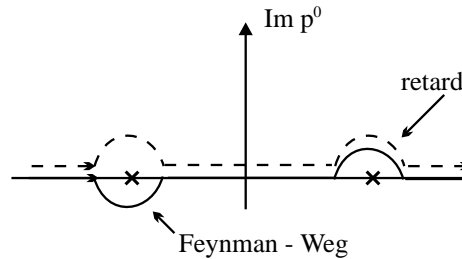
so erhält man für die Fouriertransformierte (ohne Rechnung):

$$S_F(p) = \frac{\not{p} + mc}{p^2 - m^2c^2 + i\epsilon} = \frac{\mathbf{1}}{\not{p} - mc + i\epsilon} \quad \text{mit} \quad \not{p} = \gamma_\mu p^\mu \quad (10.52)$$

Die Fouriertransformierte lautet

$$S_F(x) = \int \frac{d^4 p}{(2\pi)^4} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} px\right) \frac{\not{p} + mc}{p^2 - m^2c^2 + i\epsilon} \quad (10.53)$$

wobei $i\epsilon$ den Integrationsweg vorschreibt. Dabei wird die p^0 -Integration zuerst durchgeführt:



Im Unterschied zum retardierten Propagator beschreibt der Feynman-Propagator die Bewegung eines Dirac-Teilchens mit positiver Energie (Elektronen) vorwärts in der Zeit – und die Bewegung eines Elektrons mit negativer Energie rückwärts in der Zeit, bzw. eines Positrons mit positiver Energie vorwärts in der Zeit. In Anwesenheit eines äußeren Feldes

$$\left[i\hbar \partial_2 - \frac{e}{c} \not{A}(x_2) - mc \right] S_A(x_2, x_1) = \delta^4(x_2 - x_1) \quad (10.54)$$

läßt sich eine Integralgleichung für S_A herleiten:

$$S_A(x_3, x_1) = S_F(x_3, x_1) + \frac{e}{c} \int d^4 x_2 \not{A}(x_2) S_A(x_2, x_1), \quad (10.55)$$

die sich für kleines $\frac{e}{c} \not{A}$ störungstheoretisch entwickeln läßt. Die entsprechenden **Feynman-Graphen** demonstrieren noch einmal ganz deutlich, daß die Dirac-Theorie streng genommen **keine Theorie für ein einziges Teilchen ist**.