

Theoretische Physik A: Quantenmechanik

Peter Schmüser

Universität Hamburg

Institut für Experimentalphysik und II. Institut für Theoretische Physik

Vorläufige Version, 12. Nov. 03

Kapitel 1

Einleitung

Die Vorlesungen “Theoretische Physik A, B für Studierende des Lehramts” haben zum Ziel, zukünftigen Physiklehrern/innen die Grundlagen der theoretischen Physik zu vermitteln und dabei besonders die Gebiete zu betonen, die für den Unterricht in der Oberstufe des Gymnasiums und in den Physikleistungskursen von besonderem Wert sind. Da die “moderne Physik” im Curriculum der Oberstufe eine herausragende Rolle spielt, sollten in der Theorieausbildung die Quantenmechanik und die Relativitätstheorie einen zentralen Platz einnehmen.

Kapitel 2

Die Schrödingergleichung

2.1 Teilchen-Welle-Dualismus

Der photoelektrische Effekt und die Comptonstreuung (siehe Abb. 2.1) sind Belege dafür, dass Licht nicht nur eine Wellenerscheinung ist, sondern auch eine Teilchennatur besitzt. Die Energie eines Lichtquants (Photons) ist über die Planck'sche Beziehung

$$E = \hbar\omega \quad (2.1)$$

mit seiner Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ verknüpft. Die Planck'sche Konstante¹, auch Wirkungsquantum genannt, hat den Wert

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = 6.682 \cdot 10^{-16} \text{ eVs} \quad (2.2)$$

Andererseits können mit Elementarteilchen oder gebundenen Systemen von Teilchen (Elektronen, Neutronen, Atomen) Interferenzexperimente durchgeführt werden, die den Interferenzen mit Licht gleichen (Abb. ??). Diese Erscheinungen lassen sich nur im Wellenbild deuten. Die einem Teilchen zugeordnete Wellenlänge ist durch die *de Broglie* Beziehung gegeben:

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}, \quad (2.3)$$

wobei $p = mv$ der Impuls des Teilchens ist. Wenn man die Wellenzahl $k = 2\pi/\lambda$ einführt, lässt sich die de-Broglie-Gleichung auch in der Form $p = \hbar k$ oder als Vektorgleichung $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ schreiben. Die beiden Beziehungen

$$E = \hbar\omega \quad \text{und} \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad (2.4)$$

sind die Grundgleichungen der Quantentheorie. Sie gelten in der nichtrelativistischen Quantenmechanik und auch in der relativistischen Quantenelektrodynamik und den anderen relativistischen Quantenfeldtheorien (Standard-Modell der vereinheitlichen elektroschwachen Wechselwirkung, Quantenchromodynamik). Man kann diese Relationen sowohl für Teilchen mit Masse $m > 0$ (Elektronen, Neutronen, Atome) als auch für die

¹Ich verwende in dieser Vorlesung immer $\hbar = h/(2\pi)$ und nenne dies die Planck'sche Konstante. Die Kreisfrequenz ω wird zur Vereinfachung 'Frequenz' genannt.

masselosen Photonen anwenden, bei denen allerdings der Impuls in der Form $p = E/c$ geschrieben werden muss, wobei c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist. Wir werden uns im Weiteren vorwiegend mit Elektronen und anderen massiven Teilchen beschäftigen und voraussetzen, dass die Geschwindigkeiten viel kleiner als c sind, so dass die nicht-relativistische Beziehungen zwischen Energie und Impuls verwendet werden dürfen. Zur korrekten Beschreibung von Photonen und ihrer Wechselwirkung mit geladenen Teilchen benötigt man eine relativistische Theorie.

2.2 Energie- und Impulsoperator

Teilchen mit wohldefiniertem Impuls haben alle dieselbe Wellenlänge und können, was Interferenzmuster angeht, durch harmonische Wellen beschrieben werden. Es erweist sich in der Quantenmechanik als notwendig, nicht mit Sinus- oder Cosinuswellen zu rechnen, sondern die komplexe Exponentialfunktion zu benutzen. Den tieferen Grund dafür kann man nur in der relativistischen Quantentheorie verstehen, worauf wir sehr viel später eingehen wollen. Die Welleneigenschaften von Elektronen, die sich in einem kräftefreien Bereich bewegen, beschreiben wir durch eine Wellenfunktion Ψ , die die Form einer ebenen Welle hat²

$$\Psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)} \quad (2.5)$$

Die Grösse A ist ein Normierungsfaktor. Ein Grundprinzip der Quantentheorie ist, dass die physikalischen Messgrößen eines Teilchens wie Energie und Impuls durch Operatoren beschrieben werden. Anwendung eines Operators auf die Wellenfunktion ergibt den Messwert der entsprechenden physikalischen Größe. Dies Prinzip soll nun angewandt werden, um die Form des Energieoperators \hat{E} und des Impulsoperators \hat{p}_x plausibel zu machen.

$$\hat{E}\Psi(x, t) = E\Psi(x, t), \quad \hat{p}_x\Psi(x, t) = p_x\Psi(x, t) \quad (2.6)$$

Benutzen wir $E = \hbar\omega$ und $p_x = \hbar k$ so ergibt sich die folgende Form der Operatoren

$$\boxed{\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}} \quad (2.7)$$

Dreidimensional gilt

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla .$$

Die Gestalt der Energie- und Impulsoperatoren ist mit Hilfe der ebenen Welle plausibel gemacht worden. In der Quantentheorie wird postuliert, dass diese Operatoren ganz generell die Form (2.7) haben.

2.3 Die Schrödingergleichung

In der klassischen Physik werden ebene elektromagnetische Wellen in der Form $f(x, t) = a \cos(kx - \omega t)$ oder $f(x, t) = a \sin(kx - \omega t)$ dargestellt. Die Beziehung zwischen Wellenvektor und Kreisfrequenz lautet

$$\omega = ck \Rightarrow \omega^2 = c^2 k^2 \quad (2.8)$$

²Eine bessere Beschreibung wird durch ein Wellenpaket geliefert, s. Kap. 3.4.2.

Genau diese Relation ergibt sich, wenn man die harmonischen Wellen in die folgende Differentialgleichung einsetzt

$$\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad (2.9)$$

Dies ist die Wellengleichung für eine der Komponenten des elektrischen oder magnetischen Feldes. Im Vakuum und bei Abwesenheit von Ladungen und Strömen sind ebene harmonische Wellen spezielle Lösungen dieser Gleichung. Man darf allerdings nicht behaupten, durch diese Betrachtungen die Wellengleichung aus der Gestalt der ebenen Wellen und der Gleichung (2.8) hergeleitet zu haben. Die Wellengleichung kann aus den Maxwell-Gleichungen hergeleitet werden und gilt viel allgemeiner, z.B. in inhomogenen Medien mit räumlich veränderlichem Brechungsindex, wobei die Lösungen dann allerdings keine ebenen harmonischen Wellen mehr sind.

Wir sind jetzt in der Lage, uns die Form der Schrödingergleichung plausibel zu machen. Für ein freies Teilchen gilt

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (2.10)$$

Einsetzen von (2.4) ergibt

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.11)$$

Eine Differentialgleichung, die bei Einsetzen einer harmonischen ebenen Welle diese Relation ergibt, lautet

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \quad (2.12)$$

Dies ist die eindimensionale Schrödingergleichung eines freien Teilchens. Alternativ kommt man zu dieser Gleichung durch Einsetzen der Energie- und Impulsoperatoren in (2.10). Wie schon bei der Wellengleichung betont wurde, handelt es sich hier nicht um eine Herleitung der Schrödingergleichung, sondern es geht nur darum, die Gestalt dieser Differentialgleichung verständlich zu machen. Beweisen im mathematischen Sinn kann man die Gleichung nicht.

Die Schrödingergleichung unterscheidet sich ganz erheblich von der klassischen Wellengleichung

- sie ist von der ersten Ordnung in der Zeit
- es tritt der Faktor $i = \sqrt{-1}$ auf
- die Wellenfunktion Ψ ist eine komplexwertige Funktion.

In der klassischen Physik und der Elektrotechnik sind die komplexen Zahlen sehr nützlich, um die Rechnungen einfacher und eleganter zu machen, wirklich notwendig sind sie nicht. In der Quantentheorie ist das anders: die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion ist grundsätzlich von der Art $\exp(-i\omega t)$ und keineswegs $\cos \omega t$ oder $\sin \omega t$.

In den meisten Fällen von praktischem Belang befindet sich das Teilchen in einem Kraftfeld, von dem wir voraussetzen, dass es konservativ ist und durch ein Potential $V(x, t)$ beschrieben werden kann. Die allgemeine Form der zeitabhängigen Schrödingergleichung lautet

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x, t) \cdot \Psi(x, t) . \quad (2.13)$$

In Analogie zur Hamiltonfunktion der analytischen Mechanik, die die Summe der kinetischen und potentiellen Energie ist, führt man den *Hamilton-Operator* ein

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t) . \quad (2.14)$$

Damit kann man die zeitabhängige Schrödingergleichung in kompakter Form schreiben

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi(x, t) . \quad (2.15)$$

Die Verallgemeinerung auf drei Dimensionen ergibt

$$\begin{aligned} i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + V(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) . \end{aligned} \quad (2.16)$$

Mit dem Hamilton-Operator lautet die Gleichung

$$\boxed{i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad \text{mit} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t)} \quad (2.17)$$

Diese Gleichung wird als Grundgleichung der nichtrelativistischen Quantenmechanik postuliert.

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

Sehr wichtig sind die Spezialfälle, bei denen das Potential nicht von der Zeit abhängt. Man kann dann die Wellenfunktion als Produkt einer orts- und einer zeitabhängigen Funktion darstellen:

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \cdot f(t) \quad (2.18)$$

Wenn wir dies in (2.13) einsetzen so folgt

$$i \hbar \frac{df}{dt} \cdot \psi(x) = f(t) \cdot \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x) \psi(x) \right)$$

Dividieren wir die Gleichung durch $f(t) \cdot \psi(x)$ so folgt³

$$\frac{i \hbar}{f(t)} \cdot \frac{df}{dt} = -\frac{1}{\psi(x)} \cdot \left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x) \psi(x) \right) .$$

³Diese Division ist zulässig, da die Wellenfunktion eines Teilchens nicht identisch null sein darf. Die Funktion $f(t)$ ist immer ungleich null, die Funktion $\psi(x)$ ist in weiten Bereichen ungleich null. Da $f(t)$ und $\psi(x)$ jeweils von nur einer Variablen abhängen, werden die partiellen Ableitungen durch normale Ableitungen ersetzt.

Links steht eine Funktion, die nur von der Zeit abhängt und nicht vom Ort, rechts ist es umgekehrt. Diese Gleichung kann nur dann für alle Werte von x und t gelten, wenn beide Seiten gleich einer Konstanten sind. Diese Konstante nennen wir E . Daraus ergeben sich getrennte Differentialgleichungen für $f(t)$ und $\psi(x)$. Die erste lautet

$$i\hbar \frac{df}{dt} = E f(t) \quad (2.19)$$

und hat die Lösung

$$f(t) = e^{-i\omega t} \quad \text{mit} \quad \omega = \frac{E}{\hbar} . \quad (2.20)$$

Offensichtlich hat E die Dimension einer Energie, es handelt sich in der Tat hier um die Gesamtenergie des Teilchens, die Summe aus der kinetischen und der potentiellen Energie. Die zweite Gleichung ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E \psi(x) \quad (2.21)$$

Die dreidimensionale zeitunabhängige Schrödingergleichung lautet entsprechend

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} \right) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})} \quad (2.22)$$

Eigenfunktionen und Eigenwerte

Diese Differentialgleichungen sind *Eigenwertgleichungen*:

$$\hat{H}\psi = E \psi . \quad (2.23)$$

Die Lösungen nennt man die *Eigenfunktionen*, sie existieren in vielen Fällen nur für gewisse diskrete Werte der Energie E , die dann *Eigenwerte* heißen. Für den Eigenwert E_n hat die Gesamtwellenfunktion die Gestalt

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x) \exp(-i\omega_n t) \quad \text{mit} \quad \omega_n = \frac{E_n}{\hbar} \quad (2.24)$$

Eine beliebige Linearkombination von Funktionen der Gestalt (2.24) ist Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung. Wir betrachten ein einfaches Beispiel:

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= c_1 \Psi_1(x, t) + c_2 \Psi_2(x, t) \\ i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= i\hbar \left(c_1 \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} + c_2 \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} \right) \\ &= c_1 \hat{H} \Psi_1(x, t) + c_2 \hat{H} \Psi_2(x, t) = c_1 E_1 \Psi_1(x, t) + c_2 E_2 \Psi_2(x, t) . \end{aligned}$$

Es gilt also

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi(x, t) .$$

Das bedeutet: Ψ ist eine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung, aber keine Eigenfunktion des Energieoperators, sofern die Energiewerte E_1 und E_2 verschieden sind. Wir kommen auf diese Problematik in Kap. 4 zurück.

2.4 Die Wahrscheinlichkeitsinterpretation

2.4.1 Wahrscheinlichkeitsdichte

Die Wellenfunktion soll die Welleneigenschaften eines Elektrons oder eines anderen Teilchens mathematisch erfassen. Auch wenn es bei quantenmechanischen Rechnungen oft gewisse formale Analogien zur Theorie der mechanischen oder elektromagnetischen Wellen gibt, so muss man sich doch vor Augen führen, dass ganz gravierende Unterschiede bestehen. Bei einer klassischen Welle ist die Amplitude der Welle kontinuierlich veränderbar, und die Intensität wächst quadratisch mit der Amplitude an. Die Amplitude einer Einteilchen-Wellenfunktion hingegen hat nichts mit der Stärke dieser "Materiewelle" zu tun, sie ist vielmehr durch eine Normierungsbedingung festgelegt (s. unten) und kann in keiner Weise variiert werden.

Seit der Begründung der Quantentheorie hat es kontroverse Diskussionen über die physikalische Bedeutung der Wellenfunktion gegeben. In Einklang mit den meisten Physikern bevorzuge ich die Wahrscheinlichkeitsinterpretation, die von Max Born vorgeschlagen und besonders von Niels Bohr propagiert wurde. Auch die neuesten experimentellen Tests der Quantenmechanik sind mit dieser *Kopenhagener Deutung* der Quantentheorie in Einklang, während andere Deutungen dadurch in grosse Schwierigkeiten kommen. Wir wollen die Wahrscheinlichkeitsinterpretation zuerst für eine Raumdimension betrachten. Sei $\psi(x)$ die Wellenfunktion eines Teilchens. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Intervall $[x, x + dx]$ zu finden, gegeben durch den Ausdruck

$$|\psi(x)|^2 dx .$$

Wir nennen

$$\rho(x) = |\psi(x)|^2 \tag{2.25}$$

die *Wahrscheinlichkeitsdichte*. Da die Funktion $\psi(x)$ genau ein Teilchen repräsentieren soll, muss man bei der Aufsummation der differentiellen Wahrscheinlichkeiten den Wert 1 erhalten

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1 . \tag{2.26}$$

Man nennt diese Gleichung die Normierungsbedingung.

Die Verallgemeinerung auf drei Dimensionen ist naheliegend: die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Bereich $[x, x + dx], [y, y + dy], [z, z + dz]$ zu finden, ist gegeben durch den Ausdruck

$$|\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} .$$

Das Normierungsintegral lautet

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = \int \int \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} = 1 . \tag{2.27}$$

2.4.2 Kontinuitätsgleichung

Wenn das Teilchen eine scharf definierte Energie hat, kann man die Gesamtwellenfunktion in der Form

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \exp(-i\omega t)$$

schreiben. In diesem Fall ist die Wahrscheinlichkeitsdichte unabhängig von der Zeit

$$\rho(x) = \Psi^*(x, t)\Psi(x, t) = \psi^*(x)\psi(x). \quad (2.28)$$

Im Allgemeinen ist $\rho = \rho(x, t)$, also

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} \neq 0. \quad (2.29)$$

Aber auch in diesem Fall hat das Integral über die Wahrscheinlichkeitsdichte immer den Wert 1, da im Rahmen der nichtrelativistischen Quantenmechanik eine Teilchenerzeugung oder -vernichtung unmöglich ist⁴. Daher muss die Wahrscheinlichkeit, das Elektron irgendwo im Raum zu finden, immer 1 bleiben. Um das mathematisch zu beweisen, benutzen wir die Schrödingergleichung und die konjugiert komplexe Gleichung.

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) \\ -i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi^*(x, t). \end{aligned}$$

Die erste Gleichung wird von links mit $\Psi^*(x, t)$ multipliziert, die zweite von rechts mit $\Psi(x, t)$ und dann werden die Gleichungen subtrahiert. Das Resultat ist

$$i\hbar \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \Psi - \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right).$$

Durch Kombination mit (2.29) erhalten wir

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right).$$

Die *Wahrscheinlichkeits-Stromdichte* wird definiert durch

$$j(x, t) = -\frac{i\hbar}{2m} \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right). \quad (2.30)$$

Es ergibt sich die *Kontinuitätsgleichung*

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0. \quad (2.31)$$

Diese Gleichung ist Ausdruck für einen Erhaltungssatz: wenn sich die Wahrscheinlichkeitsdichte in einem Bereich $[x, x+dx]$ ändert, so ist das nur über einen Teilchenstrom möglich. Für eine ebene Welle $\Psi(x, t) = A \exp(ikx - i\omega t)$ wird $\rho = |A|^2$ und $j = \rho \hbar k / m = \rho v$; beide sind unabhängig von x und t .

Wir können jetzt beweisen, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit konstant ist. Wenn man die Kontinuitätsgleichung über den ganzen Raum integriert, so folgt

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x, t) dx = - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial j}{\partial x} dx = j(-\infty) - j(+\infty).$$

⁴Die relativistischen Verallgemeinerungen der Schrödingergleichung, die Klein-Gordon- und die Dirac-Gleichung, können Erzeugungs- und Vernichtungsprozesse beschreiben.

Wegen $\Psi(x, t) \rightarrow 0$ für $x \rightarrow \pm\infty$ gilt $j(\pm\infty) = 0$. Also ist die zeitliche Ableitung des Integrals null, und es gilt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x, t) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x, 0) dx = 1$$

für jeden Wert von t .

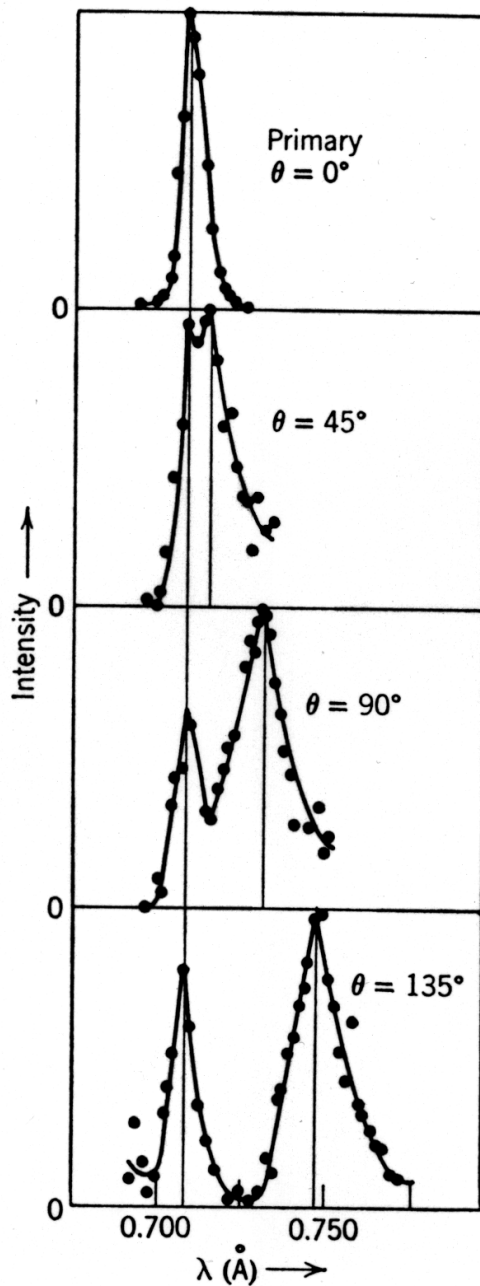


Abbildung 2.1: Streuung von Röntgenstrahlung an Graphit. Die Wellenlänge der einlaufenden Strahlung beträgt $71 \text{ pm} = 71 \cdot 10^{-12} \text{ m}$, die der um 90° gestreuten Strahlung ist 73.4 pm . Dies kann man quantitativ erklären, wenn man den Vorgang als Streuprozess eines Lichtquants an einem lose gebundenen atomaren Elektron deutet. Bei dieser Streuung überträgt das Photon Energie auf das Elektron. Nach dem Stoss ist daher sein Impuls kleiner und die Wellenlänge grösser. In der klassischen Elektrodynamik hingegen würde das atomare Elektron ein erzwungene Schwingung im Feld der elektromagnetischen Welle ausführen und Strahlung mit genau der Frequenz und Wellenlänge dieser Welle emittieren. Mit anderen Worten: die um 90° gestreute Strahlung müsste ebenfalls $\lambda = 71 \text{ pm}$ haben.

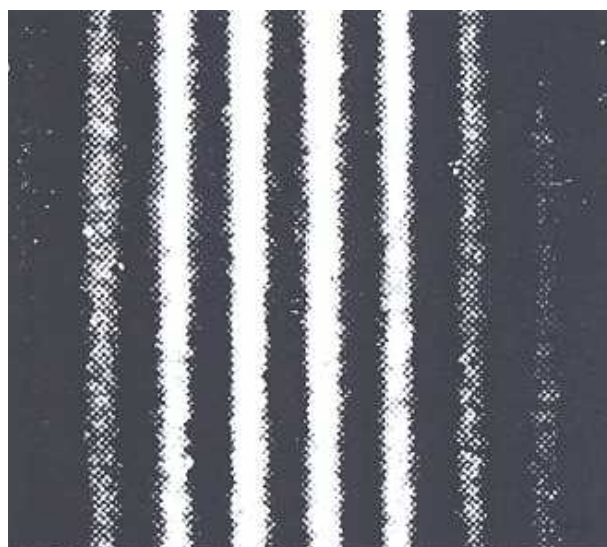


Abbildung 2.2: Streuung von Röntgenstrahlung an Graphit. Die Wellenlänge der einlaufenden Strahlung beträgt $71 \text{ pm} = 71 \cdot 10^{-12} \text{ m}$, die der um 90° gestreuten Strahlung ist 73.4 pm . Dies kann man quantitativ erklären, wenn man den Vorgang als Streuprozess eines Lichtquants an einem lose gebundenen atomaren Elektron deutet. Bei dieser Streuung überträgt das Photon Energie auf das Elektron. Nach dem Stoss ist daher sein Impuls kleiner und die Wellenlänge grösser. In der klassischen Elektrodynamik hingegen würde das atomare Elektron ein erzwungene Schwingung im Feld der elektromagnetischen Welle ausführen und Strahlung mit genau der Frequenz und Wellenlänge dieser Welle emittieren. Mit anderen Worten: die um 90° gestreute Strahlung müsste ebenfalls $\lambda = 71 \text{ pm}$ haben.

Kapitel 3

Einfache Anwendungen der Schrödingergleichung

In diesem Kapitel möchte ich die Schrödingergleichung auf einfache eindimensionale Beispiele anwenden, die zum Teil bereits in Physik III behandelt werden. Man gewinnt daraus wesentliche Einsichten in die Prinzipien und Methoden der Quantentheorie und legt das Fundament für eine abstrakt-theoretische Formulierung.

3.1 Der Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden

3.1.1 Eigenfunktionen

Wir wollen die eindimensionale Schrödingergleichung für ein Teilchen in einem Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden lösen und das Ergebnis mit stehenden Wellen auf einer Saite vergleichen. Das Potential habe die Form

$$\begin{aligned} V(x) &= 0 \quad \text{für } 0 < x < a \\ V(x) &\rightarrow \infty \quad \text{für } x < 0, \quad x > a \end{aligned}$$

Die Schrödingergleichung im Bereich $0 < x < a$ lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} = E \psi(x). \quad (3.1)$$

In den übrigen Bereichen muss $\psi(x)$ verschwinden, da dort das Potential unendlich groß ist. Wir erhalten somit die Randbedingungen

$$\psi(0) = 0, \quad \psi(a) = 0. \quad (3.2)$$

Die allgemeine Lösung ist

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx \quad \text{mit } k = \sqrt{2mE}/\hbar. \quad (3.3)$$

Aus der ersten Randbedingung $\psi(0) = 0$ folgt sofort $B = 0$, es bleiben also nur die Sinusfunktionen. Die zweite Randbedingung $\psi(a) = 0$ hat eine interessante physikalische

Konsequenz: die Wellenzahl k darf nicht beliebige Werte annehmen, sondern nur die quantisierten Werte

$$k = k_n = n \frac{\pi}{a} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.4)$$

Die Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ ist auch quantisiert

$$\lambda_n = \frac{2a}{n} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.5)$$

Die Länge des Topfes ist ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge. Abbildung 3.1 zeigt, dass eine große Ähnlichkeit mit einer eingespannten schwingenden Saite vorliegt. Die zugrundeliegenden Differentialgleichungen (eindimensionale Wellen- bzw. Schrödinger-Gleichung) und die Randbedingungen sind in der Tat mathematisch identisch. Die physikalische Interpretation ergibt Gemeinsamkeiten, aber auch fundamentale Unterschiede. Gemeinsam ist die Quantisierungsbedingung (3.5) der Wellenlänge. Für die Saite folgt daraus die Quantisierung der Frequenz; die Grundfrequenz ist $f_1 = v/\lambda_1$, wobei v die Schallgeschwindigkeit in der Saite ist. Die Obertöne haben ganzzahlige Vielfache der Grundfrequenz $f_n = n f_1$.

Nun die Verschiedenheiten: Eine stehende mechanische Welle kann in der Form geschrieben werden

$$F(x, t) = A \sin(k_n x) \cos(\omega_n t), \quad \omega_n = 2\pi f_n \quad (3.6)$$

Wahlweise kann die Zeitabhängigkeit auch durch $\sin \omega_n t$ dargestellt werden. Die Amplitude A ist frei wählbar (sie darf nur nicht so gross sein, dass die Saite zerreißt). Die Energie E_s der Schwingung ist proportional zu A^2 und ist kontinuierlich variierbar zwischen $E_s \rightarrow 0$ (sehr leiser Ton) und großen E_s -Werten (laute Töne).

Die Wellenfunktion des Teilchens hat die Gestalt

$$\Psi_n(x, t) = A_n \sin(k_n x) e^{-i\omega_n t}. \quad (3.7)$$

Die Besonderheiten des Quantensystems sind

- Die Zeitabhängigkeit ist immer durch die komplexe Exponentialfunktion gegeben
- Die Amplitude ist nicht frei wählbar, sondern durch die Normierungsbedingung festgelegt
- Die Energie ist quantisiert.

Für die Energiewerte gilt

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \cdot n^2. \quad (3.8)$$

Die Energieniveaus eines eindimensionalen Potentialtopfs sind in Abb. 3.1 skizziert. Besonders wichtig ist die Beobachtung, dass der tiefste Energiewert nicht null ist. Die Wellenfunktion ψ_n hat $(n-1)$ Nullstellen (Knoten) im Intervall $0 < x < a$. Generell kann man feststellen, dass die Energie umso höher ist, je mehr Knoten die Wellenfunktion hat.

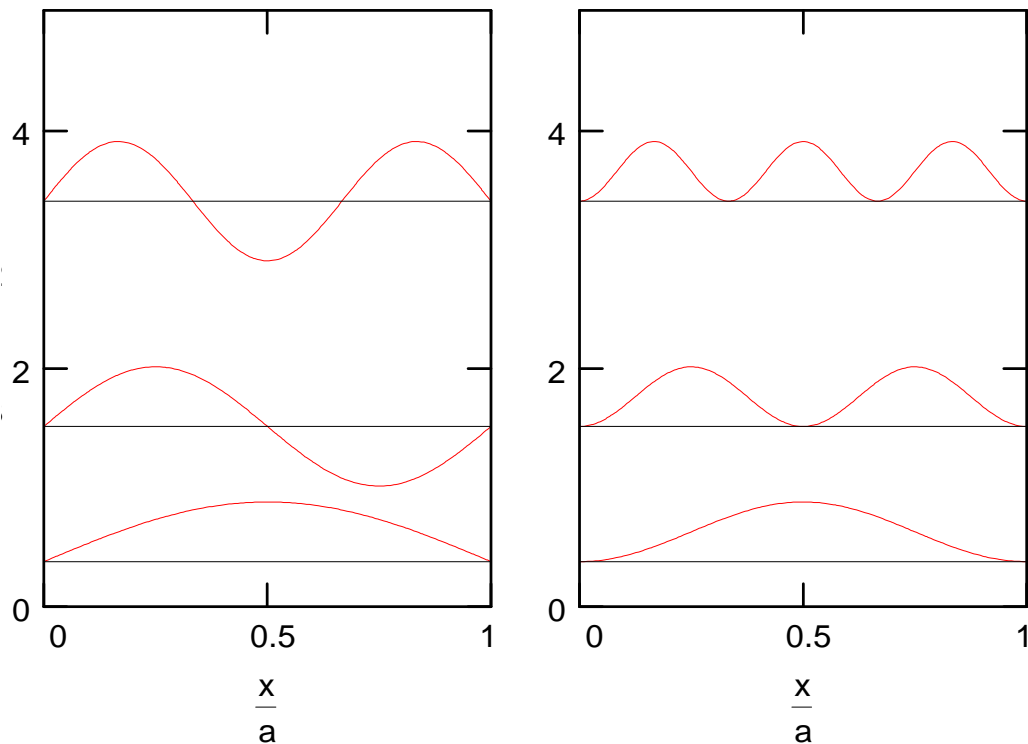


Abbildung 3.1: Links: Die ersten drei Energieniveaus (in eV) und Wellenfunktionen eines Elektrons in einem Potentialtopf der Breite $a = 1$ nm mit unendlich hohen Wänden. Rechts: Die Wahrscheinlichkeitsdichten.

3.1.2 Normierung und Orthogonalität der Eigenfunktionen

Aus der Normierungsbedingung

$$\int_0^a |\psi_n(x)|^2 dx = 1$$

folgt für den Amplitudenfaktor

$$A_n = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

für alle n . Mit dieser Normierung bilden die Eigenfunktionen

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (3.9)$$

ein *orthonormiertes* (d.h. orthogonales und normiertes) Funktionensystem.

$$\begin{aligned} \int_0^a \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx &= \frac{2}{a} \int_0^a \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx \\ &= \frac{1}{a} \int_0^a \left[\cos\left(\frac{(m-n)\pi x}{a}\right) - \cos\left(\frac{(m+n)\pi x}{a}\right) \right] dx \\ &= \delta_{mn}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

3.1.3 Entwicklung nach orthogonalen Eigenfunktionen

Jede Funktion, die mit den Randbedingungen $\psi(0) = \psi(a) = 0$ verträglich ist, kann als Linearkombination der Eigenfunktionen dargestellt werden

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) . \quad (3.11)$$

Im vorliegenden Fall ist dies die Fourierreihe. Die Koeffizienten werden wie folgt berechnet

$$c_n = \int_0^a \psi_n^*(x) \psi(x) dx . \quad (3.12)$$

Man kann die $\psi_n(x)$ als paarweise orthogonale Einheitsvektoren in einem unendlich-dimensionalen Vektorraum auffassen. Berechnen wir die Norm von ψ , so ergibt sich

$$\int_0^a \psi^*(x) \psi(x) dx = \sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (3.13)$$

Daraus wird ersichtlich, dass ein durch die Wellenfunktion $\psi(x)$ beschriebenes Teilchen mit der Wahrscheinlichkeit $|c_n|^2$ im Zustand $\psi_n(x)$ gefunden wird und dass dementsprechend bei einer Messung der Energie mit der Wahrscheinlichkeit $|c_n|^2$ der Wert E_n herauskommt. Der Mittelwert der Energie ist

$$\langle E \rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n . \quad (3.14)$$

Wir kommen auf diese Gleichung im Kap. 4 zurück.

3.2 Der Potentialtopf mit endlicher Tiefe

In diesem Fall ist es zweckmäßig, das Potential symmetrisch zu $x = 0$ anzuordnen, weil dann die Eigenfunktionen entweder gerade oder ungerade Funktionen von x sind. Auf diese Weise braucht man nur eine Randbedingung zu betrachten. Wir wählen also

$$\begin{aligned} V(x) &= -V_0 \quad \text{für} \quad -b < x < b \quad (b = a/2) \\ V(x) &= 0 \quad \text{für} \quad |x| > b . \end{aligned} \quad (3.15)$$

Innerhalb des Topfes erhalten wir eine Cosinusfunktion (gerade) oder Sinusfunktion (ungerade). Ich betrachte zunächst nur die geraden Lösungen. Das Teilchen soll sich im Potentialtopf befinden, die Energie ist also negativ ($-V_0 < E < 0$).

Die Schrödingergleichung lautet für $|x| < b = a/2$:

$$\frac{d^2 \psi_1}{dx^2} + k^2 \psi_1 = 0 \quad \text{mit} \quad k = \frac{\sqrt{2m(E + V_0)}}{\hbar} .$$

Wir machen den Lösungsansatz:

$$\psi_1(x) = A \cos(kx) . \quad (3.16)$$

Außerhalb des Topfes ($x > b$) lautet die Schrödingergleichung

$$\frac{d^2\psi_2}{dx^2} - \alpha^2\psi_2 = 0 \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar}$$

mit der allgemeinen Lösung

$$\psi_2(x) = Be^{-\alpha x} + Ce^{+\alpha x} . \quad (3.17)$$

Für $x \rightarrow \infty$ muss ψ gegen null gehen, daher ist $C = 0$. Die Stetigkeit von ψ und ψ' bei $x = b$ führt zu den Gleichungen

$$\begin{aligned} A \cos(kb) &= Be^{-\alpha b} \\ -Ak \sin(kb) &= -B\alpha e^{-\alpha b} . \end{aligned}$$

Dividieren wir die zweite Gleichung durch die erste, so folgt

$$\tan(kb) = \frac{\alpha}{k} . \quad (3.18)$$

Dies ist eine Bestimmungsgleichung für die Energie, denn k und α sind beide Funktionen der Energie. Zur Lösung erweist es sich als zweckmäßig, zwei neue Größen einzuführen:

$$u = kb, \quad u_0 = \frac{b\sqrt{2mV_0}}{\hbar} .$$

Damit wird aus (3.18)

$$\tan u = \sqrt{(u_0/u)^2 - 1} .$$

Man kann diese Gleichung noch umschreiben in

$$|\cos u| = u/u_0 , \quad (3.19)$$

wobei die Nebenbedingung $\tan(u) > 0$ einzuhalten ist. Für die ungeraden Wellenfunktionen ($\psi_1(x) = A \sin(kx)$) findet man analog

$$\frac{1}{\tan u} = -\sqrt{(u_0/u)^2 - 1}$$

und daraus ergibt sich

$$|\sin u| = u/u_0 \quad (3.20)$$

mit der Nebenbedingung $\tan u < 0$.

Die Lösungen der Gleichungen (3.19) und (3.20) bestimmt man numerisch oder graphisch (siehe Abb. 3.2). Wie man sieht, gibt es endlich viele Schnittpunkte der Kurven, also endlich viele Energieniveaus. Für einen Topf der Tiefe $-V_0 = -10$ eV und Breite $a = 1$ nm sind die Wellenfunktionen und die zugehörigen Energieniveaus eines Elektrons in Abb. 3.3 skizziert. Die Wellenfunktionen dringen mit exponentieller Abschwächung in den Bereich $|x| > b$ ein. Das bedeutet, dass das Elektron mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in einem Gebiet gefunden wird, wo seine Gesamtenergie kleiner als die potentielle Energie ist. In der klassischen Physik ist das verboten.

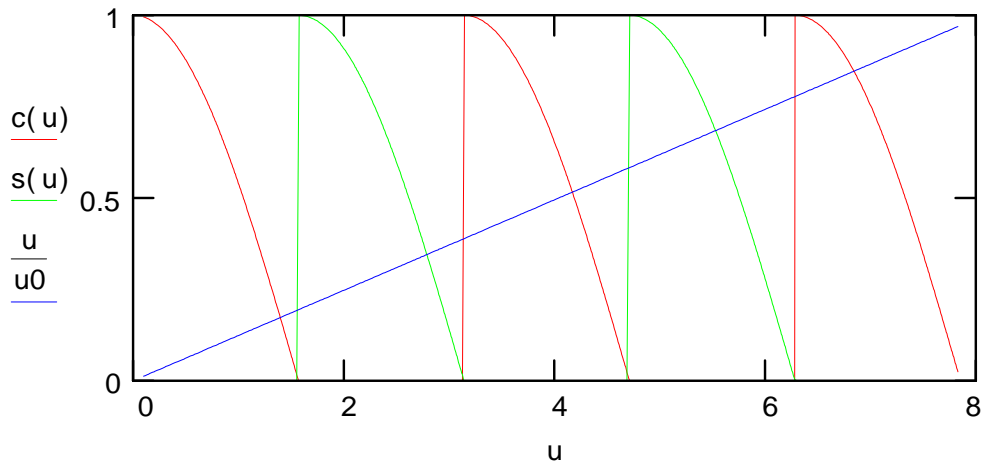


Abbildung 3.2: Graphische Lösung der Gleichungen $c(u) = |\cos u| = u/u_0$ (mit der Nebenbedingung $\tan u > 0$) und $s(u) = |\sin(u)| = u/u_0$ (Nebenbedingung $\tan u < 0$) zur Bestimmung der Energieniveaus. Rote Kurven: Funktion $c(u)$, grüne Kurven: Funktion $s(u)$.

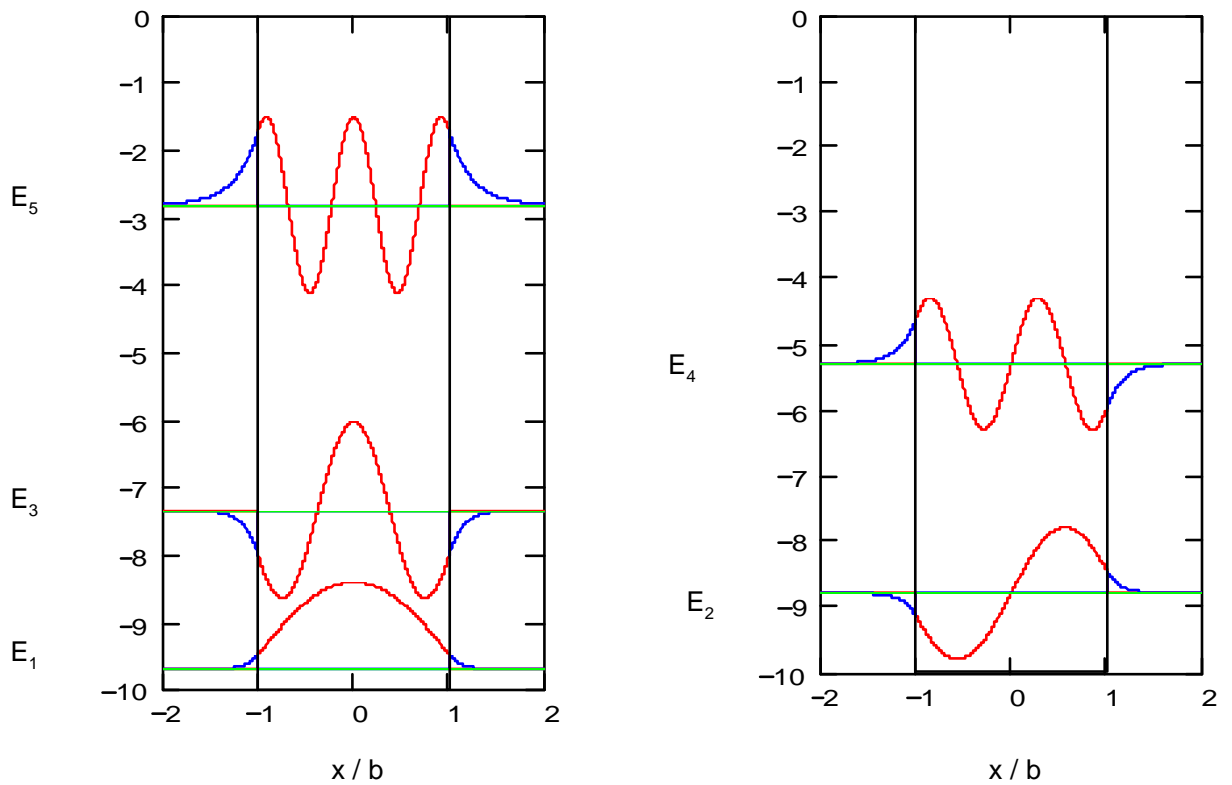


Abbildung 3.3: Links: Die symmetrischen Wellenfunktionen eines Elektrons in einem Potentialtopf endlicher Tiefe mit den zugehörigen Energieniveaus. Rechts: die antisymmetrischen Wellenfunktionen. Parameter: $-V_0 = -10$ eV, $a = 2b = 1$ nm.

Zwei Grenzfälle sind interessant:

(1) **Breiter und tiefer Topf** (u_0 sehr gross). In dem Fall liegen die Schnittpunkte mit den Cosinus- oder Sinuskurven alle nahe bei $u = n\pi/2$, wobei $n = 1, 3, 5, \dots$ eine natürliche Zahl ist. Die Energie-Eigenwerte sind

$$E_n + V_0 = n^2 \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \quad (3.21)$$

Wenn man bedenkt, dass $E_n + V_0 = V_0 - |E_n|$ die Höhe des Energieniveaus über dem Boden des Topfes ist, entspricht dies genau den Energieniveaus im Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden.

(2) **Schmaler und flacher Potentialtopf**. Wenn u_0 kleiner wird, gibt es immer weniger Schnittpunkte der Kurven, also immer weniger gebundene Zustände. Es ist interessant zu beobachten, dass bei einem beliebig schmalen und flachen Potential ($a \rightarrow 0$, $V_0 \rightarrow 0$) genau ein gebundener Zustand existiert, der eine gerade Wellenfunktion hat.

3.3 Der harmonische Oszillator

Annähernd parabolische Potentiale kommen sehr häufig in der klassischen und Quanten-Physik vor, und entsprechend wichtig ist es, den harmonischen Oszillator genau zu verstehen. Das Potential schreiben wir in der Form $V(x) = \frac{C}{2}x^2$, dabei entspricht C der klassischen Federkonstanten (ich nenne sie nicht k , um eine Verwechslung mit der Wellenzahl zu vermeiden). Die klassische Kreisfrequenz ist $\omega = \sqrt{\frac{C}{m}}$. Die Schrödingergleichung lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{C}{2} x^2 \psi(x) = E\psi(x) . \quad (3.22)$$

Es ist zweckmäßig, eine neue Variable $u = ax$ einzuführen und die Konstante a so zu wählen, dass die Schrödingergleichung einfacher aussieht. Setzen wir

$$a = \sqrt{\frac{\omega m}{\hbar}}, \quad b = \frac{2E}{\hbar\omega}, \quad (3.23)$$

so ergibt sich die Gleichung

$$\psi''(u) - u^2\psi(u) + b\psi(u) = 0 . \quad (3.24)$$

Die Lösungen werden durch eine Kombination von Raten und Konstruieren gefunden. Im Grenzfall $u \rightarrow \infty$ kann man den Term $b\psi(u)$ im Vergleich zu $u^2\psi(u)$ ignorieren und findet als ungefähre Lösung

$$\psi_0(u) \approx \exp(-u^2/2) .$$

Dies erweist sich sogar als eine exakte Lösung, aber nur für einen ganz bestimmten Wert des Parameters b . Einsetzen in (3.24) ergibt

$$\psi_0'' - u^2\psi_0 = -\psi_0 = -b\psi_0 .$$

Damit Gleichung (3.24) erfüllt ist, muss der Parameter b den Wert $b = 1$ haben. Mit (3.23) folgt daraus für die Energie

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} .$$

Um die allgemeine Lösung von (3.24) zu konstruieren, machen wir den Ansatz

$$\psi(u) = H(u) \exp(-u^2/2) ,$$

wobei

$$H(u) = a_0 + a_1 u + a_2 u^2 + \dots$$

eine Potenzreihe ist. Dies ist erlaubt, weil jede Lösung der Schrödingergleichung als Potenzreihe dargestellt werden kann. Durch Einsetzen in (3.24) erhält man die Differentialgleichung

$$H'' - 2uH' + (b - 1)H = 0 .$$

Einsetzen der Potenzreihe und Sortieren nach Potenzen von u führt auf die Formeln

$$\begin{aligned} 2a_2 + (b - 1)a_0 &= 0 & 6a_3 + (b - 3)a_1 &= 0 \\ 12a_4 + (b - 5)a_2 &= 0 & 20a_5 + (b - 7)a_3 &= 0 \\ \dots & & \dots & \end{aligned} \quad (3.25)$$

Zwei der Koeffizienten (etwa a_0 und a_1) sind frei wählbar, da eine Differentialgleichung zweiter Ordnung zwei linear unabhängige Lösungen hat. Die anderen Koeffizienten ergeben sich dann aus obigen Bedingungen, die man allgemein schreiben kann als

$$a_{\ell+2} = \frac{-(b - 1 - 2\ell)}{(\ell + 1)(\ell + 2)} a_\ell , \quad \ell = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.26)$$

Wir wollen zeigen, dass diese Reihe aus physikalischen Gründen abbrechen muss, mit anderen Worten, dass die Funktionen $H(u)$ Polynome sind. Wenn die nämlich Reihe nicht abbricht, ergibt sich asymptotisch folgendes Verhältnis der Koeffizienten

$$\frac{a_{\ell+2}}{a_\ell} \rightarrow \frac{2}{\ell} \quad \text{für } \ell \rightarrow \infty .$$

Ein solche Verhältnis hat die Potenzreihenentwicklung der Funktion $\exp(+u^2)$. Die Wellenfunktion $H(u) \exp(-u^2/2)$ wäre dann proportional zu $\exp(+u^2/2)$ und würde für $|u| \rightarrow \infty$ divergieren, was physikalisch unakzeptabel ist.

Die Reihe bricht genau dann bei einer bestimmten Potenz ab, wenn der Parameter b gleich einer ungeraden natürlichen Zahl ist:

$$b = 2n + 1 \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Die Serie der Koeffizienten a_ℓ endet dann bei $\ell = n$.

Bei geradem n kann man durch Wahl von $a_1 = 0$ alle Koeffizienten mit ungeradem Index zu null machen, bei ungeradem n werden durch die Wahl $a_0 = 0$ alle Koeffizienten mit geradem Index zu Null gemacht. Dies ist eine interessante Beobachtung: die Polynome $H(u)$ enthalten entweder immer nur gerade Potenzen von u oder immer nur ungerade

Potenzen. Der physikalische Grund dafür ist die Symmetrie des Potentials $V(x) = \frac{C}{2} x^2$ zu $x = 0$, die Wellenfunktionen sind deswegen entweder gerade oder ungerade Funktionen von x :

$$\psi(-x) = \pm\psi(x).$$

Die Bedingung $b = 2n + 1$ führt zu den diskreten Energie-Eigenwerten

$$E_n = (n + 1/2) \hbar\omega \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.27)$$

Die Wellenfunktionen und die Energieniveaus sind in Abb. 3.4 dargestellt.

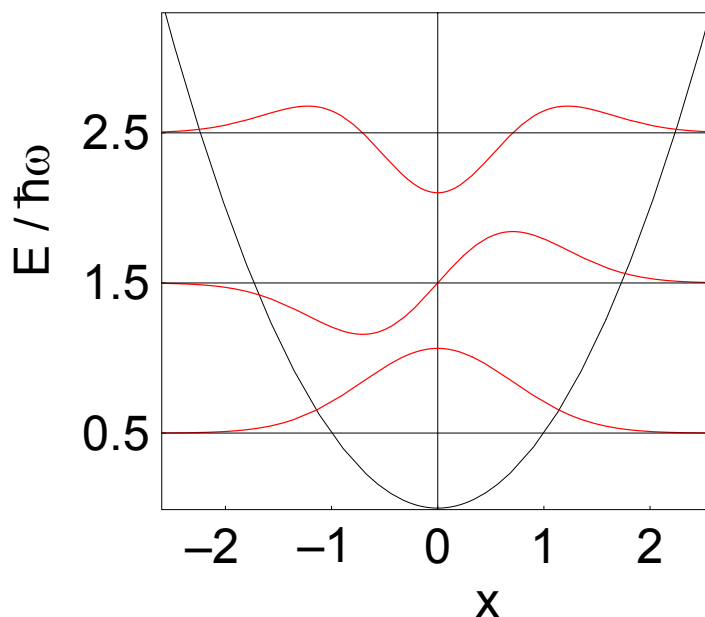


Abbildung 3.4: Die ersten drei Energieniveaus und Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators.

Der harmonische Oszillator hat äquidistante Energieniveaus, wie sie von Max Planck im Jahr 1900 postuliert wurden. Im Unterschied zur Planck'schen Hypothese ist das tiefste Niveau aber nicht null: die sog. *Nullpunktsenergie* beträgt $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$. Selbst für Temperaturen $T \rightarrow 0$ sind harmonische Oszillatoren nicht in Ruhe, sondern führen "Nullpunktsschwingungen" aus, die experimentell nachweisbar sind. Die normierten Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators lauten

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \cdot \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \cdot H_n(u) \cdot \exp(-u^2/2), \quad u = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad (3.28)$$

mit

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

Bis auf Normierungsfaktoren sind die $H(u)$ mit den Hermite'schen Polynomen identisch.

Die Grundzustandswellenfunktion und alle anderen Wellenfunktionen haben eine endliche Ausdehnung. Dies bedeutet, dass das Teilchen nicht scharf lokalisiert ist. Wir kommen darauf bei der Diskussion der Unschärferelation zurück. Eine weitere interessante Beobachtung ist, dass alle Wellenfunktionen kleine Ausläufer in die Gebiete haben, in denen die Gesamtenergie des Teilchens kleiner als die potentielle Energie ist. In der klassischen Mechanik ist so etwas verboten, weil dies eine negative kinetische Energie bedeuten würde. In der Quantenmechanik darf das Teilchen mit einer geringen Wahrscheinlichkeit in solche verbotenen Bereiche eindringen.

Eine algebraische Methode zur Behandlung des harmonischen Oszillators wird im Anhang vorgeführt.

3.4 Freie Teilchen, Wellenpakete, Unschärferelation

3.4.1 Ebene Wellen

Das einfachste denkbare Potential ist $V(x) \equiv 0$. Es ist eine der Merkwürdigkeiten der Quantenmechanik, dass dieses scheinbar so einfache Problem zu großen begrifflichen Schwierigkeiten führt. Die Schrödingergleichung eines ungebundenen Teilchens

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \quad (3.29)$$

hat die Lösung

$$\Psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)}, \quad \omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m}. \quad (3.30)$$

Je nach Vorzeichen von k ist dies eine nach rechts oder links laufende ebene Welle. Die Energie darf jeden positiven Wert annehmen, es gibt keine Quantisierung. Der Impuls $p = \hbar k$ ist durch E festgelegt. Für die ebene Wellen hat die Wahrscheinlichkeitsdichte überall im Raum den gleichen Wert $\rho = |A|^2$. Die Wellenfunktion (3.30) ist daher denkbar ungeeignet, ein lokalisiertes Teilchen wie ein Elektron zu beschreiben. Die Welle hat außerdem die falsche Ausbreitungsgeschwindigkeit:

$$v_{ph} = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k}{2m} = \frac{p}{2m} = \frac{v}{2}$$

Die Phasengeschwindigkeit ist gleich der halben Teilchengeschwindigkeit. Drittens hat die ebene Welle den gravierenden Nachteil, nicht normierbar zu sein¹. Das Integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx$$

ist keineswegs gleich 1, sondern es divergiert für $A \neq 0$ und ist null für $A = 0$.

¹Im Kap. 11 werden wir sehen, wie man dieses Problem vermeiden kann.

3.4.2 Wellenpakete

Wie gelingt es, lokalisierte Teilchen zu beschreiben? Die grundlegende Idee ist, viele dieser ebenen Wellen in geschickter Weise zu überlagern. Man kommt damit zu den sogenannten *Wellenpaketen*.

$$\Psi(x, t) = \int A(k) e^{ikx - i\omega(k)t} dk . \quad (3.31)$$

Dabei ist $A(k)$ eine von der Wellenzahl abhängige Amplitudenfunktion, und es gilt

$$\omega(k) = \frac{\hbar}{2m} k^2 . \quad (3.32)$$

Als erstes, einfaches Beispiel wählen wir eine Amplitudenfunktion, die eine schmale um k_0 zentrierte Rechteckfunktion ist:

$$A(k) = A_0 \quad \text{für} \quad k_0 - \Delta k \leq k \leq k_0 + \Delta k , \quad A(k) = 0 \quad \text{sonst} .$$

Bei der Berechnung der Wellenfunktion ist zu bedenken, dass $\omega(k)$ quadratisch von k abhängt. In der Nähe von k_0 kann man dies linearisieren

$$\omega(k) \approx \omega_0 + v_g(k - k_0) \quad \text{mit} \quad v_g = \frac{d\omega}{dk} . \quad (3.33)$$

Die Grösse

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k_0}{m} = v_0 \quad (3.34)$$

nennt man die *Gruppengeschwindigkeit*. Sie entspricht der Geschwindigkeit eines Teilchens mit dem Impuls $p_0 = \hbar k_0$. Das Integral (3.31) kann nun berechnet werden.

$$\Psi(x, t) = A_0 e^{i(k_0 x - \omega_0)t} \int_{-\Delta k}^{+\Delta k} e^{ik'(x - v_0 t)} dk' \quad \text{mit} \quad k' = k - k_0$$

Es folgt

$$\Psi(x, t) = 2 A_0 \Delta k e^{i(k_0 x - \omega_0)t} \frac{\sin u}{u} \quad \text{mit} \quad u = \Delta k(x - v_0 t) . \quad (3.35)$$

Die Funktion $\sin u/u$ hat ihr Maximum bei $u = 0$, d.h. bei $x = v_0 t$. Das Wellenpaket wird in Abb. 3.5 gezeigt. Das Maximum wandert mit der Gruppengeschwindigkeit (3.34) nach rechts. Diese ist identisch mit der Teilchengeschwindigkeit v_0 , die zum mittleren Impuls p_0 gehört.

3.4.3 Gaussförmiges Wellenpaket

Das obige Wellenpaket ergibt schon eine gewisse Lokalisierung des Teilchens, entspricht aber immer noch nicht dem Bild eines wenig ausgedehnten Elektrons. Ich betrachte nun ein Beispiel, das hierfür besser geeignet ist. Der mathematische Aufwand ist größer, der physikalische Gehalt aber ebenfalls.

Die räumliche Wahrscheinlichkeitsverteilung werde durch eine Gaussfunktion beschrieben. Wir betrachten zunächst den Zeitpunkt $t = 0$. Es sei

$$\rho(x, 0) = |\Psi(x, 0)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_x} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma_x^2}\right)$$

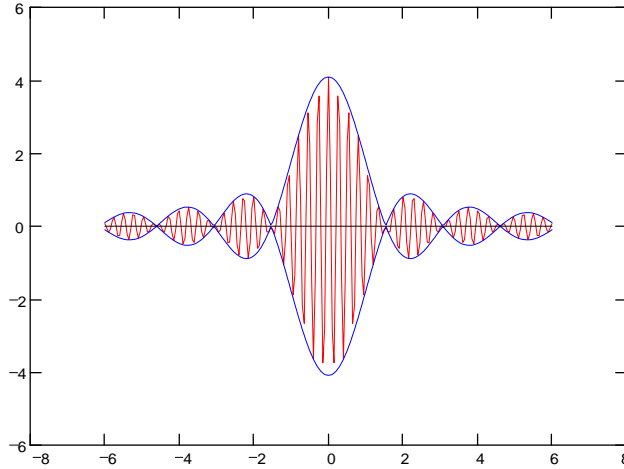


Abbildung 3.5: Ein Wellenpaket, das einer Rechteckfunktion $A(k)$ entspricht. Gezeigt sind $\Psi(x, t)$ (rot) und $\pm|\Psi(x, t)|$ (blau) zum Zeitpunkt $t = 0$.

Die Wellenfunktion Ψ ist nun wirklich respektabel: sie ist normiert

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, 0)|^2 dx = 1$$

und beschreibt ein Teilchen mit der Ortsunschärfe $\Delta x = \sigma_x$. Als weitere Vereinfachung nehmen wir zunächst an, dass das Teilchen ruht, genauer gesagt, dass der mittlere Impuls $p_0 = \hbar k_0 = 0$ ist. Die Amplitudenfunktion $A(k)$ berechnen wir durch Fouriertransformation. Die Fouriertransformierte von $\Psi(x, 0) = \sqrt{\rho(x, 0)}$ ergibt sich zu

$$A(k) \propto \exp(-k^2 \sigma_x^2).$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte im k -Raum ist auch eine Gaussfunktion.

$$|A(k)|^2 \propto \exp(-k^2 \cdot 2\sigma_x^2) \equiv \exp\left(-\frac{k^2}{2\sigma_k^2}\right), \quad (3.36)$$

wobei die folgende wichtige Beziehung zwischen den Varianzen besteht

$$2\sigma_k^2 = \frac{1}{2\sigma_x^2} \quad \Rightarrow \quad \sigma_x \sigma_k = \frac{1}{2}. \quad (3.37)$$

Die Ortsunschärfe des Teilchens ist $\Delta x = \sigma_x$, die Impulsunschärfe $\Delta p_x = \hbar \sigma_k$. Daraus folgt die fundamentale Beziehung

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = \frac{\hbar}{2} \quad (3.38)$$

Dies ist ein Spezialfall der berühmten Unschärferelation von Werner Heisenberg.

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (3.39)$$

Im vorliegenden Fall gilt die Unschärferelation sogar mit dem Gleichheitszeichen: für ein gaussförmiges Wellenpaket erhält man zum Zeitpunkt $t = 0$ die minimal mögliche Unschärfe zwischen Ort und Impuls.

Wenn man jetzt auch noch zulässt, dass $k_0 \neq 0$ ist und somit das Wellenpaket ein Teilchen repräsentiert, das sich mit der Geschwindigkeit $v_0 = \hbar k_0/m$ bewegt, so ergibt eine aufwändige Rechnung [?] für die zeitabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma(t)} \exp\left(-\frac{(x - v_0 t)^2}{2(\sigma(t))^2}\right) \quad (3.40)$$

Das Wellenpaket bewegt sich wie gewünscht mit der Geschwindigkeit v_0 in x -Richtung. Es hat aber eine sehr unerfreuliche Eigenschaft: seine Breite nimmt im Laufe der Zeit zu

$$\sigma(t) = \sqrt{\sigma_x^2 + \frac{\hbar^2}{4m^2\sigma_x^2} \cdot t^2}, \quad (3.41)$$

und gleichzeitig sinkt die Höhe ab. Man sagt, das Wellenpaket “zerfließt”, siehe Abb. 3.6. Das Integral, die Fläche unter der Kurve, bleibt invariant.

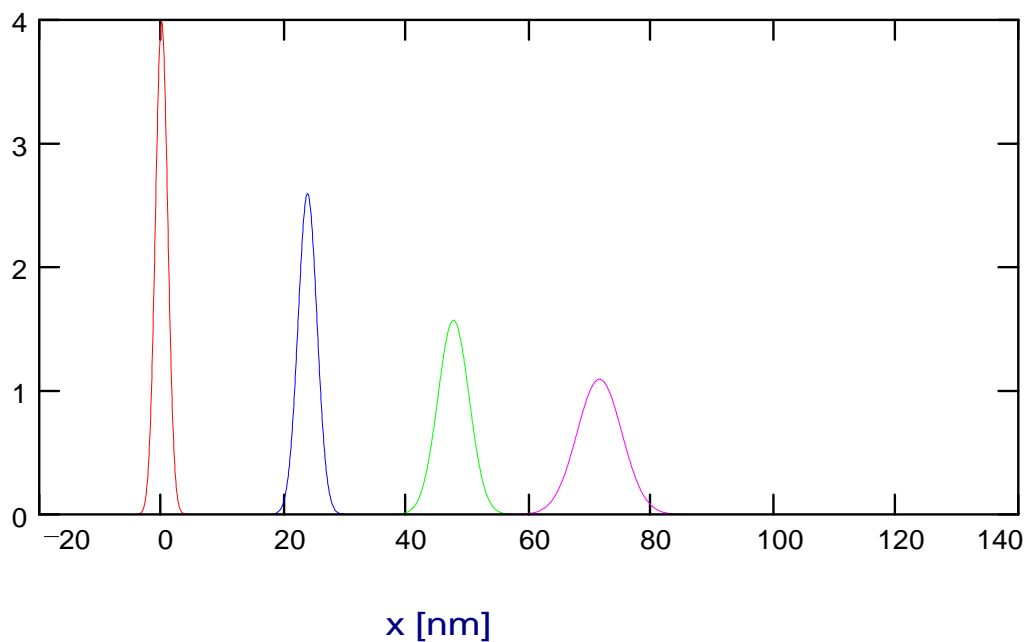


Abbildung 3.6: Darstellung eines freien Elektrons mit $E = E_{kin} = 4 \text{ eV}$ durch ein gaussförmiges Wellenpaket. Aufgetragen ist die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(x, t)$ für verschiedene Zeiten (0, 20, 40, 60 fs).

Das Zerfließen des Wellenpakets bedeutet natürlich nicht, dass auch das Teilchen zerfließt. Vielmehr wird unsere Kenntnis über seine Position im Laufe der Zeit immer ungenauer. Dies Ergebnis kann man anschaulich deuten. Der Impuls des Teilchens ist uns

nur mit einer Unschärfe bekannt, und das Gleiche gilt für die Geschwindigkeit.

$$\Delta p = \hbar \sigma_k = \frac{\hbar}{2\sigma_x} \quad \Rightarrow \quad \Delta v = \frac{\hbar}{2m\sigma_x}$$

Die in der Zeit t zurückgelegte Strecke

$$x(t) = v_0 t \pm \Delta v t$$

hat eine Ungenauigkeit, die linear mit der Zeit anwächst.

Das Zerfließen des Wellenpakets ist eine Folge der nichtrelativistischen Mechanik, in der die Geschwindigkeit proportional zum Impuls ist. Bei relativistischen Teilchen ist $v \approx c$ und nahezu unabhängig vom Impuls. In diesem Fall zerfließt das Wellenpaket nicht. Entsprechendes gilt für elektromagnetische Wellen im Vakuum oder in Kabeln. Man kann sehr kurze Wellenpulse durch lange Koaxialkabel schicken, ohne dass sie sich merklich verbreitern. Die optische Datenübertragung durch Glasfasern beruht wesentlich darauf, dass die Phasengeschwindigkeit nahezu unabhängig von der Frequenz ist und deswegen die kurzen Lichtpulse nicht zerfließen.

3.5 Potentialschwelle

Das Potential sei $V(x) = 0$ für $x < 0$ und $V(x) = V_0 > 0$ für $x \geq 0$. Das Teilchen soll von links einlaufen mit der Gesamtenergie $E > 0$. Wir rechnen zur Vereinfachung mit ebenen Wellen und betrachten zunächst den Fall $E < V_0$. Ein klassisches Teilchen würde bei $x = 0$ reflektiert werden. Die Lösung der Schrödingergleichung lautet für $x < 0$

$$\psi_1(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad \text{mit} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Im Bereich $x > 0$ kann man die Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \psi'' + V_0 \psi = E \psi$$

umschreiben in

$$\psi'' - \alpha^2 \psi = 0 \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

Die Lösung ist

$$\psi_2(x) = C e^{-\alpha x} + D e^{+\alpha x}$$

Die Wellenfunktion muss für $x \rightarrow \infty$ verschwinden, daraus folgt $D = 0$. Am Ort $x = 0$ müssen ψ und ψ' stetig sein:

$$\begin{aligned} \psi_1(0) &= \psi_2(0) &\Rightarrow & A + B = C \\ \psi_1'(0) &= \psi_2'(0) &\Rightarrow & ik(A - B) = -\alpha C \end{aligned}$$

Man kann die Koeffizienten B und C durch A ausdrücken:

$$B = \frac{ik + \alpha}{ik - \alpha} \cdot A, \quad C = \frac{2ik}{ik - \alpha} \cdot A.$$

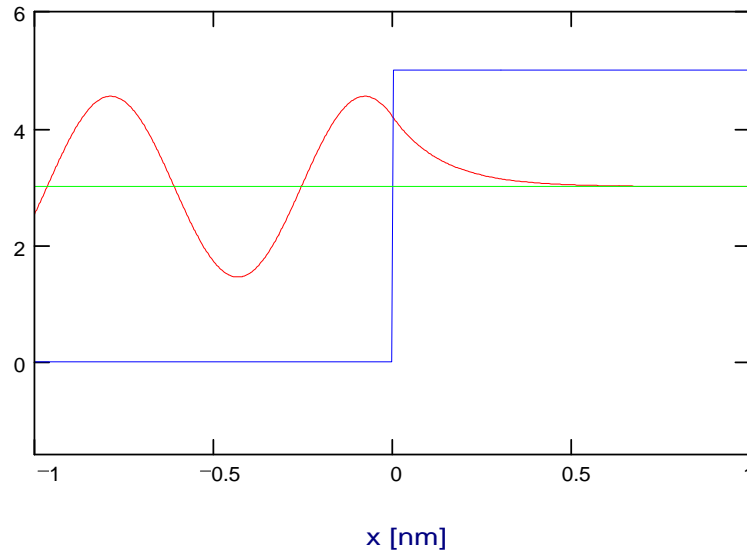


Abbildung 3.7: Die Wellenfunktion eines Elektrons der Energie $E = 3 \text{ eV}$ bei der Reflexion an einer Potentialstufe der Höhe $V_0 = 5 \text{ eV}$.

Das wichtige, vom klassischen Teilchenverhalten abweichende Ergebnis ist: Die Welle dringt mit exponentieller Abschwächung in den “verbotenen” Bereich $x > 0$ ein. Die Wellenfunktion ist in Abb. 3.7 dargestellt. Wie gross ist die Eindringtiefe $\delta = 1/\alpha$? Als realistisches Beispiel wählen wir $V_0 = 5 \text{ eV}$, $E = 3 \text{ eV}$ und setzen $m = m_e$. Dann ergibt sich $\delta \approx 0.13 \text{ nm}$, das ist etwa ein Atomdurchmesser. Die de-Broglie-Wellenlänge des Elektrons beträgt hier rund das Fünffache dieses Wertes. Die reflektierte Welle hat die gleiche Amplitude wie die einlaufende Welle, $|B| = |A|$.

Interessant wird der Fall $E > V_0$. In dem Fall lautet die Wellenfunktion für $x > 0$

$$\psi_2(x) = C e^{ik'x} \quad \text{mit} \quad k' = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar$$

(wenn die Welle von links einläuft, gibt es im Bereich $x > 0$ nur eine auslaufende Welle). Aus der Stetigkeit von ψ und ψ' bei $x = 0$ folgt

$$B = \frac{k - k'}{k + k'} \cdot A, \quad C = \frac{2k}{k + k'} \cdot A.$$

Der wichtige Unterschied zum klassischen Teilchen ist, dass trotz $E > V_0$ ein Teil der Welle reflektiert wird. Der Reflektionskoeffizient (Wahrscheinlichkeit für Reflexion) ist

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \left(\frac{k - k'}{k + k'} \right)^2. \quad (3.42)$$

Zur Berechnung der Transmission müssen wir bedenken, dass die Welle links und rechts eine andere Phasengeschwindigkeit hat: $v = \hbar k/m$, $v' = \hbar k'/m$. Die Transmissionswahrscheinlichkeit wird

$$T = \frac{v' |C|^2}{v |A|^2} = \frac{4kk'}{(k + k')^2}. \quad (3.43)$$

Es gilt $R + T = 1$, dies drückt die Erhaltung der Wahrscheinlichkeit aus. Die identischen Formeln erhält man für die Reflektion und Transmission von Licht an der Grenzfläche zwischen zwei Medien mit verschiedenen Brechungsindizes, man muss nur k und k' durch n_1 und n_2 ersetzen.

3.6 Der Tunneleffekt

Das Eindringen der Welle in den Bereich $E < V(x)$ eröffnet die Möglichkeit, eine hinreichend dünne Potentialbarriere zu durchtunneln. Wir betrachten den in Abb. 3.8 skizzierten Potentialverlauf und nehmen $E < V_0$ an. Die Wellenfunktionen lauten für die drei Bereiche

$$\begin{aligned}\psi_1(x) &= A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad \text{für } x < 0 \\ \psi_2(x) &= C e^{+\alpha x} + D e^{-\alpha x} \quad \text{für } 0 < x < d \\ \psi_3(x) &= F e^{ikx} \quad \text{für } x > d\end{aligned}$$

Anmerkung: das Teilchen soll von links einlaufen, daher gibt es bei $x > d$ nur eine auslaufende Welle. Allerdings muss man im Zwischenbereich sowohl $e^{+\alpha x}$ wie $e^{-\alpha x}$ zulassen. Die Randbedingung bei $x = d$ ergibt

$$C = \frac{\alpha + ik}{\alpha - ik} e^{-2\alpha d} D, \quad F = \frac{2\alpha}{\alpha - ik} e^{-\alpha d - ikd} D.$$

Aus der Randbedingung bei $x = 0$ folgt

$$A + B = C + D, \quad ik(A - B) = \alpha(C - D).$$

In den meisten Anwendungen des Tunneleffekts ist $e^{-\alpha d} \ll 1$. Wegen $|C| = e^{-2\alpha d} |D|$ kann man deswegen C vernachlässigen und erhält

$$D \approx \frac{2ik}{ik - \alpha} A.$$

Die Wellenfunktionen sind in Abb. 3.8 gezeigt. Die Transmissionswahrscheinlichkeit wird

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} = 16 \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) \frac{E}{V_0} e^{-2\alpha d}. \quad (3.44)$$

Der wesentliche Faktor ist

$$\exp(-2\alpha d) = \exp\left(-\frac{2d\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}\right).$$

Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt exponentiell von der Breite d der Schwelle und dem Energieabstand $V_0 - E$ ab.

Der Tunneleffekt ist Grundlage des Rastertunnelmikroskops und liefert eine theoretische Erklärung für den radioaktiven α -Zerfall von Atomkernen. Die Zerfallswahrscheinlichkeit eines α -aktiven Kerns ist proportional zum Gamov-Faktor

$$G = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m(V(r) - E_\alpha)} dr\right)$$

Die exponentielle Abhängigkeit der Halbwertszeiten von der Energie der α -Teilchen lässt sich mit Hilfe dieser Formel verstehen, siehe Abb. ??.

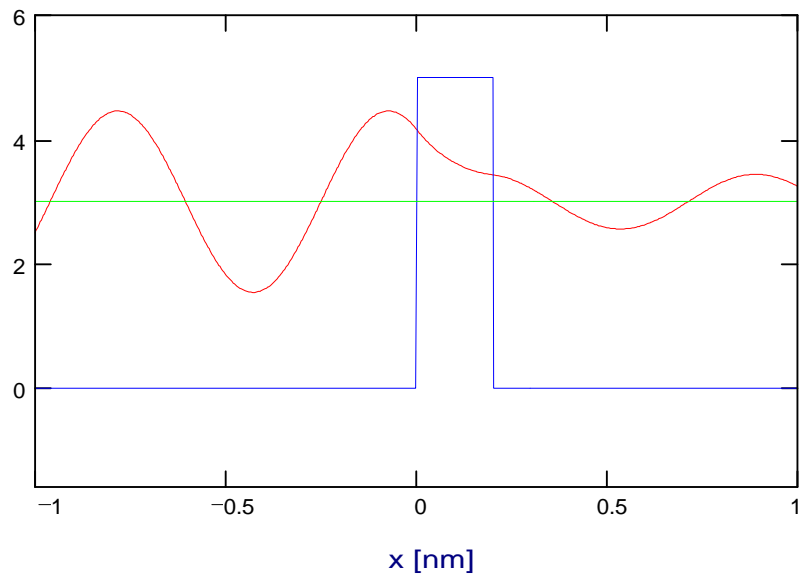


Abbildung 3.8: *Demonstration des Tunneleffekts: Die Wellenfunktion eines Elektrons der Energie $E = 3$ eV vor und hinter einer Potentialschwelle der Höhe $V_0 = 5$ eV und der Dicke $d = 0.2$ nm.*

Kapitel 4

Grundlegende Konzepte der Quantenmechanik

In diesem Kapitel betrachten wir zur Vereinfachung der Schreibweise nur die eindimensionale Schrödingergleichung, um daran die grundlegenden Konzepte der Quantenmechanik zu erklären.

4.1 Observable und Operatoren

Ein Grundprinzip der Quantentheorie ist, dass alle physikalischen Messgrößen, auch “Observable” genannt, durch Operatoren repräsentiert werden. Die möglichen Messwerte sind genau die Eigenwerte dieser Operatoren. Dies soll am Beispiel des Hamilton-Operators sowie des Orts- und Impuls-Operators verdeutlicht werden.

4.1.1 Hamilton-Operator

Die eindimensionale Schrödingergleichung schreiben wir in der Form

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x) . \quad (4.1)$$

Die Grösse in der eckigen Klammer ist nicht ein multiplikativer Faktor, sondern ein Operator, also eine Rechenvorschrift, die auf die Wellenfunktion angewandt wird. Dieser Operator wird Hamilton-Operator genannt und ist der wichtigste Operator der Quantenmechanik

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) . \quad (4.2)$$

Die Schrödingergleichung lautet dann

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) . \quad (4.3)$$

Die Anwendung eines Operators auf eine Funktion liefert in der Regel eine andere Funktion. Wir betrachten als Beispiel den Differentialoperator $\frac{d}{dx}$. Wenden wir ihn auf die quadratische Funktion x^2 an, so ergibt sich die lineare Funktion $2x$. Eine Gleichung, bei der links ein Operator auf eine Funktion angewandt wird und rechts dieselbe Funktion

steht, multipliziert mit einer Konstanten, nennen wir eine *Eigenwertgleichung*. Die Funktionen, die die Gleichung erfüllen, heissen die *Eigenfunktionen* des Operators, die rechts stehenden Konstanten sind die *Eigenwerte*.

Die Lösung der Schrödingergleichung ist gleichbedeutend damit, die Eigenfunktionen ψ_n des Hamiltonoperators und die zugehörigen Eigenwerte E_n zu bestimmen.

$$\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x) . \quad (4.4)$$

Ein grundlegendes Postulat der Quantenmechanik lautet: Die möglichen Energiewerte eines Systems sind genau die Eigenwerte E_n des Hamiltonoperators dieses Systems, die zugehörigen Wellenfunktionen sind genau die Eigenfunktionen ψ_n .

Nicht nur die Energie, sondern auch alle anderen physikalischen Messgrößen werden durch Operatoren repräsentiert. Was ist die Motivation dafür? Die gesamte Information, die uns über ein Teilchen oder ein System von Teilchen zur Verfügung steht, steckt in der Wellenfunktion ψ . Die Operatoren holen gewissermaßen die physikalischen Messgrößen aus der Wellenfunktion heraus.

4.1.2 Impuls-Operator

Ein Teilchen mit wohldefiniertem Impuls hat eine präzise festgelegte Wellenlänge $\lambda = 2\pi\hbar/p$. Es muss daher durch eine ebene Welle beschrieben werden

$$\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)} .$$

Die Anwendung des Impuls-Operators muss den Messwert $p = \hbar k$ ergeben. Daraus folgt für die x -Komponente des Operators

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (4.5)$$

Die Eigenfunktionen von \hat{p}_x sind die ebenen Wellen $\exp(i(kx - \omega t))$, die Eigenwerte sind $\hbar k$. Sie sind nicht quantisiert, es sei denn, man schreibt gewisse Randbedingungen vor wie z.B. eine räumliche Periodizität der Wellenfunktion (s. Kap. 11). In dem Fall lassen sich Funktionen auch normieren. Dreidimensional gilt

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla = -i\hbar \begin{pmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \partial_x \equiv \frac{\partial}{\partial x} \text{ etc} \quad (4.6)$$

Hier haben wir den Nabla-Operator ∇ eingeführt. Die Eigenfunktionen und Eigenwerte von $\hat{\mathbf{p}}$ sind

$$\exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)) \quad \text{und} \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} .$$

4.1.3 Orts-Operator

Wenn schon die Impuls-Eigenfunktionen problematisch sind, so trifft das in noch stärkerem Maße auf die Eigenfunktionen des Ortsoperators zu. Dieser Operator soll bei Anwendung auf die Wellenfunktion den Ort des Teilchens ergeben. Bei keiner der bisher

betrachteten Wellenfunktionen (Potentialtopf, Oszillator, Wellenpaket) ist dies der Fall, denn sie haben alle eine endliche räumliche Ausdehnung. Überall dort, wo $|\psi(x)|^2 \neq 0$ ist, darf sich das Teilchen aufhalten. Man kann nur eine Wahrscheinlichkeit angeben, das Teilchen an einem bestimmten Ort zu finden, aber nicht mit Sicherheit diesen Ort vorhersagen. Damit ein scharfer Orts-Eigenwert herauskommt, muss die Wellenfunktion offensichtlich auf einen infinitesimalen Ortsbereich eingeschränkt sein. Keine "normale" Funktion erfüllt diese Bedingung, sondern nur die Dirac-Delta-Funktion, die im mathematischen Sinn eine verallgemeinerte Funktion (Distribution) ist.

Um eine Funktion zu konstruieren, die den Ort eines Teilchens sehr genau festlegt, beginnen wir mit einem gaussförmigen Wellenpaket bei $x = x_0$, dessen Breite wir dann gegen null gehen lassen. Als Wahrscheinlichkeitsdichte nehmen wir also

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right)$$

und betrachten anschliessend den Limes $\sigma \rightarrow 0$. Mit abnehmender Breite wächst die Höhe an, so dass das Integral unter der Kurve immer den Wert 1 hat. Eine Definition der Dirac-Deltafunktion ist

$$\delta(x-x_0) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right) \right] \quad (4.7)$$

Für hinreichend kleines σ ist die zu $\rho(x)$ gehörige Wellenfunktion näherungsweise eine Eigenfunktion des Ortsoperators mit dem Eigenwert x_0 , nämlich genau dem Ort, an dem $\psi(x) \neq 0$ ist

$$\hat{x}\psi(x) \approx x_0\psi(x_0). \quad (4.8)$$

4.2 Orts- und Impulsraum

Wir haben schon bei der Diskussion der Wellenpakete gesehen, dass das Fourierintegral eine zentrale Rolle in der Quantenmechanik spielt. Das soll jetzt noch weiter analysiert werden. Die Fouriertransformierte existiert für jede Funktion $f(x)$, die quadrat-integrierbar ist, d. h. für die das Integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)|^2 dx$$

einen endlichen Wert hat. Man kann dann schreiben

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(k) e^{ikx} dk. \quad (4.9)$$

Die Fouriertransformierte berechnet man durch die Umkehrtransformation

$$g(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-ikx} dx, \quad (4.10)$$

und es gilt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |g(k)|^2 dk.$$

In der Quantentheorie gilt $k = p/\hbar$, daher setzen wir $f(x) = \psi(x)$ und $g(k) = \sqrt{\hbar}\phi(p)$. Damit wird

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p) \exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right) dp \quad (4.11)$$

und

$$\phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \exp\left(-\frac{ipx}{\hbar}\right) dx . \quad (4.12)$$

Wir nennen $\phi(p)$ die Impulsraum-Wellenfunktion. Wenn man die Ortsraum-Wellenfunktion $\psi(x)$ kennt, kann man die Impulsraum-Wellenfunktion $\phi(p)$ mit Hilfe des Fourierintegrals berechnen und umgekehrt. Beide Funktionen sind auf 1 normiert:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\phi(p)|^2 dp = 1 . \quad (4.13)$$

Die Wahrscheinlichkeitsinterpretation kann auch auf den Impulsraum angewandt werden: Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen mit einem Impuls zwischen p und $p + dp$ zu finden, ist

$$|\phi(p)|^2 dp .$$

4.3 Dirac-Notation

Von Paul Dirac stammt eine sehr nützliche Notation zur Charakterisierung quantenmechanischer Zustände. Jeder Wellenfunktion ψ wird ein Vektor $|\psi\rangle$ zugeordnet, der “ket”-Vektor genannt wird. Einer konjugiert komplexen Wellenfunktion ϕ^* wird ein Vektor $\langle\phi|$ zugeordnet, den man “bra”-Vektor nennt. Wenn wir an normale Vektoren denken, so ist der *ket* ein Spalten- und der *bra* ein Zeilenvektor. Es wird ein Skalarprodukt definiert durch

$$\langle\phi|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(x)\psi(x) dx . \quad (4.14)$$

Dies Skalarprodukt hat das Aussehen einer Klammer (“bracket”), der bra-Vektor bildet die linke Seite, der ket-Vektor die rechte Seite der Klammer. Das Skalarprodukt ist im Allgemeinen eine komplexe Zahl. Es gilt

$$\langle\psi|\phi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\phi(x) dx = \langle\phi|\psi\rangle^* . \quad (4.15)$$

Setzen wir speziell $\phi = \psi$, so erhalten wir die Norm, die natürlich eine reelle Zahl ist und bei korrekter Normierung der Wellenfunktion den Wert 1 hat.

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\psi(x) dx = 1 . \quad (4.16)$$

4.4 Erwartungswerte

4.4.1 Der Erwartungswert als Verallgemeinerung des Eigenwertes

Das Konzept, Observable durch Operatoren darzustellen, deren Eigenwerte die einzig möglichen Messwerte der physikalischen Grösse sind, erweist sich als problematisch. Die Zustände mit wohldefinierter Energie werden durch die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators beschrieben, die aber in den meisten Fällen nicht gleichzeitig Impuls- oder Orts-Eigenfunktionen sind. Wir haben oben gesehen, dass die Eigenfunktionen des Impuls- und Ortsoperators etwas pathologische Funktionen sind: die ersteren sind unendlich ausgedehnte ebene Wellen, die zweiten sind extrem schmale und entsprechend sehr hohe Funktionen, die im Limes verschwindender Breite gegen die Deltafunktion streben. Diese Eigenfunktionen unterscheiden sich stark von der Wellenfunktion eines Teilchens im Potentialtopf oder im Oszillatorpotential. Was tut man nun, wenn theoretisch vorhersagen möchte, was bei der Messung des Ortes oder Impulses eines Teilchens herauskommt? Es erweist sich als zweckmäßig, den Begriff des Eigenwertes zu verallgemeinern. Man kommt damit zum *Erwartungswert*.

Die Wellenfunktion des Teilchens sei $\psi(x)$. Wir definieren den Erwartungswert eines Operators \hat{A} im Zustand ψ durch das Integral

$$\langle \hat{A} \rangle \equiv \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \hat{A} \psi(x) dx . \quad (4.17)$$

Wir wenden diese Beziehung zunächst auf den Hamilton-Operator an und wählen für ψ eine Eigenfunktion ψ_n .

$$\langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) \hat{H} \psi(x)_n dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) E_n \psi(x)_n dx = E_n . \quad (4.18)$$

Wenn ein Eigenzustand vorliegt, ist der Erwartungswert somit identisch mit dem Eigenwert.

Im zweiten Beispiel setzen wir ψ als Linearkombination von zwei Eigenfunktionen von \hat{H} an

$$\psi(x) = c_1 \psi_1(x) + c_2 \psi_2(x) \quad \text{mit} \quad |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1 .$$

Diese Wellenfunktion ist auf 1 normiert, und man erhält

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= |c_1|^2 \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle + |c_2|^2 \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_2 \rangle \\ &\quad + c_1^* c_2 \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_2 \rangle + c_2^* c_1 \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_1 \rangle \\ &= |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2 . \end{aligned} \quad (4.19)$$

Hier haben wir die Gleichung (4.18) und die Orthogonalität von ψ_1 und ψ_2 ausgenutzt. Die Gleichung (4.19) besagt, dass bei einer Messung der Energie entweder der Eigenwert E_1 gefunden wird (mit der Wahrscheinlichkeit $|c_1|^2$) oder der Eigenwert E_2 mit der Wahrscheinlichkeit $|c_2|^2$. Der Erwartungswert ist das mit den relativen Wahrscheinlichkeiten gewichtete Mittel der Eigenwerte.

4.4.2 Erwartungswerte des Orts- und Impuls-Operators

Wenden wir (4.17) auf den Ortsoperator an, so ergibt sich

$$\langle \hat{x} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \hat{x} \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\psi(x)|^2 dx . \quad (4.20)$$

Das Ergebnis ist der mit der Wahrscheinlichkeitsdichte gewichtete Mittelwert des Teilchenortes. Für den Impulsoperator folgt entsprechend

$$\langle \hat{p} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) (-i\hbar) \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} dx . \quad (4.21)$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise ist hier der Index x am Impulsoperator weggelassen worden ($p \equiv p_x$). Setzt man die Fourierdarstellung für $\psi(x)$ ein, so folgt

$$\begin{aligned} \langle \hat{p} \rangle &= -\frac{i\hbar}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p) \frac{\partial(\exp(ipx/\hbar))}{\partial x} dp \right] dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \exp(ipx/\hbar) dx \right] p \phi(p) dp \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} p |\phi(p)|^2 dp . \end{aligned}$$

Diese letzte Umrechnung, bei die konjugiert komplexe Gleichung (4.12) benutzt wird, zeigt sehr klar, dass man den Mittelwert des Impulses erhält, gewichtet mit der Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum. Aus dieser Umrechnung lernen wir außerdem, dass der Impulsoperator zwei verschiedene Darstellungen hat:

$$\begin{aligned} \hat{p} &\cong -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} && \text{Differentiation im Ortsraum} \\ \hat{p} &\cong p && \text{Multiplikation mit } p \text{ im Impulsraum} \end{aligned} \quad (4.22)$$

Analog dazu hat auch der Ortsoperator zwei Darstellungen:

$$\begin{aligned} \hat{x} &\cong x && \text{Multiplikation mit } x \text{ im Ortsraum} \\ \hat{x} &\cong i\hbar \frac{\partial}{\partial p} && \text{Differentiation im Impulsraum} \end{aligned} \quad (4.23)$$

4.4.3 Zeitlich veränderliche Zustände

Bei einem bewegten Teilchen wird die Wahrscheinlichkeitsdichte zeitabhängig. Dann haben auch die Erwartungswerte eine Zeitabhängigkeit.

$$\langle \hat{x} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) \hat{x} \Psi(x, t) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x \rho(x, t) dx . \quad (4.24)$$

Wir bilden jetzt die zeitliche Ableitung

$$\frac{d\langle \hat{x} \rangle}{dt} = \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial \rho}{\partial t} dx$$

und setzen die Kontinuitätsgleichung (2.31) ein.

$$\frac{d\langle\hat{x}\rangle}{dt} = -\frac{i\hbar}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial\Psi^*}{\partial x} \Psi - \Psi^* \frac{\partial\Psi}{\partial x} \right) dx.$$

Partielle Integration ergibt

$$\frac{d\langle\hat{x}\rangle}{dt} = \frac{i\hbar}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial\Psi^*}{\partial x} \Psi - \Psi^* \frac{\partial\Psi}{\partial x} \right) dx.$$

Wenn man den ersten Term noch einmal partiell integriert und die ganze Gleichung mit m multipliziert, folgt die wichtige Beziehung

$$m \frac{d\langle\hat{x}\rangle}{dt} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* (-i\hbar) \frac{\partial\Psi}{\partial x} dx \equiv \langle\hat{p}\rangle. \quad (4.25)$$

Für die Erwartungswerte gilt also die klassische Beziehung $mv = p$. Die Zeitabhängigkeit des Erwartungswertes des Impulses ist

$$m \frac{d\langle\hat{p}_x\rangle}{dt} = - \frac{\partial V}{\partial x}. \quad (4.26)$$

Diese Gleichung ist nach Ehrenfest benannt.

4.5 Selbstadjungierte Operatoren

Zu einem Operator \hat{A} definiert man den adjungierten Operator \hat{A}^\dagger durch die Gleichung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(x) (\hat{A}\psi(x)) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{A}^\dagger\phi(x))^* \psi(x) dx. \quad (4.27)$$

Ein Operator heißt *selbstadjungiert* oder *hermitesch*, wenn $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ gilt. Die Eigen- und Erwartungswerte eines selbstadjungierten Operators \hat{A} sind reell. Es gilt nämlich

$$\langle\phi|\hat{A}\psi\rangle = \langle\hat{A}\phi|\psi\rangle \quad (4.28)$$

oder mit Integralen geschrieben

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(x) (\hat{A}\psi(x)) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{A}\phi(x))^* \psi(x) dx. \quad (4.29)$$

Setzt man in diese Beziehung $\phi = \psi$ ein, so erkennt man sofort, dass die Eigen- und Erwartungswerte reell sind. Da Observable grundsätzlich reelle Messwerte haben müssen, stellt man das Postulat auf, dass alle Operatoren der Quantenmechanik hermitesch sind.

Die Hermitezität ist für den Hamilton- und Ortsoperator direkt erkennbar, da beide reell sind. Um diese Eigenschaft für den Impulsoperator nachzuweisen, muss man Gleichung (4.21) partiell integrieren

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) (-i\hbar) \frac{\partial\psi(x)}{\partial x} dx = [-i\hbar\psi^*(x)\psi(x)]_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-i\hbar \frac{\partial\psi(x)}{\partial x} \right)^* \psi(x) dx.$$

Der erste Term auf der rechten Seite verschwindet wegen $\psi(x) \rightarrow 0$ für $|x| \rightarrow \infty$. Somit ist Gleichung (4.27) erfüllt.

4.6 Nicht vertauschbare Operatoren

Die Multiplikation von Zahlen genügt dem Kommutativgesetz: $a \cdot b = b \cdot a$. Bei Matrizen ist das anders, das Ergebnis hängt von der Reihenfolge der Faktoren ab. Ein Beispiel

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Die Nichtvertauschbarkeit gilt auch für viele Operatoren der Quantentheorie. Besonders wichtig ist die Nichtvertauschbarkeit des Orts- und Impuls-Operators.

$$\begin{aligned} \hat{x}(\hat{p}\psi(x)) &= -i\hbar x \cdot \frac{\partial\psi}{\partial x} \\ \hat{p}(\hat{x}\psi(x)) &= -i\hbar \frac{\partial(x \cdot \psi(x))}{\partial x} = -i\hbar x \cdot \frac{\partial\psi}{\partial x} - i\hbar\psi(x) \\ \Rightarrow (\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x})\psi(x) &= i\hbar\psi(x) \end{aligned} \quad (4.30)$$

Man definiert den *Kommutator* der beiden Operatoren durch

$$[\hat{x}, \hat{p}] = \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar \quad (4.31)$$

Der Kommutator ist selbst ein Operator, in diesem Fall der Einheitsoperator, multipliziert mit $i\hbar$. Die beiden nicht vertauschbaren Operatoren haben sehr verschiedene Eigenfunktionen: die infinitesimal schmalen Deltafunktionen und die unendlich ausgedehnten ebenen Wellen.

4.7 Die Unschärferelation

Die Unschärfe einer Observablen (Messgröße) A im Quantenzustand $|\psi\rangle$ soll jetzt präzise definiert werden. Dazu berechnen wir die Erwartungswerte des zugehörigen Operators \hat{A} und seines Quadrates $\hat{A}^2 = \hat{A} \cdot \hat{A}$ (zweimalige Anwendung des Operators):

$$\langle \hat{A} \rangle \equiv \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \hat{A} \psi(x) dx$$

$$\langle \hat{A}^2 \rangle \equiv \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \hat{A}^2 \psi(x) dx$$

Die Unschärfe ist dann wie folgt definiert

$$\Delta A = \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2}. \quad (4.32)$$

Gegeben seien nun zwei nicht vertauschbare hermitesche Operatoren \hat{A} und \hat{B} . Man kann dann generell beweisen [?], dass das Produkt der Unschärfen dieser Operatoren die folgende Ungleichung erfüllt

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|. \quad (4.33)$$

Dies ist die Unschärferelation von Werner Heisenberg in ihrer allgemeinsten Form. Hat speziell der Kommutator die Form

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hbar,$$

so folgt

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Die Anwendung auf die Orts- und Impulsoperatoren ergibt

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta y \cdot \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta z \cdot \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (4.34)$$

Wir werden später sehen, dass die Komponenten des Drehimpuls-Operators nicht kommutieren und die Unschärferelation (4.33) erfüllen. Zu beachten ist, dass verschiedene Komponenten des Orts- und Impulsoperators, beispielsweise \hat{x} und \hat{p}_y , vertauschbar sind, so dass im Prinzip die x -Koordinate eines Teilchens und die y -Komponente seines Impulses gleichzeitig präzise messbar sind.

4.8 Energie-Zeit-Unschärfe

Es gibt noch eine weitere Unschärfebeziehung, die aber nicht mit Hilfe eines Kommutators hergeleitet werden kann. Dies ist die Energie-Zeitunschärfe:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (4.35)$$

Man kann sich diese Beziehung mit Hilfe der Fouriertransformation zwischen Frequenz und Zeit plausibel machen. Wir betrachten als Beispiel einen elektrischen Spannungsimpuls $U(t)$, der eine kurze zeitliche Dauer Δt hat. Die Fouriertransformierte ist

$$\tilde{U}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} U(t) \exp(i\omega t) dt.$$

Die Frequenzbandbreite $\Delta\omega$ ist umgekehrt proportional zur Zeitdauer Δt . Wählen wir für $U(t)$ eine Gaussfunktion der Varianz σ_t , so ist $\tilde{U}(\omega)$ ebenfalls eine Gaussfunktion, und für die Varianz gilt

$$\sigma_\omega = 1/\sigma_t.$$

In der Quantenmechanik müssen wir $U(t)$ mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(t)$ identifizieren. Benutzen wir $E = \hbar\omega$, so folgt für dieses Beispiel

$$\Delta E \Delta t = \frac{\hbar}{2}.$$

Anwendung auf stationäre Zustände

In einem stationären Zustand hat die Energie einen wohldefinierten Wert, und die Wellenfunktion ist Eigenfunktion des Hamiltonoperators.

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right), \quad \hat{H}\psi = E\psi.$$

Die Energieunschärfe ist null. Das Teilchen wird, sofern keine Störung eintritt, für immer in diesem Zustand bleiben. Die "Lebensdauer" ist also unendlich gross. Die stationären Zustände sind demnach gekennzeichnet durch

$$\Delta E \rightarrow 0 \quad \text{und} \quad \Delta t \rightarrow \infty$$

und sind mit der Energie-Zeit-Unschärferelation in Einklang.

Lebensdauer und Energiebreite von instabilen Zuständen

Interessant wird die Energie-Zeit-Unschärferelation für Zustände, die sich zeitlich ändern. Besondere Bedeutung haben die radioaktiven Zerfälle instabiler Atomkerne und Elementarteilchen sowie die Zerfälle angeregter Atomniveaus. Die Behandlung dieser Vorgänge geht im Prinzip über den Rahmen der nichtrelativistischen Quantenmechanik hinaus und erfordert eine Quantentheorie des Strahlungsfeldes. Der radioaktive Zerfall ist dadurch gekennzeichnet, dass die Anzahl der noch nicht zerfallenen Kerne exponentiell abnimmt

$$N(t) = N_0 \exp(-t/\tau). \quad (4.36)$$

Die *mittlere Lebensdauer* τ ist die Zeit, in der die Zahl von N_0 auf $N_0/e = 0.37 N_0$ abgesunken ist. Ein zeitlich zerfallendes System hat automatisch eine Energieunschärfe, die man bei Elementarteilchen mit Γ bezeichnet. Es gilt die wichtige Gleichung

$$\Gamma \cdot \tau = \hbar. \quad (4.37)$$

Angeregte atomare Niveaus weisen ebenfalls diese Unschärfe auf, während der Grundzustand stabil und energetisch scharf ist. Eine Konsequenz der Gleichung (4.37) ist, dass die Spektrallinien der Atome alle eine endliche Breite haben.

4.9 Gleichzeitige Messbarkeit

Ort und Impuls werden durch nicht vertauschbare Operatoren repräsentiert und sind nicht gleichzeitig präzise messbar. Wie steht es nun mit Messgrößen, deren Operatoren vertauschbar sind? Ein grundlegendes Theorem der Quantenmechanik lautet:

Zwei physikalische Größen sind genau dann gleichzeitig messbar, wenn die zugehörigen Operatoren vertauschbar sind, und das wiederum ist gleichbedeutend damit, dass die beiden Operatoren einen vollständigen Satz gemeinsamer Eigenfunktionen haben.

Um dies Theorem zu beweisen, betrachten wir zuerst zwei Operatoren \hat{A} und \hat{B} , die einen vollständigen Satz gemeinsamer Eigenfunktionen ψ_n besitzen. Wir wollen zeigen, dass diese Operatoren dann notwendigerweise kommutieren. Es gelte also

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n, \quad \hat{B}\psi_n = b_n\psi_n \quad \text{für alle } n.$$

Eine beliebige Funktion $\psi(x)$ können wir nach dem vollständigen System entwickeln

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) .$$

Anwenden der Operatoren ergibt:

$$\begin{aligned} \hat{A}(\hat{B}\psi) &= \hat{A} \sum_n c_n \hat{B}\psi_n \\ &= \hat{A} \sum_n c_n b_n \psi_n = \sum_n c_n (b_n a_n) \psi_n \end{aligned}$$

und entsprechend

$$\hat{B}(\hat{A}\psi) = \sum_n c_n (a_n b_n) \psi_n .$$

Für eine beliebige Funktion $\psi(x)$ gilt demnach

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi = 0 \quad \Rightarrow \quad [\hat{A}, \hat{B}] = 0 ,$$

d.h. die Operatoren sind vertauschbar. Damit ist natürlich auch bewiesen, dass nicht vertauschbare Operatoren keinen vollständigen Satz gemeinsamer Eigenfunktionen besitzen¹.

Im zweiten Schritt muss die Umkehrung gezeigt werden, dass nämlich vertauschbare Operatoren einen vollständigen Satz *gemeinsamer* Eigenfunktionen besitzen. Seien die ψ_n die Eigenfunktionen des Operators \hat{A}

$$\hat{A}\psi_n = a_n \psi_n .$$

Zur Vereinfachung nehmen wir hier an, dass die Eigenwerte a_n alle verschieden sind (keine Entartung). Jetzt wird der Operator \hat{B} auf eine beliebige dieser Eigenfunktionen angewandt:

$$\phi_n = \hat{B}\psi_n .$$

Es ist nun leicht zu sehen, dass ϕ_n ebenfalls eine Eigenfunktion von \hat{A} ist:

$$\begin{aligned} \hat{A}\phi_n &= \hat{A}\hat{B}\psi_n = \hat{B}\hat{A}\psi_n \\ &= a_n \hat{B}\psi_n = a_n \phi_n . \end{aligned}$$

Hier ist die Vertauschbarkeit der Operatoren benutzt worden. Es gilt also in der Tat: $\hat{A}\phi_n = a_n \phi_n$. Da wir vorausgesetzt haben, dass alle Eigenwerte verschieden sind, darf sich ϕ_n nur durch einen konstanten Faktor von ψ_n unterscheiden: $\phi_n = b_n \psi_n$. Daraus sehen wir

$$\hat{B}\psi_n = b_n \psi_n$$

¹Die Betonung liegt hier auf dem Wort *vollständig*. Es kann durchaus vorkommen, dass gewisse Funktionen gemeinsame Eigenfunktionen nicht vertauschbarer Operatoren sind. Als Beispiel betrachten wir die Eigenfunktionen $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ des Wasserstoffatoms, siehe Kap. 7 . Für $l = 0$ und $m = 0$ sind sie sowohl Eigenfunktionen von \hat{L}_z als auch von \hat{L}_x und \hat{L}_y , obwohl die Komponenten des Drehimpulsoperators nicht untereinander vertauschbar sind. Allerdings sind die $\psi_{n,l,m}$ mit $l \neq 0$ nur noch Eigenfunktionen von \hat{L}_z .

für alle n , mit anderen Worten, alle Eigenfunktionen ψ_n von \hat{A} sind auch Eigenfunktionen von \hat{B} .

Im Fall der Entartung wird der Beweis komplizierter, es ist aber möglich, einen gemeinsamen Satz von Eigenfunktionen zu konstruieren (siehe etwa [?]). Das soll hier nicht vorgeführt werden.

Kapitel 5

Berechnung von Erwartungswerten

5.1 Potentialtopf

Der Grundzustand eines Teilchens im Potentialtopf hat die Wellenfunktion

$$\Psi_1(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \exp(-i\omega t).$$

Dies ist eine Eigenfunktion des Hamilton-Operators, die Energie hat den scharfen Wert

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2}$$

Die Lebensdauer τ ist unendlich. Der Erwartungswert der Energie stimmt mit dem Eigenwert überein, die Energieunschärfe ist $\Delta E_1 = 0$.

Wie steht es mit anderen Messgrößen? Die Funktion $\Psi(x, t)$ ist sicherlich keine Eigenfunktion des Orts- oder Impuls-Operators. Der Erwartungswert des Ortsoperators ist

$$\langle \hat{x} \rangle = \frac{2}{a} \int_0^a x \sin^2(\pi x/a) dx = a/2.$$

Der Mittelwert des Teilchenortes ist also $x = a/2$, genau die Mitte des Potentialtopfs. Der Erwartungswert von \hat{x}^2 ist

$$\langle \hat{x}^2 \rangle = \frac{2}{a} \int_0^a x^2 \sin^2(\pi x/a) dx = 0.283 a^2.$$

Es folgt

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = 0.18 a$$

Der Erwartungswert der x -Komponente des Impulses ist null

$$\langle \hat{p}_x \rangle = -i\hbar \frac{2}{a} \int_0^a \sin(\pi x/a) \frac{\partial \sin(\pi x/a)}{\partial x} dx = 0,$$

denn die Funktion $\sin(kx) = (\exp(ikx) - \exp(-ikx))/(2i)$ ist die Linearkombination von zwei Eigenfunktionen des Impulsoperators. Die Eigenwerte sind $\pm\hbar k$, der Mittelwert ist also null. Der Erwartungswert von \hat{p}_x^2 ist

$$\langle \hat{p}_x^2 \rangle = -\hbar^2 \frac{2}{a} \int_0^a \sin(\pi x/a) \frac{\partial^2 \sin(\pi x/a)}{\partial x^2} dx = \hbar^2 \frac{2\pi^2}{a^3} \int_0^a \sin^2(\pi x/a) dx = \frac{\hbar^2 \pi^2}{a^2}.$$

Wir erhalten $\Delta p_x = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle} = \hbar\pi/a$ und

$$\Delta p_x \Delta x = 0.57\hbar > \hbar/2 .$$

5.2 Der harmonische Oszillator

Auch in diesem Fall soll der Grundzustand ψ_0 näher analysiert werden. Die Funktion $\exp(-u^2/2)$ ist symmetrisch zu $u = \sqrt{m\omega/\hbar} \cdot x = 0$. Daher ist anschaulich klar, dass der Erwartungswert von \hat{x} null sein muss. Mathematisch folgt das aus der Beobachtung, dass $x|\psi(x)|^2$ eine ungerade Funktion von x ist:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\psi_0(x)|^2 dx = 0 .$$

Den Erwartungswert von \hat{x}^2 findet man durch partielle Integration

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 |\psi_0(x)|^2 dx \\ &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} u^2 \exp(-u^2) du \\ &= -\frac{\hbar}{2\sqrt{\pi}m\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} u \cdot \frac{d}{du} \exp(-u^2) du . \end{aligned}$$

Wegen

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-u^2) du = \sqrt{\pi}$$

folgt

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} . \quad (5.1)$$

Der Erwartungswert des Impulsoperators \hat{p}_x ist null, weil - anschaulich gesprochen - das Teilchen gleich häufig nach rechts wie nach links schwingt. Mathematisch:

$$\langle \hat{p}_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0^*(x) (-i\hbar) \frac{d}{dx} \psi_0(x) dx = 0 .$$

Wieder ist der Integrand eine ungerade Funktion von x . Der Erwartungswert von \hat{p}_x^2 wird

$$\langle \hat{p}_x^2 \rangle = - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0^*(x) \hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \psi_0(x) dx .$$

Das Ergebnis ist

$$\langle \hat{p}_x^2 \rangle = \frac{m\hbar\omega}{2} . \quad (5.2)$$

Das Produkt der Unschärfen von Ort und Impuls wird

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = \sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle} \cdot \sqrt{\langle \hat{p}_x^2 \rangle} = \frac{\hbar}{2} . \quad (5.3)$$

Im Grundzustand des harmonischen Oszillators hat das Produkt den minimal möglichen, mit der Unschärferelation verträglichen Wert. Für die angeregten Zustände ψ_n mit $n > 0$ ergeben sich grössere Unschärfen.

Physikalisch interessant sind die Erwartungswerte der kinetischen und potentiellen Energie:

$$\begin{aligned}\langle E_{kin} \rangle &= \frac{\langle \hat{p}_x^2 \rangle}{2m} = \frac{\hbar\omega}{4}, \\ \langle E_{pot} \rangle &= \langle V(x) \rangle = \frac{C \langle \hat{x}^2 \rangle}{2} = \frac{\hbar\omega}{4}.\end{aligned}\tag{5.4}$$

Wie beim klassischen Oszillator haben die kinetische und die potentielle Energie im zeitlichen Mittel den gleichen Wert. Diese Relation ist auch für die angeregten Zustände erfüllt.

Kapitel 6

Die Drehimpuls-Operatoren

6.1 Die Schrödinger-Gleichung im Zentralpotential

In diesem Kapitel wird die dreidimensionale Schrödinger-Gleichung betrachtet, wobei angenommen wird, dass ein Zentralpotential vorliegt: $V = V(r)$ hängt nur vom Betrag des Ortsvektors $|\mathbf{r}| = r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ und nicht von der Richtung im Raum ab. Der Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(r) \quad (6.1)$$

ist rotationsinvariant. Um dies nachzuweisen, betrachten wir eine Rotation um die z -Achse.

$$\begin{aligned} x' &= x \cos \phi + y \sin \phi & x &= x' \cos \phi - y' \sin \phi \\ y' &= -x \sin \phi + y \cos \phi & y &= x' \sin \phi + y' \cos \phi \\ z' &= z. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Es ist leicht zu sehen, dass die Länge des Ortsvektors in beiden Koordinatensystemen gleich ist (anschaulich ist das evident):

$$\begin{aligned} r'^2 &= (x \cos \phi + y \sin \phi)^2 + (-x \sin \phi + y \cos \phi)^2 + z^2 \\ &= x^2(\cos^2 \phi + \sin^2 \phi) + y^2(\cos^2 \phi + \sin^2 \phi) + z^2 = r^2. \end{aligned}$$

Das Potential $V(r) = V(r')$ ist offensichtlich invariant. Die Ableitung nach den neuen Koordinaten wird mit Hilfe der Kettenregel berechnet

$$\frac{\partial}{\partial x'} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x'} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x'} = \cos \phi \frac{\partial}{\partial x} + \sin \phi \frac{\partial}{\partial y}.$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} &= \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial x} + \sin \phi \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(-\sin \phi \frac{\partial}{\partial x} + \cos \phi \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Damit ist $\hat{H}' = \hat{H}$ bewiesen.

6.2 Der Drehimpuls-Operator

In der klassischen Physik definiert man den Bahndrehimpuls als Vektorprodukt des Orts- und Impulsvektors

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} . \quad (6.4)$$

Übertragen auf die Quantentheorie erhalten wir

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \hat{\mathbf{r}} \times \nabla . \quad (6.5)$$

Die drei Komponenten sind

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) . \end{aligned} \quad (6.6)$$

Für eine infinitesimale Drehung um den Winkel $\Delta\phi \ll 1$ soll die Änderung der Wellenfunktion berechnet werden. Wegen $\cos \Delta\phi \approx 1$, $\sin \Delta\phi \approx \Delta\phi$ ergibt sich durch Taylor-Entwicklung

$$\begin{aligned} \psi(x', y', z') &\approx \psi(x + y \Delta\phi, y - x \Delta\phi, z) \\ &\approx \psi(x, y, z) - \left(x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \cdot \Delta\phi . \end{aligned} \quad (6.7)$$

Man kann die Transformation der Wellenfunktion mit Hilfe des Drehimpuls-Operators auch in folgender Form schreiben

$$\psi(x', y', z') = \psi(x, y, z) - \frac{i \Delta\phi}{\hbar} \hat{L}_z \psi(x, y, z) . \quad (6.8)$$

Man sagt, dass \hat{L}_z der erzeugende Operator für eine infinitesimale Rotation um die z -Achse ist. Analog erzeugen \hat{L}_x und \hat{L}_y infinitesimale Rotationen um die x - bzw. y -Achse.

6.3 Drehimpuls-Vertauschungsregeln

6.3.1 Vertauschbarkeit mit \hat{H}

Bei einem Zentralpotential ist der Hamilton-Operator rotationsinvariant, man sollte daher vermuten, dass \hat{H} mit $\hat{\mathbf{L}}$ kommutiert. Dies ist in der Tat der Fall, es gilt

$$[\hat{H}, \hat{L}_x] = [\hat{H}, \hat{L}_y] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 . \quad (6.9)$$

Wir beweisen diese Relation für die z -Komponente und betrachten zuerst den $V(r)$ -Term.

$$\hat{L}_z V(r)\psi - V(r)\hat{L}_z \psi = -i\hbar \left[x \frac{\partial V}{\partial y} - y \frac{\partial V}{\partial x} \right] \psi$$

Wegen

$$\frac{\partial V}{\partial y} = \frac{\partial V}{\partial r} \frac{y}{r}, \quad \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\partial V}{\partial r} \frac{x}{r}$$

ist die eckige Klammer null. Für den kinetischen Energie-Term folgt

$$\begin{aligned} & \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi - \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \right] = 0. \end{aligned}$$

Da \hat{H} und \hat{L}_z kommutieren, kann man gemeinsame Eigenfunktionen finden.

Aus Symmetriegründen vertauschen auch \hat{L}_x und \hat{L}_y mit \hat{H} . Man könnte auf die Idee kommen, dass es gemeinsame Eigenfunktionen für \hat{H} und alle Komponenten des Drehimpuls-Operators gibt. Dies ist jedoch nicht der Fall, da diese Komponenten nicht miteinander kommutieren.

6.3.2 Nichtvertauschbarkeit der Drehimpulskomponenten

Räumliche Drehungen um orthogonale Achsen sind nicht kommutativ, wie man sich leicht an einem Pappkarton klarmachen kann. Diese Eigenschaft tritt auch in der Quantentheorie auf. Es gelten die Vertauschungsregeln

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y. \quad (6.10)$$

Ich beweise die erste Regel:

$$\begin{aligned} & [\hat{L}_x, \hat{L}_y] \psi(x, y, z) \\ &= -\hbar^2 \left[\left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) - \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \right] \psi(x, y, z) \\ &= i\hbar(-i\hbar) \left(y \frac{\partial \psi}{\partial x} - x \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) = i\hbar \hat{L}_z \psi. \end{aligned}$$

Es sind aber alle Komponenten mit dem Quadrat des vektoriiellen Drehimpuls-Operators $\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ vertauschbar, wie man aus folgender Rechnung erkennt:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x \hat{L}_y \hat{L}_y &= \hat{L}_y \hat{L}_x \hat{L}_y + i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y = \hat{L}_y \hat{L}_y \hat{L}_x + i\hbar(\hat{L}_z \hat{L}_y + \hat{L}_y \hat{L}_z) \\ \hat{L}_x \hat{L}_z \hat{L}_z &= \hat{L}_z \hat{L}_x \hat{L}_z - i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z = \hat{L}_z \hat{L}_z \hat{L}_x - i\hbar(\hat{L}_y \hat{L}_z + \hat{L}_z \hat{L}_y). \end{aligned} \quad (6.11)$$

Die Konsequenz ist, dass es gemeinsame Eigenfunktionen von $\hat{\mathbf{L}}^2$ und einer Komponente gibt. Traditionell wählt man dafür die z -Komponente. Diese Funktionen sind dann keine Eigenfunktionen von \hat{L}_x und \hat{L}_y .

6.4 Der Drehimpuls in Kugelkoordinaten

Die Kugelkoordinaten (r, θ, ϕ) sind mit den kartesischen Koordinaten (x, y, z) durch folgende Beziehungen verknüpft:

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \phi \\y &= r \sin \theta \sin \phi \\z &= r \cos \theta.\end{aligned}\tag{6.12}$$

Für die Differentiale ergibt sich

$$\begin{aligned}dx &= \sin \theta \cos \phi dr + r \cos \theta \cos \phi d\theta - r \sin \theta \sin \phi d\phi \\dy &= \sin \theta \sin \phi dr + r \cos \theta \sin \phi d\theta + r \sin \theta \cos \phi d\phi \\dz &= \cos \theta dr - r \sin \theta d\theta.\end{aligned}\tag{6.13}$$

Man kann daraus die Differentiale der Kugelkoordinaten berechnen:

$$\begin{aligned}dr &= \sin \theta \cos \phi dx + \sin \theta \sin \phi dy + \cos \theta dz \\d\theta &= \frac{1}{r} (\cos \theta \cos \phi dx + \cos \theta \sin \phi dy - \sin \theta dz) \\d\phi &= \frac{1}{r \sin \theta} (-\sin \phi dx + \cos \phi dy).\end{aligned}\tag{6.14}$$

Die partiellen Ableitungen werden wie folgt umgerechnet:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x}.$$

Das Ergebnis ist

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x} &= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial z} &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}.\end{aligned}\tag{6.15}$$

Mit den Formeln (6.15) kann man die Drehimpuls-Operatoren in Kugelkoordinaten umrechnen. Das wird für \widehat{L}_z vorgeführt. Schreiben wir diesen Operator in der Form

$$\widehat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \left(c_r \frac{\partial}{\partial r} + c_\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + c_\phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right),$$

so ergibt sich für die Koeffizienten

$$\begin{aligned}c_r &= r \sin \theta \cos \phi \sin \theta \sin \phi - r \sin \theta \sin \phi \sin \theta \cos \phi = 0 \\c_\theta &= r \sin \theta \cos \phi \cos \theta \sin \phi / r - r \sin \theta \sin \phi \cos \theta \cos \phi / r = 0 \\c_\phi &= r \sin \theta \cos \phi \cos \phi / (r \sin \theta) - r \sin \theta \sin \phi (-\sin \phi / (r \sin \theta)) = \cos^2 \phi + \sin^2 \phi = 1.\end{aligned}$$

Die x - und y -Komponenten berechnet man entsprechend Das Resultat ist

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= -i\hbar \left(-\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cos\phi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\phi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} .\end{aligned}\tag{6.16}$$

Der Operator \hat{L}_z hat eine besonders einfache Form, was damit zusammenhängt, dass bei den Kugelkoordinaten die z -Achse eine Sonderrolle einnimmt: Der Polarwinkel θ wird zwischen dem Ortsvektor \mathbf{r} und der z -Achse gemessen, und bei einer Rotation um die z -Achse ändert sich nur der Azimutalwinkel ϕ . Bemerkenswert ist die Tatsache, dass bei den Drehimpuls-Operatoren nur die Winkel-Ableitungen vorkommen und nicht die radiale Ableitung. Es gibt dafür einen einfachen Grund: Der Drehimpuls-Operator erzeugt räumliche Drehungen, aber keine Radiusänderungen.

6.5 Algebraische Behandlung des Drehimpulses

In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten Eigenschaften von Drehimpulsen in der Quantenmechanik allein aus den Vertauschungsregeln (6.10) hergeleitet werden. Wir werden dabei entdecken, dass es neben dem Bahndrehimpuls noch eine andere Kategorie von Drehimpuls gibt, den Eigendrehimpuls oder *Spin*. Die in diesem Kapitel benutzte algebraische Methode wird in der Kern- und Elementarteilchenphysik verallgemeinert, um den Isospin und das Quark-Modell zu beschreiben.

Betrachtet werden nun drei Operatoren $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$, die den Vertauschungsregeln

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y\tag{6.17}$$

gehörchen, von denen wir aber nicht voraussetzen, dass sie die spezielle Form (6.7) haben. Dann kann man leicht nachweisen (s. Gl. (6.11)), dass alle drei Komponenten mit $\hat{\mathbf{L}}^2$ kommutieren:

$$[\hat{L}_x, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0, \quad [\hat{L}_y, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0, \quad [\hat{L}_z, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0.\tag{6.18}$$

Es ist daher möglich, gemeinsame Eigenzustände der Operatoren $\hat{\mathbf{L}}^2$ und \hat{L}_z zu finden. Diese Eigenzustände bezeichnen wir mit Dirac-Ket-Vektoren $|l, m\rangle$, wobei l und m die Quantenzahlen angeben:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 |l, m\rangle = l(l+1)\hbar^2 |l, m\rangle, \quad \hat{L}_z |l, m\rangle = m\hbar |l, m\rangle.\tag{6.19}$$

Diese Eigenzustände sind Eigenfunktionen (die Kugelfunktionen) im Fall des Bahndrehimpulses und Eigenvektoren im Fall des Spins (s. Kap. 8). Im Augenblick wird über die Quantenzahlen l, m keine Voraussetzung gemacht, es können beliebige reelle Zahlen sein, wobei allerdings $l \geq 0$ sein muss, da die Eigenwerte von $\hat{\mathbf{L}}^2$ nicht negativ sein können.

Es werden nun zwei *Leiter-Operatoren* definiert: der *Aufsteige-Operator* ist

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y,\tag{6.20}$$

der *Absteige-Operator*

$$\widehat{L}_- = \widehat{L}_x - i\widehat{L}_y . \quad (6.21)$$

Das Produkt dieser Operatoren ist

$$\begin{aligned} \widehat{L}_+\widehat{L}_- &= \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 - i[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = \widehat{\mathbf{L}}^2 - \widehat{L}_z^2 + \hbar\widehat{L}_z \\ \widehat{L}_-\widehat{L}_+ &= \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 + i[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = \widehat{\mathbf{L}}^2 - \widehat{L}_z^2 - \hbar\widehat{L}_z . \end{aligned} \quad (6.22)$$

Der Operator \widehat{L}_+ genügt folgenden Vertauschungsregeln

$$[\widehat{L}_z, \widehat{L}_+] = +\hbar\widehat{L}_+, \quad [\widehat{\mathbf{L}}^2, \widehat{L}_+] = 0 . \quad (6.23)$$

Die Gleichungen (6.23) haben eine wichtige Konsequenz: wenden wir \widehat{L}_+ auf eine Eigenfunktion $|l, m\rangle$ an, so kommt entweder null heraus, oder wir erhalten eine Eigenfunktion zu den Eigenwerten $l, (m+1)$.

$$\begin{aligned} \widehat{\mathbf{L}}^2(\widehat{L}_+|l, m\rangle) &= \widehat{L}_+\widehat{\mathbf{L}}^2|l, m\rangle = l(l+1)\hbar^2(\widehat{L}_+|l, m\rangle) \\ \widehat{L}_z(\widehat{L}_+|l, m\rangle) &= \widehat{L}_+\widehat{L}_z|l, m\rangle + \hbar\widehat{L}_+|l, m\rangle = (m+1)\hbar(\widehat{L}_+|l, m\rangle) . \end{aligned}$$

Wenn $\widehat{L}_+|l, m\rangle \neq 0$ ist, folgt daher

$$\widehat{L}_+|l, m\rangle = C_+(l, m)|l, m+1\rangle . \quad (6.24)$$

Diese Gleichung rechtfertigt den Namen Aufsteigeoperator. Die Schrittweite ist $\Delta m = 1$. Entsprechend zeigt man, dass

$$\widehat{L}_-|l, m\rangle = C_-(l, m)|l, m-1\rangle \quad (6.25)$$

gilt, sofern $\widehat{L}_-|l, m\rangle \neq 0$ ist.

Wie gross bzw. wie klein kann m werden? Wir behaupten, dass $m_{max} = +l$ und $m_{min} = -l$ ist. Zuerst wird gezeigt, dass $m^2 \leq l(l+1)$ sein muss. Dazu berechnet man den Erwartungswert von $\widehat{\mathbf{L}}^2$ auf zwei Weisen:

$$\begin{aligned} \langle l, m|\widehat{\mathbf{L}}^2|l, m\rangle &= l(l+1)\hbar^2 \\ &= \langle l, m|\widehat{L}_x^2|l, m\rangle + \langle l, m|\widehat{L}_y^2|l, m\rangle + \langle l, m|\widehat{L}_z^2|l, m\rangle \\ &\geq m^2\hbar^2 . \end{aligned}$$

Die Ungleichung folgt, weil die Erwartungswerte $\langle \widehat{L}_x^2 \rangle \geq 0$ und $\langle \widehat{L}_y^2 \rangle \geq 0$ sind. Es gibt daher ein maximales m :

$$m = m_{max} \quad \Rightarrow \quad \widehat{L}_+|l, m_{max}\rangle = 0 .$$

Wendet man den Aufsteigeoperator auf $|l, m_{max}\rangle$ an, so kommt null heraus, da andernfalls ein Zustand mit $m > m_{max}$ existieren würde. Um zu zeigen, dass $m_{max} = l$ ist, berechnen wir den Erwartungswert von $\widehat{L}_-\widehat{L}_+$ im Zustand $|l, m_{max}\rangle$:

$$\begin{aligned} \langle l, m_{max}|\widehat{L}_-\widehat{L}_+|l, m_{max}\rangle &= 0 \\ &= \langle l, m_{max}|\widehat{\mathbf{L}}^2 - \widehat{L}_z^2 - \hbar\widehat{L}_z|l, m_{max}\rangle \\ &= [l(l+1) - m_{max}(m_{max}+1)]\hbar^2 \\ &\Rightarrow m_{max} = l . \end{aligned} \quad (6.26)$$

Entsprechend kann bewiesen werden, dass für das minimale m gilt

$$m_{min} = -l .$$

Die Quantenzahl m nimmt folgende Werte an:

$$m = -l, -l + 1, \dots + l . \quad (6.27)$$

Dies sind $2l + 1$ Werte, d.h. $2l + 1$ ist eine positive ganze Zahl. Es gibt zwei Möglichkeiten:

a) l ist ganzzahlig, $l = 0, 1, 2, \dots$

b) l ist halbzahlig, $l = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$

Die ganzzahligen l -Werte gehören zum Bahndrehimpuls (oder auch zum Spin, z.B. bei Photonen), die halbzahligen ausschliesslich zum Spin.

6.5.1 Berechnung der Faktoren $C_{\pm}(l, m)$

Die Anwendung eines Aufsteige-Operators auf einen Zustand $|l, m\rangle$ erhöht die Quantenzahl m um 1.

$$\widehat{L}_+ |l, m\rangle = C_+(l, m) |l, m + 1\rangle . \quad (6.28)$$

Um die Koeffizienten zu bestimmen, berechne ich die Norm von $\phi = \widehat{L}_+ |l, m\rangle$ auf zwei Weisen, wobei berücksichtigt wird, dass $\widehat{L}_+^\dagger = \widehat{L}_-$ ist.

$$\begin{aligned} \langle \phi | \phi \rangle &= |C_+(l, m)|^2 \langle l, m | l, m \rangle = |C_+(l, m)|^2 \\ &= \langle l, m | \widehat{L}_- \widehat{L}_+ | l, m \rangle = [l(l + 1) - m(m + 1)] \hbar^2 . \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$C_+(l, m) = \hbar \sqrt{l(l + 1) - m(m + 1)} . \quad (6.29)$$

Für den Absteige-Operator gilt analog

$$\widehat{L}_- |l, m\rangle = C_-(l, m) |l, m - 1\rangle , \quad C_-(l, m) = \hbar \sqrt{l(l + 1) - m(m - 1)} . \quad (6.30)$$

Man erkennt, dass $C_+(l, m_{max}) = 0$ und $C_-(l, m_{min}) = 0$ gilt, so dass in der Tat $+l$ der maximale m -Wert ist und $-l$ der minimale.

Kapitel 7

Das Wasserstoff-Atom

7.1 Die Schrödinger-Gleichung für das H-Atom

Die Schrödinger-Gleichung für das H-Atom lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi + V(r)\psi = E\psi \quad \text{mit} \quad V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (7.1)$$

Die Elektronenmasse wird hier mit m_e bezeichnet, um eine Verwechslung mit der magnetischen Quantenzahl m zu vermeiden. Das Proton wird als raumfest angesehen¹. Wegen der sphärischen Symmetrie des Hamilton-Operators muss der Laplace-Operator in Kugelkoordinaten ausgedrückt werden:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}. \quad (7.2)$$

Für die Wellenfunktion machen wir den Lösungsansatz

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi) \quad (7.3)$$

und setzen dies in Gl. (7.1) ein:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{Y}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{R}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial Y}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{R}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] + V(r)R \cdot Y = E R \cdot Y.$$

Dividiert man die Gleichung durch $-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$ so folgt

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} (V(r) - E) = -\frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{Y \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \quad (7.4)$$

Die linke Seite der Gleichung hängt nur von r ab, die rechte nur von θ und ϕ . Daher müssen beide Seiten gleich einer reellen Konstanten sein, die wir als $l(l+1)$ schreiben².

¹Wenn man sehr genau rechnen will, ersetzt man m_e durch die reduzierte Masse des Elektron-Proton-Systems $m_{red} = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$, die sich von m_e um 0.05% unterscheidet.

²Jede reelle Zahl lässt sich so schreiben, wenn wir zulassen, dass l eine komplexe Zahl ist. Hier benutzen wir aber schon unsere Kenntnisse über den Bahndrehimpuls und werden zeigen, dass l nur die Werte 0, 1, 2, ... annehmen kann.

7.1.1 Die Winkelgleichungen

Die Differentialgleichung für die Winkelfunktion $Y(\theta, \phi)$ lautet

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + l(l+1) \sin^2 \theta Y = 0 .$$

Jetzt wird ein weiterer Separationsansatz gemacht:

$$Y(\theta, \phi) = f(\theta) \cdot g(\phi) .$$

Nach Einsetzen und Division durch $f \cdot g$ ergibt sich

$$\frac{1}{f} \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{df}{d\theta} \right) + l(l+1) \sin^2 \theta = -\frac{1}{g} \frac{d^2 g}{d\phi^2} = m^2 . \quad (7.5)$$

Hier ist wieder benutzt worden, dass die linke und rechte Seite der Gleichung von verschiedenen Variablen abhängen und daher beide konstant sein müssen. Die Konstante wird m^2 genannt. Die sich ergebende Differentialgleichung für $g(\phi)$ ist einfach, sie hat die Lösung

$$g(\phi) = \exp(im\phi) . \quad (7.6)$$

Nun wird üblicherweise die naheliegende Annahme gemacht, dass $g(\phi + 2\pi) = g(\phi)$ gilt. Dann muss $\exp(i2\pi m) = 1$ sein, d.h. m ist notwendigerweise eine ganze Zahl:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Anmerkung: Diese Annahme ist an sich nicht gerechtfertigt, denn man muss nur fordern, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte bei Rotation um 2π invariant bleibt. Der Absolutbetrag von $\exp(im\phi)$ ist gleich 1 für beliebige reelle Zahlen m . Aus dem vorigen Kapitel wissen wir aber, dass m nur ganz- oder halbzahlig sein darf. Ausserdem zeigt eine Analyse der Differentialgleichung für $f(\theta)$, dass diese nur für ganzzahlige l -Werte ($l \geq 0$) lösbar ist. Daher bleiben in der Tat nur ganzzahlige Werte für m .

Die Gleichung für $f(\theta)$ lautet

$$\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{df}{d\theta} \right) + [l(l+1) \sin^2 \theta - m^2] f(\theta) = 0 . \quad (7.7)$$

Diese Differentialgleichung ist analytisch lösbar, der mathematische Aufwand ist allerdings beträchtlich. Ich gebe die Lösungen hier nur an, es sind die Legendre-Funktionen $P_{l,m}$. Für $l = 0, 1, 2$ lauten sie

$$\begin{aligned} P_{0,0} &= 1 \\ P_{1,1} &= \sin \theta, \quad P_{1,0} = \cos \theta \\ P_{2,2} &= 3 \sin^2 \theta, \quad P_{2,1} = 3 \sin \theta \cos \theta, \quad P_{2,0} = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \end{aligned} \quad (7.8)$$

Die Kugelfunktionen ergeben sich als Produkt der Legendre-Funktionen und der $g(\phi)$ -Funktionen. Sie sind normiert und paarweise orthogonal

$$\int_0^{2\pi} \left[\int_0^\pi Y_{l,m}^*(\theta, \phi) Y_{l',m'}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta \right] d\phi = \delta_{l'l'} \delta_{m m'} . \quad (7.9)$$

Sie haben die Gestalt

$$\begin{aligned}
 Y_{0,0} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\
 Y_{1,\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \exp(\pm i\phi), \quad Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\
 Y_{2,\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta \exp(\pm 2i\phi), \quad Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \exp(\pm i\phi) \\
 Y_{2,0} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)
 \end{aligned} \tag{7.10}$$

7.1.2 Die Radialgleichung

Die Differentialgleichung für die Radialfunktion $R(r)$ lautet

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} [V(r) - E] R - l(l+1)R = 0. \tag{7.11}$$

Wir führen eine Hilfsfunktion $u(r) = rR(r)$ ein. Es gilt dann

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) = r \frac{d^2 u}{dr^2},$$

und daher wird die Differentialgleichung für $u(r)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right] u = E u. \tag{7.12}$$

Dies entspricht der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung mit einem effektiven Potential

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2}. \tag{7.13}$$

Der zweite Term ist eine Rotationsenergie und wird, etwas unpräzise, ‘‘Zentrifugalterm’’ genannt. Im H-Atom gilt

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

und die Gleichung (7.12) wird

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right] u = E u. \tag{7.14}$$

Das effektive Potential für $l = 1$ wird in Abb. 10.1 mit dem Coulomb-Potential verglichen. Für grosse Abstände gilt: $V_{eff}(r) \rightarrow 0$. Gebundene Zustände sind gekennzeichnet durch eine Energie $E < V(\infty) = 0$, ungebundene (freie) Zustände haben $E > 0$. Das ist ähnlich wie im Sonnensystem: die Planeten sind an die Sonne gebunden und durchlaufen Ellipsenbahnen, ein Meteor, der mit hoher Geschwindigkeit aus dem Weltall kommt, ist nicht gebunden. Er durchläuft eine Hyperbelbahn im Gravitationsfeld der Sonne und entweicht wieder in das Weltall.

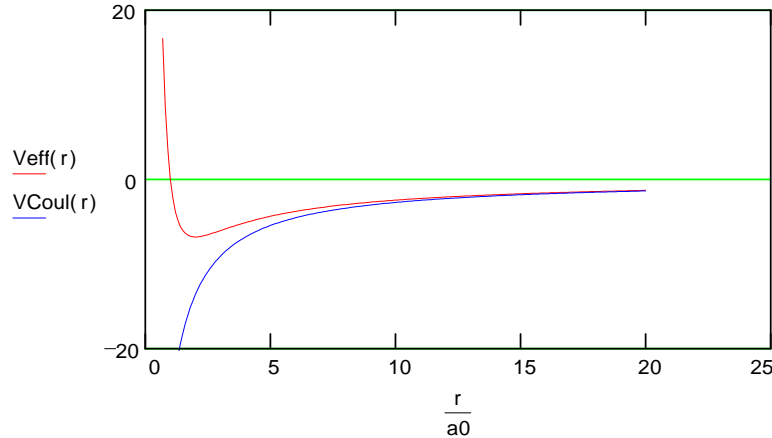


Abbildung 7.1: Das Coulomb-Potential und das effektive Potential für $l = 1$.

Wir sind an gebundenen Zuständen interessiert und setzen also $E < 0$ voraus. Zur Vereinfachung der Gl. (7.14) ist es zweckmässig, folgende Grössen einzuführen

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_e|E|}}{\hbar}, \quad \rho = \kappa r, \quad \rho_0 = \frac{m_e e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \kappa}. \quad (7.15)$$

Damit wird aus der Radialgleichung

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} - \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u = 0. \quad (7.16)$$

Um die Lösungen zu finden, betrachten wir zunächst die Grenzfälle sehr grosser und sehr kleiner Abstände. Im Limes $\rho \rightarrow \infty$ wird aus (7.16)

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = u \quad \Rightarrow \quad u \propto \exp(\pm \rho).$$

Wegen der Bedingung $u(\infty) = 0$ ist die asymptotische Lösung

$$u(\rho) = \exp(-\rho) \quad \text{für} \quad \rho \gg 1.$$

Im Limes $\rho \rightarrow 0$ dominiert der Term $\frac{l(l+1)}{\rho^2}$ (wir setzen hier $l > 0$ voraus), die Gleichung ist dann

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = \frac{l(l+1)}{\rho^2} u \quad \Rightarrow \quad u \propto \rho^{l+1}.$$

Die beiden asymptotischen Formen werden jetzt kombiniert in dem folgenden Lösungsansatz der kompletten Differentialgleichung (7.16)

$$u(\rho) = \rho^{l+1} \exp(-\rho) v(\rho) \quad \text{mit} \quad v(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j. \quad (7.17)$$

Jede Lösung der Gl. (7.16) lässt sich als Potenzreihe darstellen, daher bedeutet die Form (7.17) keine Einschränkung der Allgemeinheit. Der Vorteil der Abspaltung der Faktoren ρ^{l+1} und $\exp(-\rho)$ liegt darin, dass dadurch die Bedingungen für die Koeffizienten c_j der Potenzreihe einfacher werden. Durch Einsetzen in Gl. (7.16) bekommt man eine Differentialgleichung für die Potenzreihe $v(\rho)$:

$$\rho \frac{d^2 v}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dv}{d\rho} + [\rho_0 - 2(l+1)] v = 0 .$$

Einsetzen der Reihe liefert die folgende Rekursionsformel für die Koeffizienten

$$c_{j+1} = \frac{2(j+l+1) - \rho_0}{(j+1)(j+2l+2)} c_j . \quad (7.18)$$

Ähnlich wie beim harmonischen Oszillator wollen wir nun zeigen, dass die Potenzreihe abbrechen muss, damit die Wellenfunktion nicht divergiert für $\rho \rightarrow \infty$. Für grosse j -Werte ist das Verhältnis aufeinanderfolgender Koeffizienten

$$\frac{c_{j+1}}{c_j} \approx \frac{2j}{j^2} \approx \frac{2}{j+1} .$$

Das Koeffizientenverhältnis $\frac{2}{j+1}$ tritt auch bei der Potenzreihenentwicklung der Funktion $\exp(2\rho)$ auf. Wenn also die Reihe nicht abbricht, verhält sich die Funktion $u(\rho)$ asymptotisch wie $\exp(-\rho) \cdot \exp(2\rho) = \exp(\rho)$ und divergiert für $\rho \rightarrow \infty$.

Um dies zu vermeiden, müssen wir fordern, dass die Reihe bei einem maximalen $j = j_{max}$ aufhört, d.h. dass $c_j = 0$ ist für $j > j_{max}$. Es wird jetzt die wichtige *Hauptquantenzahl* n eingeführt durch die Gleichung

$$n = j_{max} + l + 1 . \quad (7.19)$$

Aus $c_{(j_{max}+1)} = 0$ folgt dann

$$\rho_0 = 2n .$$

Dies ist eine Bestimmungsgleichung für die Energie. Benutzen wir Gl. (7.15) und den Bohr-Radius

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} ,$$

so wird

$$\kappa = \frac{1}{n a_0} ,$$

und die Energie ergibt sich zu

$$E = E_n = -\frac{\hbar^2}{2 m_e a_0^2 n^2} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \cdot \frac{1}{n^2} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots . \quad (7.20)$$

Wir haben das fundamentale Resultat, dass die Schrödinger-Gleichung genau die Energieniveaus des Bohr'schen Atommodells wiedergibt.

Eine Besonderheit der nichtrelativistischen Quantenmechanik ist, dass die Energieniveaus des H-Atoms nur von der Hauptquantenzahl n abhängen und nicht von l und m .

Für festes n kann l die Werte $l = 0, 1, (n - 1)$ annehmen (dies erkennt man leicht aus Gl. (7.19)) und m die Werte $-l \leq m \leq +l$. Daher gibt es

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (7.21)$$

verschiedene Eigenfunktionen zum gleichen Energiewert E_n . Bei Berücksichtigung der zwei Spineinstellungen des Elektrons sind es $2n^2$. Die Tatsache, dass mehrere Eigenzustände die gleiche Energie haben, nennt man - reichlich unpassend - *Entartung*. Bei Berücksichtigung relativistischer Korrekturen sowie interner und externer Magnetfelder wird die Entartung weitgehend aufgehoben, die Energieniveaus hängen dann auch von den anderen Quantenzahlen ab. In "wasserstoffähnlichen" Atomen wie Lithium und Natrium hängen die Energiewerte stark von der Bahndrehimpuls-Quantenzahl l ab.

7.2 Die Wellenfunktionen des H-Atoms

Aus der Rekursionsformel (7.18) und Gl. (7.19) wird klar, dass die Radialfunktionen von der Hauptquantenzahl n und der Bahndrehimpuls-Quantenzahl l abhängen, während m nicht eingeht. Die Funktion $R_{nl}(r)$ ist das Produkt der Exponentialfunktion $\exp(-r/(n a_0))$ mit einem Polynom des Grades $n - 1$ in der Variablen $r/(n a_0)$, dessen Koeffizienten mit der Rekursionsformel (7.18) berechnet werden. Die Radialfunktionen sind - ebenso wie die Kugelfunktionen - auf 1 normiert und für gleiches l aber verschiedenes n orthogonal:

$$\int_0^\infty R_{nl}(r) R_{n'l}(r) r^2 dr = \delta_{nn'} . \quad (7.22)$$

Sie haben die Gestalt

$$\begin{aligned} R_{10} &= \frac{2}{a_0^{3/2}} \exp(-r/a_0) \\ R_{20} &= \frac{1}{\sqrt{2} a_0^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a_0} \right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \\ R_{21} &= \frac{1}{\sqrt{6} a_0^{3/2}} \frac{r}{2a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \\ R_{30} &= \frac{2}{\sqrt{27} a_0^{3/2}} \left(1 - 2 \frac{r}{3a_0} + \frac{2}{3} \left(\frac{r}{3a_0} \right)^2 \right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right) \\ R_{31} &= \frac{8}{9\sqrt{6} a_0^{3/2}} \left(\frac{r}{3a_0} - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{3a_0} \right)^2 \right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right) \\ R_{32} &= \frac{4}{9\sqrt{30} a_0^{3/2}} \left(\frac{r}{3a_0} \right)^2 \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right) . \end{aligned} \quad (7.23)$$

Die Gesamtwellenfunktionen

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (7.24)$$

bilden ein vollständiges System von normierten und paarweise orthogonalen Eigenfunktionen des Hamiltons-Operators \hat{H} des Wasserstoffatoms.

$$\begin{aligned} \langle \psi_{nlm} | \psi_{n'l'm'} \rangle &= \int_0^\infty R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r^2 dr \int_0^{2\pi} \left[\int_0^\pi Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta \right] d\phi \\ &= \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} . \end{aligned} \quad (7.25)$$

Die Vollständigkeit bedeutet, dass man jede Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung des H-Atoms als Superposition der Eigenfunktionen darstellen kann. Wenn $\Psi(r, \theta, \phi, t)$ eine Lösung der Differentialgleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (7.26)$$

ist, gibt es eindeutig bestimmte komplexe Koeffizienten c_{nlm} , so dass folgende Darstellung gilt:

$$\Psi(r, \theta, \phi, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^{+l} c_{nlm} \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \exp(-i\omega_n t) . \quad (7.27)$$

Dabei gilt für die Eigenfunktionen

$$\hat{H} \psi_{nlm} = E_n \psi_{nlm} \quad \text{und} \quad \omega_n = E_n / \hbar . \quad (7.28)$$

Die Koeffizienten werden mit Hilfe der Skalarprodukte berechnet:

$$c_{nlm} = \langle \psi_{nlm} | \Psi \rangle , \quad (7.29)$$

wobei die Funktion Ψ zum Zeitpunkt $t = 0$ einzusetzen ist, so dass alle Faktoren $\exp(-i\omega_n t) = 1$ sind. Gleichung (7.29) folgt aus der Orthogonalität der Eigenfunktionen.

Abbildung 7.2: Die ersten drei Energieniveaus E_n (in eV) und die Radialfunktionen $R_{n0}(r)$ des Elektrons im H-Atom. Eingezeichnet ist auch die potentielle Energie $V(r) = -e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$.

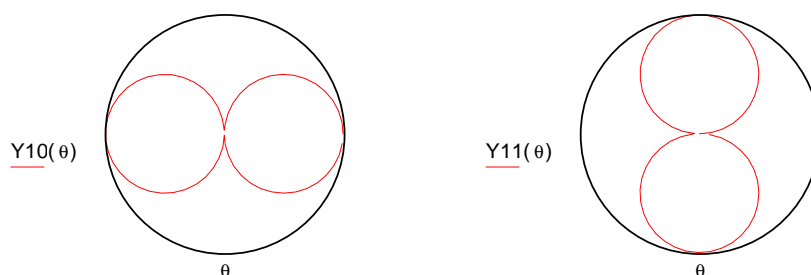


Abbildung 7.3: Polardiagramm der Kugelfunktionen $Y_{10}(\theta, \phi = 0)$ und $Y_{11}(\theta, \phi = 0)$. Die z -Achse verläuft vertikal.

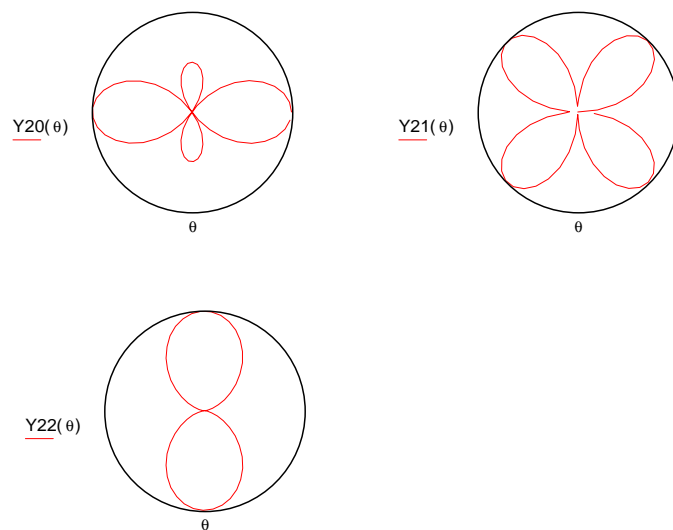


Abbildung 7.4: Polardiagramm der Kugelfunktionen $Y_{20}(\theta, 0)$, $Y_{21}(\theta, 0)$ und $Y_{22}(\theta, 0)$.

Kapitel 8

Spin, magnetische Momente, Gesamtdrehimpuls

8.1 Spin

Die Erde hat zwei Arten von Drehimpuls: Den Bahndrehimpuls infolge der Bewegung um die Sonne und den Eigendrehimpuls, der mit der Rotation um die Achse verbunden ist. Elektronen, Protonen und Neutronen besitzen ebenfalls einen Eigendrehimpuls, den man *Spin* nennt und der im Unterschied zum Bahndrehimpuls durch eine halbzahlige Quantenzahl $s = 1/2$ beschrieben wird. Man darf sich allerdings das Elektron nicht als rotierende Kugel vorstellen, denn das führt auf ernsthafte Widersprüche. Nach heutigem Wissen ist das Elektron ein praktisch punktförmiges Teilchen, die Messungen am Elektron-Positron-Speicherring PETRA ergeben eine obere Grenze für den Radius von 10^{-18} m. Um einen Drehimpuls der Grösse $\hbar/2$ aufzubringen, müsste eine Kugel mit $R = 10^{-18}$ m so schnell rotieren, dass am Äquator die Lichtgeschwindigkeit um ein Vielfaches überschritten würde. Trotz der Schwierigkeiten mit der Veranschaulichung besteht kein Zweifel daran, dass es sich beim Spin um einen Drehimpuls im Sinn der Mechanik handelt. Der experimentelle Beweis wurde durch ein von Einstein vorgeschlagenes und von de Haas ausgeführtes Experiment erbracht. Ein an einem dünnen Torsionsfaden hängender magnetisierter Eisenstab konnte durch Ummagnetisieren in Rotation versetzt werden.

Für den Spin-Operator kann man die Vertauschungsregeln des Drehimpulses nicht beweisen, vielmehr werden die Regeln postuliert

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z, \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y. \quad (8.1)$$

Diese Regeln sind hinreichend um zu beweisen, dass jede Komponente mit dem Quadrat des Spin-Operators vertauscht

$$[\hat{S}_x, \hat{\mathbf{S}}^2] = [\hat{S}_y, \hat{\mathbf{S}}^2] = [\hat{S}_z, \hat{\mathbf{S}}^2] = 0. \quad (8.2)$$

Die gemeinsamen Eigenzustände von $\hat{\mathbf{S}}^2$ und \hat{S}_z bezeichnen wir mit $|s, m_s\rangle$.

$$\hat{\mathbf{S}}^2|s, m_s\rangle = s(s+1)\hbar^2|s, m_s\rangle, \quad \hat{S}_z|s, m_s\rangle = m_s\hbar|s, m_s\rangle. \quad (8.3)$$

Im Folgenden beschränke ich mich auf die Spinquantenzahl $s = 1/2$, da die elementaren Bausteine der Materie, Elektronen, Protonen, Neutronen und Quarks alle den Spin $1/2$ haben. Für diesen Spezialfall schreiben wir die Eigenzustände auch in der Form von Spaltenvektoren

$$\begin{aligned}\chi_+ &\equiv |1/2, 1/2\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \uparrow \\ \chi_- &\equiv |1/2, -1/2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \downarrow .\end{aligned}\quad (8.4)$$

Es ist leicht zu sehen, dass die Operatoren dann durch Matrizen repräsentiert werden können:

$$\widehat{\mathbf{S}}^2 = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \widehat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} .\quad (8.5)$$

Die Matrixform des Aufsteige-Operators erhalten wir aus den Relationen

$$\widehat{S}_+ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = C_+(1/2, -1/2) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \widehat{S}_+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

und entsprechend für den Absteige-Operator

$$\widehat{S}_- \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = C_-(1/2, 1/2) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \widehat{S}_- \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0$$

Es folgt

$$\widehat{S}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \widehat{S}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} .\quad (8.6)$$

Damit wird

$$\widehat{S}_x = \frac{1}{2}(\widehat{S}_+ + \widehat{S}_-) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \widehat{S}_y = \frac{1}{2i}(\widehat{S}_+ - \widehat{S}_-) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} .\quad (8.7)$$

Die Pauli-Spin-Matrizen lauten

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} .\quad (8.8)$$

Die Komponenten des Spin-Operators sind dann

$$\widehat{S}_j = \frac{\hbar}{2} \sigma_j .\quad (8.9)$$

8.1.1 Unschärferelation für Spins

Wir nehmen an, das Elektron befinde sich im Zustand χ_+ . Ein Messung der z -Komponente des Spins wird mit Sicherheit den Wert $+\frac{\hbar}{2}$ ergeben, da χ_+ ein Eigenzustand von \widehat{S}_z ist. Welche Messwerte erwarten wir für die Spinkomponente in x -Richtung? Um dies zu entscheiden, konstruieren wir die Eigenzustände φ_{\pm} von \widehat{S}_x :

$$\varphi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix}, \quad \widehat{S}_x \varphi_{\pm} = \pm \frac{\hbar}{2} \varphi_{\pm} .$$

Es gilt

$$\chi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_+ + \varphi_-) \quad \Rightarrow \quad \widehat{S}_x \chi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(+\frac{\hbar}{2}\right)\varphi_+ + \frac{1}{\sqrt{2}}\left(-\frac{\hbar}{2}\right)\varphi_- . \quad (8.10)$$

Die Messung der x -Komponente wird also stets einen der Eigenwerte $\pm\hbar/2$ ergeben, der Erwartungswert (das gewichtete Mittel der Eigenwerte) ist null im Zustand χ_+ . Das gilt auch für die y -Komponente.

$$\langle \widehat{S}_x \rangle = \langle \widehat{S}_y \rangle = 0 .$$

Die Quadrate der Spin-Operatoren sind

$$\widehat{S}_x^2 = \widehat{S}_y^2 = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} ,$$

und daraus folgt

$$\Delta S_x = \sqrt{\langle \widehat{S}_x^2 \rangle - \langle \widehat{S}_x \rangle^2} = \frac{\hbar}{2} , \quad \Delta S_y = \frac{\hbar}{2} .$$

Das Produkt der Unschärfen ist

$$\Delta S_x \cdot \Delta S_y = \frac{\hbar}{2} |\langle \widehat{S}_z \rangle| \quad (8.11)$$

in Einklang mit der verallgemeinerten Unschärferelation (4.33).

8.2 Magnetische Momente

8.2.1 Bohr'sches Atommodell

Ein Kreisstrom wirkt wie ein magnetischer Dipol. Sein magnetisches Moment ist

$$\boldsymbol{\mu} = I\pi r^2 \mathbf{e}_z ,$$

die Richtung ergibt sich aus der Rechtsschraubenregel. In einem externen Magnetfeld hat ein magnetisches Moment eine potentielle Energie, und es wirkt ein Drehmoment

$$E_{pot} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} , \quad \mathbf{M} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} . \quad (8.12)$$

Im Bohr-Atom ist $I = -ev/(2\pi r)$ und $L = m_e r v$, daraus folgt

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L} . \quad (8.13)$$

Der Minimalwert von L ist \hbar , dafür wird

$$|\boldsymbol{\mu}| = \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 5.79 \cdot 10^{-5} \text{ eV/T} . \quad (8.14)$$

Die Grösse μ_B nennt man das *Bohr'sche Magneton*.

8.2.2 Magnetische Momente in der Quantentheorie

Die Beziehung (8.13) bleibt in der Quantentheorie erhalten, muss aber als Operatorgleichung interpretiert werden.

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\frac{e}{2m_e} \hat{\mathbf{L}} . \quad (8.15)$$

Der magnetische Momentenvektor ist antiparallel zum Drehimpulsvektor und zeigt die gleiche Quantisierung: nur der Betrag und die z -Komponente sind messbar. Offensichtlich gilt

$$\mu_z = -m_l \cdot \frac{e\hbar}{2m_e} = -m_l \cdot \mu_B . \quad (8.16)$$

Für den minimalen von null verschiedenen Wert $|m_l| = 1$ hat das Bahnmoment den Wert μ_B . Das magnetische Eigenmoment des Elektrons hat überraschenderweise den gleichen Wert, obwohl $|m_s|$ nur $1/2$ ist. Schreibt man analog zu (8.15)

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_e = -g \cdot \frac{e}{2m_e} \hat{\mathbf{S}} , \quad (8.17)$$

so muss man dem g -Faktor den Wert $g = 2$ zuordnen. Im Rahmen der nichtrelativistischen Quantenmechanik ist dies eine Anomalie.

Die Modellvorstellung, das Elektron sei eine geladene Kugel, die um die eigene Achse rotiert, ist falsch: Wie wir bereits gesehen haben, würde die Rotationsgeschwindigkeit am Äquator die Lichtgeschwindigkeit weit übertreffen, und zweitens wäre das magnetische Eigenmoment dann $\mu_B/2$. Die Dirac-Gleichung als relativistische Verallgemeinerung der Schrödinger-Gleichung löst die Problematik auf: sie sagt sowohl den Spin $1/2$ als auch den g -Faktor 2 voraus. Allerdings gibt es auch hier noch Korrekturen durch die Quantenelektrodynamik, der experimentell bestimmte g -Faktor des Elektrons ist geringfügig größer als 2 .

Eine wichtige Konsequenz dieser Betrachtungen ist, dass es zwei verschiedene Quellen für den Magnetismus gibt: Ströme und die magnetischen Eigenmomente der Elementarteilchen, vorwiegend der Elektronen. Die Magnetisierung von Eisen wird ausschließlich durch die ausgerichteten magnetischen Momente der Elektronen in der nur teilweise gefüllten $3d$ -Schale des Fe-Atoms hervorgerufen. Nach heutigem Wissen ist es nicht legitim, die magnetischen Eigenmomente auf Kreisströme zurückzuführen.

8.2.3 Magnetische Momente von Protonen und Neutronen

Protonen haben und Neutronen den Spin $1/2$. Gemäß der Dirac-Gleichung erwartet man für die magnetischen Momente

$$\mu_p = +\frac{e\hbar}{2m_p} , \quad \mu_n = 0 .$$

Experimentell findet man ganz andere Werte, vor allem ist das Moment des Neutrons ungleich null, obwohl es elektrisch neutral ist:

$$\mu_p = +2.79 \cdot \frac{e\hbar}{2m_p} , \quad \mu_n = -1.91 \cdot \frac{e\hbar}{2m_n} . \quad (8.18)$$

Hieraus kann man erkennen, dass die Nukleonen keinen strukturlosen elementaren Teilchen sind, sondern aus kleineren Bausteinen bestehen. Das Quark-Modell kann die "anormalen" magnetischen Momente der Nukleonen erklären, siehe z.B. [?].

8.3 Larmor-Präzession

Auf einen Kreisel, der nicht in seinem Schwerpunkt unterstützt wird, wirkt ein Drehmoment im Schwerfeld der Erde und erzeugt eine Präzessionsbewegung. Wenn der mechanische Drehimpuls eines Kreisels fest mit einem magnetischen Moment gekoppelt ist, so wird dieser Kreisel auch eine Präzession in einem Magnetfeld durchführen, da auf ihn ein Drehmoment $\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$ wirkt. Die Frage ist, inwieweit man dies klassische Verhalten auf Elektronen oder Protonen übertragen darf. Für individuelle Teilchen sind die x - und y -Komponenten des Spins völlig unbestimmt, und es erscheint nicht sinnvoll, von einer Präzession zu reden. Wir wollen zeigen, dass die Erwartungswerte aber tatsächlich eine solche Bewegung ausführen.

Wir betrachten ein ruhendes Proton in einem Magnetfeld B_0 in z -Richtung. Da die kinetische Energie null ist, enthält der Hamilton-Operator nur den Term der potentiellen Energie

$$\hat{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = 2\omega \hat{S}_z \quad \text{mit} \quad 2\omega = 2.79 eB_0/m_p .$$

Der Spinzustand sei

$$\chi(t) = a(t) \chi_+ + b(t) \chi_-$$

mit den Anfangswerten $a(0) = \cos \alpha$, $b(0) = \sin \alpha$. Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = \hat{H} \chi = 2\omega \hat{S}_z \chi$$

ergibt dann einfache Differentialgleichungen für die Koeffizienten

$$i\hbar \dot{a} = \hbar\omega a, \quad i\hbar \dot{b} = -\hbar\omega b .$$

Damit wird

$$\chi(t) = \cos \alpha \exp(i\omega t) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \sin \alpha \exp(-i\omega t) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} . \quad (8.19)$$

Der Erwartungswert von \hat{S}_z erweist sich als zeitunabhängig:

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_z \rangle(t) &= \chi^\dagger(t) \hat{S}_z \chi(t) \\ &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \alpha \exp(-i\omega t) & \sin \alpha \exp(+i\omega t) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \alpha \exp(+i\omega t) \\ \sin \alpha \exp(-i\omega t) \end{pmatrix} \\ &= \left[\cos^2 \alpha \cdot \left(+\frac{\hbar}{2} \right) + \sin^2 \alpha \cdot \left(-\frac{\hbar}{2} \right) \right] \\ &= \langle \hat{S}_z \rangle(0) . \end{aligned}$$

Dagegen sind die Erwartungswerte von \hat{S}_x und \hat{S}_y zeitabhängig

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_x \rangle(t) &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \alpha \exp(-i\omega t) & \sin \alpha \exp(+i\omega t) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \alpha \exp(+i\omega t) \\ \sin \alpha \exp(-i\omega t) \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} \sin 2\alpha \cos 2\omega t . \end{aligned}$$

Entsprechend gilt

$$\langle \widehat{S}_y \rangle(t) = -\frac{\hbar}{2} \sin 2\alpha \sin 2\omega t .$$

Die Larmorfrequenz ist

$$\omega_L = 2\omega = 2.79 \frac{eB_0}{m_p} . \quad (8.20)$$

Die Erwartungswerte beschreiben die klassisch erwartete Präzession mit der Larmorfrequenz. Dies ist ein weiteres Beispiel für das Theorem von Ehrenfest, nach dem die Erwartungswerte die klassischen Bewegungsgleichungen erfüllen. Bei der Kernspintomographie werden größenordnungsmässig 10^{20} Protonen pro mm^3 erfasst, die chemisch in Wasser oder organischen Substanzen gebunden sind. Für den resultierenden Magnetisierungsvektor gelten genau die Präzessionsgleichungen der Erwartungswerte.

8.4 Addition von Bahndrehimpuls und Spin

Der Gesamtdrehimpuls eines atomaren Elektron ist die vektorielle Summe von Bahndrehimpuls und Spin:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} . \quad (8.21)$$

In der nichtrelativistischen Quantenmechanik ist es zulässig, die Gesamtwellenfunktion näherungsweise als Produkt der Bahn- und Spinwellenfunktion¹ zu schreiben, da Spinumklapp-Prozesse nur eine sehr kleine Wahrscheinlichkeit haben

$$\Psi_{ges} = \psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) \cdot \chi_{m_s} . \quad (8.22)$$

Hier habe ich zur Vereinfachung die Zeitabhängigkeit, beschrieben durch den Faktor $\exp(-i\omega t)$, weggelassen. Wie wird nun der Operator des Gesamtdrehimpulses definiert? Gleichung (8.21) legt nahe, ihn als Summe der Bahndrehimpuls- und Spin-Operatoren zu schreiben

$$\widehat{\mathbf{J}} = \widehat{\mathbf{L}} + \widehat{\mathbf{S}} , \quad (8.23)$$

wobei die Rechenvorschrift gilt, dass $\widehat{\mathbf{L}}$ nur auf die Ortswellenfunktion $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi)$ wirkt und $\widehat{\mathbf{S}}$ nur auf die Spinfunktion χ_{m_s} . Dies ist leicht einzusehen, denn für den Differential-Operator $\widehat{\mathbf{L}}$ ist der Vektor χ eine Konstante, und für den Matrix-Operator $\widehat{\mathbf{S}}$ ist die Funktion $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi)$ eine Konstante. Daher sind auch beliebige Komponenten der beiden Operatoren $\widehat{\mathbf{L}}$ und $\widehat{\mathbf{S}}$ untereinander vertauschbar:

$$[\widehat{L}_j, \widehat{S}_k] = 0 .$$

Unter Benutzung dieser Beziehung ist leicht zu beweisen, dass der Operator des Gesamtdrehimpulses den Drehimpuls-Vertauschungsregeln der Quantenmechanik genügt:

$$\begin{aligned} [\widehat{J}_x, \widehat{J}_y] &= [\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] + [\widehat{S}_x, \widehat{S}_y] \\ &= i\hbar(\widehat{L}_z + \widehat{S}_z) = i\hbar\widehat{J}_z . \end{aligned} \quad (8.24)$$

¹Im relativistischen Fall ist diese Produktschreibweise nicht mehr erlaubt, die Lösungen der Dirac-Gleichung sind vierkomponentige *Spinor*-Wellenfunktionen, die die Ortsabhängigkeit und die Spineinstellung der Elektronen umfassen und gleichzeitig noch die Anti-Teilchen beschreiben, siehe z.B. [?].

Die Konsequenz ist, dass gemeinsame Eigenzustände von $\hat{\mathbf{J}}^2$ und \hat{J}_z existieren

$$\hat{\mathbf{J}}^2 |j, m_j\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m_j\rangle, \quad \hat{J}_z |j, m_j\rangle = m_j\hbar |j, m_j\rangle. \quad (8.25)$$

Was ist $\hat{J}_z\Psi_{ges}$?

$$\begin{aligned} \hat{J}_z\Psi_{ges} &= (\hat{L}_z\psi_{nlm_l})\chi_{m_s} + \psi_{nlm_l}(\hat{S}_z\chi_{m_s}) \\ &= (m_l + m_s)\hbar\Psi_{ges} = m_j\hbar\Psi_{ges}. \end{aligned}$$

Daraus folgt für die Quantenzahlen

$$m_j = m_l + m_s. \quad (8.26)$$

Wegen $m_s = \pm 1/2$ wird m_j und damit auch j halbzahlig. Der Maximalwert von m_j ist offensichtlich $(m_j)_{max} = l + 1/2$. Das bedeutet, dass auch der maximale j -Wert $l + 1/2$ ist. Wir werden sehen, dass ausserdem noch der j -Wert $l - 1/2$ vorkommt.

Um ein definiertes Beispiel vor Augen zu haben, betrachten wir den Fall $l = 1$. In Abb. ?? ist die Addition von Bahndrehimpuls und Spin vektoriell dargestellt. Die beiden Zustände mit $|m_j| = 3/2$ sind einfach besetzt, die Zustände mit $|m_j| = 1/2$ dagegen doppelt. Es gibt die beiden Gesamtdrehimpuls-Multipletts

$$\begin{aligned} |j, m_j\rangle &= |3/2, +3/2\rangle \quad |3/2, +1/2\rangle \quad |3/2, -1/2\rangle \quad |3/2, -3/2\rangle \\ |j, m_j\rangle &= |1/2, +1/2\rangle \quad |1/2, -1/2\rangle \end{aligned} \quad (8.27)$$

8.4.1 Formale Behandlung

Es wird wieder das Beispiel $l = 1$ betrachtet. Ich beginne mit dem Zustand $|j, m_j\rangle = |3/2, -3/2\rangle$, der eine eindeutige Darstellung durch die Eigenzustände der Bahndrehimpuls- und Spin-Operatoren hat

$$|3/2, -3/2\rangle = |1, -1\rangle \cdot |1/2, -1/2\rangle \equiv Y_{1,-1} \cdot \chi_-.$$

Nun wird der Aufsteigeoperator angewandt

$$\begin{aligned} \hat{J}_+ |3/2, -3/2\rangle &= (\hat{L}_+ |1, -1\rangle) \cdot |1/2, -1/2\rangle + |1, -1\rangle \cdot (\hat{S}_+ |1/2, -1/2\rangle) \\ \sqrt{3} |3/2, -1/2\rangle &= \sqrt{2} |1, 0\rangle \cdot |1/2, -1/2\rangle + |1, -1\rangle \cdot |1/2, +1/2\rangle. \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$|3/2, -1/2\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 0\rangle |1/2, -1/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |1, -1\rangle |1/2, +1/2\rangle. \quad (8.28)$$

Wendet man \hat{J}_+ noch einmal an, so ergibt sich

$$|3/2, +1/2\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} |1, 1\rangle \cdot |1/2, -1/2\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 0\rangle \cdot |1/2, +1/2\rangle \quad (8.29)$$

und schliesslich

$$\hat{J}_+ |3/2, +1/2\rangle = \sqrt{3} |3/2, +3/2\rangle = \sqrt{3} |1, +1\rangle \cdot |1/2, +1/2\rangle.$$

Die beiden Zustände mit $j = 1/2$ sind orthogonal zu den Zuständen $|3/2, +1/2\rangle$ und $|3/2, -1/2\rangle$:

$$\begin{aligned} |1/2, +1/2\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 1\rangle \cdot |1/2, -1/2\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} |1, 0\rangle \cdot |1/2, +1/2\rangle \\ |1/2, -1/2\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}} |1, 0\rangle \cdot |1/2, -1/2\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |1, -1\rangle \cdot |1/2, +1/2\rangle . \end{aligned} \quad (8.30)$$

8.5 Addition von zwei Spins 1/2

Im Helium-Atom können die Spins der beiden Elektronen zu einem Gesamtspin kombiniert werden. Dies wird in Abb. ?? gezeigt. Wir schreiben

$$\widehat{\mathbf{S}} = \widehat{\mathbf{S}}_1 + \widehat{\mathbf{S}}_2 \quad (8.31)$$

und setzen wieder einen Produktzustand an

$$\chi = \chi_1 \cdot \chi_2 ,$$

wobei $\widehat{\mathbf{S}}_1$ nur auf χ_1 und $\widehat{\mathbf{S}}_2$ nur auf χ_2 wirkt. In Analogie zum vorigen Abschnitt können wir zeigen, dass die z -Komponente additiv ist:

$$m_s = m_{s1} + m_{s2} .$$

Der Maximalwert ist $m_s = 1$, daher existieren die sogenannten "Tripletzustände" mit der Spinquantenzahl $s = 1$. Wir beginnen mit $|s, m_s\rangle = |1, -1\rangle = |1, -1/2\rangle |1, -1/2\rangle$ und wenden den Aufsteigeoperator an

$$\begin{aligned} \widehat{S}_+ |1, -1\rangle &= (\widehat{S}_{1+} |1/2, -1/2\rangle) \cdot |1/2, -1/2\rangle + |1/2, -1/2\rangle \cdot (\widehat{S}_{2+} |1/2, -1/2\rangle) \\ \sqrt{2} |1, 0\rangle &= |1/2, +1/2\rangle \cdot |1/2, -1/2\rangle + |1/2, -1/2\rangle \cdot |1/2, +1/2\rangle . \end{aligned}$$

Somit folgt

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1/2, +1/2\rangle \cdot |1/2, -1/2\rangle + |1/2, -1/2\rangle \cdot |1/2, +1/2\rangle) . \quad (8.32)$$

Der Singulettzustand $s = 0$ ist orthogonal dazu

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1/2, +1/2\rangle \cdot |1/2, -1/2\rangle - |1/2, -1/2\rangle \cdot |1/2, +1/2\rangle) . \quad (8.33)$$

Bildlich kann man die Tripletzustände wie folgt darstellen

$$\begin{aligned} |1, +1\rangle &= \uparrow\uparrow \\ |1, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \\ |1, -1\rangle &= \downarrow\downarrow \end{aligned} \quad (8.34)$$

und den Singulettzustand

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow).$$

Wir zeigen jetzt, dass die Triplettzustände Eigenzustände von $\widehat{\mathbf{S}}^2$ mit Eigenwert $2\hbar^2$ sind.

$$\widehat{\mathbf{S}}^2 = (\widehat{\mathbf{S}}_1 + \widehat{\mathbf{S}}_2)^2 = \widehat{\mathbf{S}}_1^2 + \widehat{\mathbf{S}}_2^2 + 2\widehat{\mathbf{S}}_1 \cdot \widehat{\mathbf{S}}_2.$$

Was ist $2\widehat{\mathbf{S}}_1 \cdot \widehat{\mathbf{S}}_2$?

$$2\widehat{\mathbf{S}}_1 \cdot \widehat{\mathbf{S}}_2 = 2(\widehat{S}_{1x}\widehat{S}_{2x} + \widehat{S}_{1y}\widehat{S}_{2y} + \widehat{S}_{1z}\widehat{S}_{2z}) = \widehat{S}_{1+}\widehat{S}_{2-} + \widehat{S}_{1-}\widehat{S}_{2+} + 2\widehat{S}_{1z}\widehat{S}_{2z}.$$

Jetzt wird $\widehat{\mathbf{S}}^2$ auf $|1, 1\rangle = \uparrow\uparrow$ angewandt. Wegen $\widehat{S}_{1+}\widehat{S}_{2-} \uparrow\uparrow = \widehat{S}_{1-}\widehat{S}_{2+} \uparrow\uparrow = 0$ folgt

$$\widehat{\mathbf{S}}^2 \uparrow\uparrow = [\widehat{\mathbf{S}}_1^2 + \widehat{\mathbf{S}}_2^2 + 2\widehat{S}_{1z}\widehat{S}_{2z}] \uparrow\uparrow = 2\hbar^2 \uparrow\uparrow.$$

Interessant wird der Zustand $|1, 0\rangle$. Unter Benutzung der Regeln

$$\begin{aligned} \widehat{S}_{1+}\widehat{S}_{2-} \uparrow\downarrow &= 0 & \widehat{S}_{1+}\widehat{S}_{2-} \downarrow\uparrow &= \hbar^2 \uparrow\downarrow \\ \widehat{S}_{1-}\widehat{S}_{2+} \downarrow\uparrow &= 0 & \widehat{S}_{1-}\widehat{S}_{2+} \uparrow\downarrow &= \hbar^2 \downarrow\uparrow \end{aligned}$$

folgt

$$[\widehat{S}_{1+}\widehat{S}_{2-} + \widehat{S}_{1-}\widehat{S}_{2+}](\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) = \hbar^2(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)$$

und insgesamt

$$\widehat{\mathbf{S}}^2(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) = (3/2 + 1 - 1/2)\hbar^2(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) = 2\hbar^2(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow).$$

Für den Singulettzustand $|0, 0\rangle$ gilt hingegen

$$[\widehat{S}_{1+}\widehat{S}_{2-} + \widehat{S}_{1-}\widehat{S}_{2+}](\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) = -\hbar^2(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$$

und daher

$$\widehat{\mathbf{S}}^2(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) = (3/2 - 1 - 1/2)\hbar^2(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) = 0.$$

Kapitel 9

Zeitunabhängige Störungsrechnung

Nur für sehr wenige Fälle von praktischer Bedeutung ist die Schrödinger-Gleichung analytisch lösbar. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass ausgefeilte Näherungsmethoden existieren. Die *Störungsrechnung* beruht auf der Annahme, dass der Hamilton-Operator des gegebenen Systems sich von dem Operator eines analytisch lösbaren Systems nur um eine *kleine Störung* unterscheidet:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} . \quad (9.1)$$

9.1 Näherungslösung der Schrödingergleichung

Die Eigenfunktionen des ungestörten Hamilton-Operators seien bekannt

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} . \quad (9.2)$$

Um die Gleichung

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (9.3)$$

näherungsweise zu lösen, machen wir den Ansatz

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \\ \psi_n &= \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \dots \\ E_n &= E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots , \end{aligned} \quad (9.4)$$

wobei angenommen wird, dass die Terme der Ordnung j , also $\hat{H}^{(j)}$, $\psi_n^{(j)}$, $E_n^{(j)}$, proportional zu ε^j sind, wobei $0 < \varepsilon \ll 1$ eine kleine Zahl ist. Dies bedeutet, dass die Terme mit $j > 0$ nur kleine Korrekturen der Grundterme $j = 0$ darstellen. Einsetzen in Gl. (9.3) und Sortieren nach Potenzen von ε ergibt:

Nullte Ordnung:

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} . \quad (9.5)$$

Dies ist die Eigenwertgleichung des ungestörten Hamilton-Operators.

Erste Ordnung:

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(1)} + \hat{H}^{(1)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} . \quad (9.6)$$

Zweite Ordnung:

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(2)} + \hat{H}^{(1)}\psi_n^{(1)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(2)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} . \quad (9.7)$$

9.1.1 Energieverschiebung in der 1. Ordnung

Ich schreibe die Gl. (9.6) in Dirac-Notation

$$\widehat{H}^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \widehat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (9.8)$$

und bilde das Skalarprodukt mit dem “bra”-Vektor $\langle\psi_n^{(0)}|$:

$$\langle\psi_n^{(0)}|\widehat{H}^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\psi_n^{(0)}|\widehat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle.$$

Da $\widehat{H}^{(0)}$ hermitesch ist, gilt

$$\langle\psi_n^{(0)}|\widehat{H}^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = \langle\widehat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle.$$

Wenn man dies in (??) einsetzt, folgt für die Energieverschiebung in der 1. Ordnung

$$E_n^{(1)} = \langle\psi_n^{(0)}|\widehat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (9.9)$$

Dies ist eine der wichtigsten Gleichungen der Störungsrechnung: In der 1. Ordnung ist die Energieverschiebung der Niveaus gleich dem Erwartungswert des Störoperators, gebildet mit der Wellenfunktion 0. Ordnung (der ungestörten Wellenfunktion).

9.1.2 Berechnung der geänderten Eigenfunktionen

Wir nutzen aus, dass die $\psi_n^{(0)}$ ein vollständiges System von orthogonalen und normierten Eigenfunktionen von $\widehat{H}^{(0)}$ bilden. Daher können wir die $\psi_n^{(1)}$, die Änderung der Eigenfunktionen in der 1. Ordnung, als Linearkombinationen der ungestörten Eigenfunktionen ansetzen:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} c_{mn} \psi_m^{(0)}. \quad (9.10)$$

Anmerkung: im Prinzip könnte auch ein Term $c_{nn}\psi_n^{(0)}$ auftreten, den ziehen wir in den $\psi_n^{(0)}$ -Term der “exakten” Wellenfunktion ψ_n hinein.

Einsetzen in die Gleichung 1. Ordnung (9.6) ergibt:

$$\sum_{m \neq n} c_{mn} (\widehat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})|\psi_m^{(0)}\rangle = \sum_{m \neq n} c_{mn} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})|\psi_m^{(0)}\rangle = -(\widehat{H}^{(1)} - E_n^{(1)})|\psi_n^{(0)}\rangle$$

Zur Berechnung der Koeffizienten c_{mn} wird diese Gleichung von links skalar mit $\langle\psi_m^{(0)}|$ multipliziert. Das ergibt

$$c_{mn} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = -\langle\psi_m^{(0)}|\widehat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle.$$

Jetzt machen wir die Annahme, dass keine Entartung bei den Eigenfunktionen von $\widehat{H}^{(0)}$ vorliegt, d.h. dass $E_m^{(0)} \neq E_n^{(0)}$ für $m \neq n$ gilt. Dann folgt für die Koeffizienten der geänderten Wellenfunktionen

$$c_{mn} = -\frac{\langle\psi_m^{(0)}|\widehat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (m \neq n) \quad (9.11)$$

Der Fall der Entartung erfordert eine komplizierte Sonderbehandlung, die in allen Standard-Lehrbüchern der Quantenmechanik zu finden ist, auf die ich aber in dieser Vorlesung nicht eingehen will.

9.1.3 Energieverschiebung in der 2. Ordnung

In die Gleichung 2. Ordnung (9.7) wird das gerade berechnete $\psi_n^{(1)}$ eingesetzt.

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})|\psi_n^{(2)}\rangle = -(\hat{H}^{(1)} + E_n^{(1)}) \sum_{m \neq n} c_{mn} |\psi_m^{(0)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle$$

Multipliziert man diese Gleichung skalar mit $\langle \psi_n^{(0)} |$, so verschwindet die linke Seite, denn

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle = \langle \hat{H}^{(0)} \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle .$$

Es folgt

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} c_{mn} \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_m^{(0)} \rangle$$

Setzt man noch Gl. (9.11) ein, so ergibt sich für die Energieverschiebung in der 2. Ordnung der Störungsrechnung

$$E_n^{(2)} = - \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (m \neq n) \quad (9.12)$$

Auch diese Beziehung gilt nur bei Abwesenheit der Entartung.

9.2 Feinstruktur im H-Atom

Im Kapitel 7 haben wir gezeigt, dass im Rahmen der nichtrelativistischen Quantenmechanik die Energieniveaus im H-Atom nur von der Hauptquantenzahl n abhängen. Um die mit hochauflösender Spektroskopie beobachtete *Feinstruktur* zu erklären, muss man relativistische Korrekturen und die sog. Spin-Bahnkopplung berücksichtigen. Beide Effekte lassen sich mit der Störungstheorie behandeln.

9.2.1 Die relativistische kinetische Energie

Die kinetische Energie eines Elektrons des Impulses p ist

$$E_{kin} = \sqrt{p^2 c^2 + m_e^2 c^4} - m_e c^2 \quad (9.13)$$

Im H-Atom ist die kinetische Energie maximal 13.6 eV und damit sehr klein im Vergleich zur Ruheenergie $m_e c^2 = 5.11 \cdot 10^5$ eV. Man kann die Wurzel hier in eine Taylorreihe entwickeln.

$$\begin{aligned} \sqrt{p^2 c^2 + m_e^2 c^4} &= m_e c^2 \sqrt{1 + x} \quad \text{mit} \quad x = \frac{p^2 c^2}{m_e^2 c^4} \ll 1 \\ &= m_e c^2 (1 + x/2 - x^2/8 \dots) \end{aligned}$$

Bis zur 2. Ordnung der Taylorreihe erhalten wir

$$E_{kin} = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{p^4}{8m_e^3 c^2} , \quad (9.14)$$

wobei der erste Term die nichtrelativistische kinetische Energie ist und der zweite Term als kleine Störung angesehen werden kann.

Der Hamilton-Operator wird

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \quad \text{mit} \quad \hat{H}^{(0)} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V, \quad \hat{H}^{(1)} = -\frac{\hat{p}^4}{8m_e^3c^2}. \quad (9.15)$$

Gemäß Gl. (9.9) ist die Verschiebung der Energieniveaus in 1. Ordnung der Störungsrechnung

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle.$$

Wir müssen daher den Erwartungswert von $\hat{p}^4 = \hat{p}^2 \cdot \hat{p}^2$ berechnen. Es gilt

$$\hat{p}^2 | \psi_n^{(0)} \rangle = 2m_e(\hat{H}^{(0)} - V) | \psi_n^{(0)} \rangle = 2m_e(E_n^{(0)} - V) | \psi_n^{(0)} \rangle,$$

woraus folgt

$$\begin{aligned} \langle \psi_n^{(0)} | \hat{p}^2 \cdot \hat{p}^2 | \psi_n^{(0)} \rangle &= 4m_e^2 \langle (E_n^{(0)} - V)^2 \rangle \\ E_n^{(1)} &= -\frac{1}{2m_e c^2} [(E_n^{(0)})^2 - 2E_n^{(0)} \langle V \rangle + \langle V^2 \rangle]. \end{aligned}$$

Wegen

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

treten die Erwartungswerte von $1/r$ und $1/r^2$ auf, die für $\psi_n^{(0)} = \psi_{nlm}$ folgende Werte haben:

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{n^2 a_0}, \quad \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{1}{n^3 (l + 1/2) a_0^2}. \quad (9.16)$$

Setzt man dies ein, so ergibt sich die Energieverschiebung in 1. Ordnung zu

$$E_n^{(1)} = -\frac{2(E_n^{(0)})^2}{m_e c^2} \left[\frac{n}{l + 1/2} - \frac{3}{4} \right]. \quad (9.17)$$

Kapitel 10

Optische Übergänge und Auswahlregeln

10.1 Emission und Absorption von Strahlung

In diesem Kapitel gehen wir auf ein zentrales Thema der Quantentheorie ein, den Übergang eines Elektrons von einem Energieniveau auf ein anderes unter dem Einfluss elektromagnetischer Strahlung. Die korrekte Behandlung ist überaus kompliziert, man muss dafür auch das Strahlungsfeld quantisieren und kommt damit zur Quantenelektrodynamik (QED), der Quantentheorie des elektromagnetischen Feldes und seiner Wechselwirkungen mit geladenen Teilchen. Die QED enthält auch die Dirac-Gleichung als relativistisch korrekte Verallgemeinerung der Schrödinger-Gleichung.

10.1.1 Absorption, stimulierte und spontane Emission

Als einfaches Beispiel betrachten wir Atome, die nur zwei Energieniveaus E_1 und E_2 haben. Wenn sich bei einem Atom das Elektron im angeregten Zustand E_2 befindet, so gibt es eine gewisse Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit A dafür, dass es von selbst (spontan) nach E_1 übergeht und dabei ein Photon der Energie $\hbar\omega = E_2 - E_1$ emittiert wird. Diesen Vorgang nennt man *spontane Emission*.

Die Zahl der angeregten Atome erniedrigt sich in der Zeit dt durch spontane Emission um

$$dN_2 = -N_2 A dt .$$

Daraus folgt das auch für die radioaktiven Kernzerfälle typische exponentielle Zerfallsgesetz

$$N_2(t) = N_2(0) e^{-At} = N_2(0) e^{-t/\tau} . \quad (10.1)$$

Die charakteristische Zeitkonstante τ nennt man die mittlere Lebensdauer; es ist die Zeit, in der die Zahl der angeregten Atome durch spontane Übergänge auf $1/e = 37\%$ der Anfangszahl abgesunken ist. Für "erlaubte optische Übergänge" (siehe unten) ist typischerweise $\tau \approx 10^{-8}$ s.

Wenn bereits Strahlung der Frequenz ω vorhanden ist, kann ein Elektron auch unter dem Einfluss des Strahlungsfeldes von E_2 nach E_1 übergehen. Dies ist die *stimulierte (oder induzierte) Emission*. Befindet sich das Elektron im Grundzustand, so kann es durch die

Strahlung in den angeregten Zustand gehoben werden, wobei ein Photon absorbiert wird (*Absorption*). In Abb. ?? sind die drei mit Photon-Emission oder -Absorption verknüpften Prozesse schematisch dargestellt.

Beim Gamma-Zerfall der Atomkerne spielen nur die spontanen Übergänge eine Rolle. Im optischen und erst recht im Infrarot- und Mikrowellen-Bereich werden die stimulierten Emissionsprozesse zunehmend wichtig.

Wir werden im Folgenden sehen, dass die elementaren Wahrscheinlichkeiten für Absorption und stimulierte Emission gleich sind. Es ist aber nicht so einfach, einen generell gültigen Zusammenhang zwischen der spontanen und der stimulierten Emission herzustellen.

10.1.2 Optische Übergänge in der Schrödinger-Quantenmechanik

Im Rahmen der Schrödinger-Quantenmechanik werden optische Übergänge durch eine “semi-klassische” Methode erfasst: die Elektronen im Atom werden quantentheoretisch durch die Wellenfunktionen ψ beschrieben, während das elektromagnetische Feld als klassisches oszillierendes Feld behandelt wird.

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos \omega t = \frac{\mathbf{E}_0}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) . \quad (10.2)$$

Die Frequenz muss eine Resonanzbedingung erfüllen

$$\hbar\omega \approx |E_f - E_i| , \quad (10.3)$$

wobei eine gewisse Unschärfe zugelassen ist in Einklang mit der Heisenberg’schen Unschärferelation. Die Indizes i, f kennzeichnen den Anfangs- und Endzustand (initial state, final state) des atomaren Elektrons. Ein wesentliches Ergebnis der halbklassischen Methode ist, dass zwei der oben eingeführten Prozesse möglich sind: die stimulierte Emission und die Absorption. Beide Prozesse haben die gleiche Wahrscheinlichkeit. Bemerkenswert ist, dass die spontane Emission, bei der ein angeregtes Atom “von selbst” in einen tiefer liegenden Zustand oder den Grundzustand übergeht unter Emission eines Photons, mit der im nächsten Abschnitt präsentierten Störungsrechnung nicht beschrieben werden kann. Die korrekte Erklärung der spontanen Emission ist nur mit Hilfe der QED möglich, wir werden in Kap. 10.5 eine vereinfachte Darstellung bringen.

10.2 Zeitabhängige Störungsrechnung

Die Eigenlösungen der Schrödinger-Gleichung des H-Atoms oder anderer gebundener Systeme beschreiben *stationäre Zustände*: Wenn sich das Elektron zum Zeitpunkt $t = 0$ im Zustand

$$\Psi_{n,l,m_l}(\mathbf{r}, t) = \psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) \cdot e^{-i\omega_n t}$$

befindet, wird es zu beliebigen späteren Zeiten auch genau in diesem Zustand sein. Der Grund ist, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\mathbf{r}) = \Psi^\dagger \Psi$ unabhängig von der Zeit ist,

ein Übergang in einen anderen Zustand kann nicht vorkommen¹. Damit ist ein zentrales Postulat des Bohr'schen Atommodells in Frage gestellt, nämlich die Emission oder Absorption von Strahlung bei dem Übergang von einem stationären Zustand zu einem anderen. Der Hamilton-Operator des H-Atoms ist

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Übergänge können durch ein elektrisches Wechselfeld der Form (10.2) induziert werden. Die potentielle Energie des Elektrons in diesem Feld ist

$$V'(t) = \frac{e}{2}(\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{r})(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}), \quad (10.4)$$

so dass der Hamilton-Operator nun lautet

$$\hat{H}(t) = \hat{H}^{(0)} + V'(t) \quad \text{mit} \quad \hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (10.5)$$

Wir lassen das Feld nur für eine kurze Zeit $0 < t < T$ einwirken. Zum Zeitpunkt $t = 0$ sei das Elektron im Zustand Ψ_i (initial state, $i \equiv (n, l, m_l)_i$). Im Zeitbereich $0 < t < T$ muss die Wellenfunktion die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = (\hat{H}^{(0)} + V'(t))\Psi \quad (10.6)$$

erfüllen und ist daher keine Eigenfunktion von $\hat{H}^{(0)}$. Wir können sie aber (bei einer "kleinen" Störung) als Linearkombination der Eigenfunktionen mit zeitabhängigen Koeffizienten ansetzen (die Eigenfunktionen bilden ein vollständiges Orthonormalsystem):

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = c_i(t)\Psi_i(\mathbf{r}, t) + \sum_{j \neq i} c_j(t)\Psi_j(\mathbf{r}, t) \quad (10.7)$$

mit der Anfangsbedingung $c_i(0) = 1$, $c_j(0) = 0$. Der gewünschte Endzustand (final state) Ψ_f befindet sich unter den Ψ_j .

Ich nehme jetzt an, dass die Frequenz des elektrischen Feldes die "Resonanzbedingung"

$$\omega \approx |\omega_{fi}| = \frac{|E_f - E_i|}{\hbar}$$

erfüllt. Dann dominiert in der obigen Summe der Term $j = f$ so stark, dass man die übrigen Terme weglassen kann (dies folgt aus dem Resonanzverhalten der der weiter unten stehenden Gleichung (??)). Unsere vereinfachte Wellenfunktion lautet für $t > 0$

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = c_i(t)\Psi_i(\mathbf{r}, t) + c_f(t)\Psi_f(\mathbf{r}, t). \quad (10.8)$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung (10.6) ergibt unter Benutzung der Gleichungen

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_i}{\partial t} = \hat{H}^{(0)}\Psi_i \quad i\hbar\frac{\partial\Psi_f}{\partial t} = \hat{H}^{(0)}\Psi_f$$

¹Wenn sich das Elektron anfangs in einem Superpositionszustand befindet, z.B. $\Psi(\mathbf{r}, t) = c_a\Psi_a(\mathbf{r}, t) + c_b\Psi_b(\mathbf{r}, t)$, wobei a, b die Quantenzahlen der Eigenzustände kennzeichnen, so wird das Teilchen periodisch zwischen den Zuständen Ψ_a und Ψ_b hin- und herwandern.

die folgende Differentialgleichung für die Koeffizienten c_i und c_f

$$i\hbar\dot{c}_i|\Psi_i\rangle + i\hbar\dot{c}_f|\Psi_f\rangle = c_i(t)V'|\Psi_i\rangle + c_f(t)V'|\Psi_f\rangle . \quad (10.9)$$

Hier wird die Dirac-Schreibweise benutzt. Um die zeitliche Entwicklung der Amplitude $c_f(t)$ des Endzustands zu ermitteln, wird die Gleichung skalar mit $\langle\Psi_f|$ multipliziert und die Orthogonalität und Normierung der Ψ_j ausgenutzt

$$i\hbar\dot{c}_f = c_i(t)\langle\Psi_f|V'|\Psi_i\rangle + c_f(t)\langle\Psi_f|V'|\Psi_f\rangle . \quad (10.10)$$

Nun gilt für dieses spezielle Potential

$$\langle\Psi_f|V'|\Psi_f\rangle \propto \int \int \int |\psi_f(\mathbf{r})|^2 \mathbf{r} d^3r = 0 ,$$

da der Integrand eine ungerade Funktion ist. Daher folgt

$$i\hbar\dot{c}_f = c_i(t)\langle\Psi_f|V'|\Psi_i\rangle . \quad (10.11)$$

Eine entsprechende Differentialgleichung ergibt sich für $c_i(t)$:

$$i\hbar\dot{c}_i = c_f(t)\langle\Psi_i|V'|\Psi_f\rangle . \quad (10.12)$$

Dies System von gekoppelten Differentialgleichungen kann man generell lösen, ich möchte hier aber nur den Spezialfall betrachten, dass die Störung V' schwach ist und nur für kurze Zeit $0 < t < T$ wirkt. Dann gilt $|c_i(t)| \approx 1$ und $|c_f(t)| \ll 1$ im Intervall $0 < t < T$, und wir erhalten die vereinfachte Gleichung

$$i\hbar\dot{c}_f = c_i(0)\langle\Psi_f|V'|\Psi_i\rangle = \langle\Psi_f|V'|\Psi_i\rangle . \quad (10.13)$$

Wir schreiben das Übergangs-Matrixelement von V' explizit hin

$$\langle\Psi_f|V'|\Psi_i\rangle = \frac{e}{2}(\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{r}_{fi}) \cdot [e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} + e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}] \quad (10.14)$$

mit

$$\mathbf{r}_{fi} = \int \int \int \psi_f^*(\mathbf{r})\mathbf{r}\psi_i(\mathbf{r})d^3r . \quad (10.15)$$

Integration über das Zeitintervall $0 < t < T$ ergibt

$$i\hbar c_f(T) = \frac{e}{2}(\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{r}_{fi}) \cdot \left[\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)T} - 1}{i(\omega_{fi} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)T} - 1}{i(\omega_{fi} - \omega)} \right] . \quad (10.16)$$

An dieser Stelle ist es zweckmässig, die beiden Fälle $E_f > E_i$ und $E_f < E_i$ getrennt zu behandeln.

10.2.1 Absorption

Es sei

$$E_f > E_i \quad \Rightarrow \quad \omega_{fi} > 0 .$$

Der zweite Term in der eckigen Klammer hat einen Resonanznenner bei $\omega = \omega_{fi}$ und dominiert bei dieser Frequenz. Mit der Hilfsvariablen $u = (\omega_{fi} - \omega)T/2$ wird

$$i\hbar c_f(T) = \frac{e}{2} (\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{r}_{fi}) \cdot T \cdot e^{iu} \cdot \frac{\sin u}{u} . \quad (10.17)$$

Die Wahrscheinlichkeit, das Elektronen am Ende der Wechselwirkung im Endzustand Ψ_f zu finden, ist

$$|c_f(T)|^2 = \frac{e^2}{4\hbar^2} |\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{r}_{fi}|^2 \cdot T^2 \frac{\sin^2 u}{u^2} . \quad (10.18)$$

Die Funktion $\sin^2 u/u^2$ hat ihr Maximum bei $u = 0$, also bei $\omega = \omega_{fi}$. Das Ergebnis der Störungsrechnung ist: Damit die Absorption eines Photons auftreten kann, muss der Energiesatz

$$E_{phot} = \hbar\omega = E_f - E_i \quad (10.19)$$

näherungsweise erfüllt sein. Die endliche Breite der Kurve $\sin^2 u/u^2$ impliziert, dass eine gewisse Verletzung des Energiesatzes erlaubt ist. Aus der Kurve erkennt man, dass die Varianz der Frequenz $\sigma_\omega \approx \pi/T$ ist. Die Unsicherheit in der Zeit ist $\sigma_t = T/\sqrt{12}$, daraus folgt

$$\sigma_{E_{phot}} \cdot \sigma_t \approx 0.9 \hbar .$$

Der Energiesatz ist in der Quantenmechanik generell nicht exakt erfüllt, sondern nur im Rahmen der Unschärferelation. Will man ΔE sehr klein machen, muss die Zeitdauer der Wechselwirkung entsprechend gross gewählt werden.

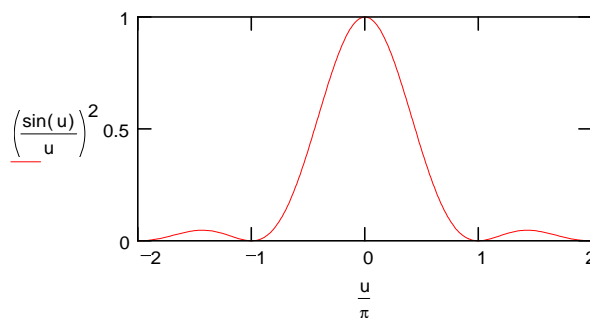


Abbildung 10.1: Die Funktion $(\sin u/u)^2$.

10.2.2 Stimulierte Emission

Für den Fall

$$E_f < E_i \quad \Rightarrow \quad \omega_{fi} < 0$$

dominiert der erste Term in der eckigen Klammer von Gl. (10.16) und hat einen Resonanznenner bei $\omega = |\omega_{fi}|$ (die Frequenz des eingestrahnten Feldes ist natürlich immer positiv). Mit der neuen Hilfsvariablen $u = (\omega_{fi} + \omega)T/2$ wird

$$i\hbar c_f(T) = \frac{e}{2} (\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{r}_{fi}) T e^{iu} \frac{\sin u}{u} . \quad (10.20)$$

Die stimulierte Emission erfordert also genau wie die Absorption die ungefähre Erhaltung der Energie im Rahmen der Unschärferelation

$$E_i + \hbar\omega \approx E_f + 2\hbar\omega .$$

Was lernen wir aus diesen Rechnungen?

- Eine periodische Störung kann nur dann zu einem Übergang $E_i \rightarrow E_f$ führen, wenn die Resonanzbedingung erfüllt ist

$$\hbar\omega \approx |E_f - E_i| .$$

- Es gibt eine Energieunschärfe in Einklang mit der Unschärferelation

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2 .$$

- Es gibt den Vorgang der Absorption (für $E_i < E_f$) und der stimulierten Emission (für $E_i > E_f$), beide haben die gleiche Wahrscheinlichkeit.
- Die Übergangsamplitude ist proportional zum Übergangsmatrixelement des elektrischen Dipolmoments

$$e \mathbf{r}_{fi} = e \int \int \int \psi_f^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi_i(\mathbf{r}) d^3r .$$

Die hier betrachteten Strahlungsübergänge nennt man *elektrische Dipolübergänge*, weil das Matrixelement $e \mathbf{r}_{fi}$ des elektrischen Dipolmoments eingeht. Der mathematische Grund ist, dass wir das elektrische Feld als räumlich konstant angenommen haben. Für optische Übergänge in Atomen ist dies gerechtfertigt, denn die typischen Lichtwellenlängen sind sehr viel grösser als der Atomradius. Die γ -Strahlung der Atomkerne wird jedoch nicht durch Dipolübergänge verursacht, da im Kern nur positiv geladene und neutrale Teilchen existieren und daher das elektrische Dipolmoment identisch null ist. Die dominanten γ -Übergänge sind elektrische Quadrupol- und magnetische Dipol-Übergänge.

10.3 Auswahlregeln für optische Übergänge

Ein elektrischer Dipolübergang kann nur dann auftreten, wenn das Matrixelement $e \mathbf{r}_{fi} \neq 0$ ist. Man kann generell beweisen, dass sich hieraus folgende Regeln für die Änderung der Bahndrehimpulsquantenzahl l und der magnetischen Quantenzahl $m = m_l$ ergeben

$$\Delta l = l_f - l_i = \pm 1 \quad \Delta m = m_f - m_i = 0, \pm 1 . \quad (10.21)$$

(Zur Vereinfachung schreibe ich hier m statt m_l , um zu viele Indizes zu vermeiden). Ein sehr wichtiges Resultat, das aber merkwürdigerweise in kaum einem Lehrbuch hervorgehoben wird, ist der Befund, dass die Hauptquantenzahl keiner Einschränkung unterliegt:

$$\Delta n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (10.22)$$

Dies ist die wesentliche Voraussetzung für die Existenz der Spektralserien, etwa der Balmerreihe im Wasserstoff, die den Übergängen $E_n \rightarrow E_2$ mit $n = 3, 4, 5, 6, \dots$ entspricht.

In den folgenden Rechnungen ist es zweckmässig, die Matrixelemente von $x \pm iy = r \sin \theta \exp(\pm i\phi)$ und $z = r \cos \theta$ getrennt auszuwerten. Mit

$$r_{fi} = \int_0^\infty R_{n_f, l_f} r R_{n_i, l_i} r^2 dr$$

erhalten wir

$$\begin{aligned} (x \pm iy)_{fi} &= r_{fi} \int_0^\pi \left[\int_0^{2\pi} Y_{l_f, m_f}^*(\theta, \phi) \sin \theta e^{\pm i\phi} Y_{l_i, m_i}(\theta, \phi) d\phi \right] \sin \theta d\theta \\ z_{fi} &= r_{fi} \int_0^\pi \left[\int_0^{2\pi} Y_{l_f, m_f}^*(\theta, \phi) \cos \theta Y_{l_i, m_i}(\theta, \phi) d\phi \right] \sin \theta d\theta \end{aligned} \quad (10.23)$$

10.3.1 Magnetische Quantenzahl

Das Integral über den Azimuthwinkel ist leicht auszuwerten.

$$(x \pm iy)_{fi} \propto \int_0^{2\pi} Y_{l_f, m_f}^* e^{\pm i\phi} Y_{l_i, m_i} d\phi \propto \int_0^{2\pi} \exp[i(m_i - m_f \pm 1)\phi] d\phi$$

Dies ist nur dann ungleich null, wenn $m_i - m_f \pm 1 = 0$, also $|\Delta m| = 1$ ist.

$$z_{fi} \propto \int_0^{2\pi} Y_{l_f, m_f}^* Y_{l_i, m_i} d\phi \propto \int_0^{2\pi} \exp[i(m_i - m_f)\phi] d\phi$$

Hier muss $\Delta m = 0$ sein.

10.3.2 Bahndrehimpuls-Quantenzahl

Die Regel $\Delta l = \pm 1$ ist mühsam zu beweisen, ich beschränke mich daher auf einige Beispiele und betrachte zuerst z_{fi} . Der Anfangszustand sei $Y_{2,0}$. Ich benutze die Abkürzung $u = \cos \theta$, $du = -\sin \theta d\theta$.

$$\begin{aligned} \int_0^\pi Y_{0,0}^* \cos \theta Y_{2,0} \sin \theta d\theta &\propto \int_{-1}^1 u(3u^2 - 1) du = 0 \quad \Delta l = 2 \\ \int_0^\pi Y_{1,0}^* \cos \theta Y_{2,0} \sin \theta d\theta &\propto \int_{-1}^1 u^2(3u^2 - 1) du \neq 0 \quad |\Delta l| = 1 \end{aligned}$$

Hier ist von vornherein die z_{fi} -Regel $\Delta m = 0$ vorausgesetzt worden.

Bei $(x \pm iy)_{fi}$ erhalten wir mit dem Anfangszustand $Y_{2,1} \propto \sin \theta \cos \theta$ und den Endzuständen $Y_{1,0}$ und $Y_{0,0}$

$$\int_0^\pi Y_{0,0}^* \sin \theta Y_{2,1} \sin \theta d\theta \propto \int_{-1}^1 u(1-u^2) du = 0 \quad \Delta l = 2$$

$$\int_0^\pi Y_{1,0}^* \sin \theta Y_{2,1} \sin \theta d\theta \propto \int_{-1}^1 u^2(1-u^2) du \neq 0 \quad |\Delta l| = 1$$

10.3.3 Hauptquantenzahl n

Im Dipolmatrixelement gibt es den Radialanteil

$$r_{fi} = \int_0^\infty R_{n_f, l_f} r R_{n_i, l_i} r^2 dr . \quad (10.24)$$

Dieser Ausdruck ist für $\Delta l = \pm 1$ immer ungleich null, daher darf Δn eine beliebige ganze Zahl sein.

10.4 Spontane und stimulierte Emission

10.4.1 Systeme identischer Teilchen

Bei zwei identischen Teilchen, die nicht miteinander wechselwirken, kann man die Gesamtwellenfunktion als Produkt der Einteilchenwellenfunktionen schreiben:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_a(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_b(\mathbf{r}_2) , \quad (10.25)$$

wobei die Quantenzahlen durch a und b gekennzeichnet werden. Da aber submikroskopische Teilchen nicht unterscheidbar sind, muss die Wahrscheinlichkeitsdichte bei Vertauschung der Teilchen gleich bleiben. Der obige Ansatz erfüllt das nicht, wohl aber die folgenden symmetrischen und antisymmetrischen Kombinationen:

$$\psi_S(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2))$$

$$\psi_A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)) , \quad (10.26)$$

für die

$$|\psi(2, 1)|^2 = |\psi(1, 2)|^2$$

gilt. Hier werden die Ortsvektoren $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ der beiden Teilchen mit 1, 2 abgekürzt. Mit Hilfe der Quantenfeldtheorie kann ganz allgemein bewiesen werden, dass Teilchen mit halbzahligen Spin (Fermionen) eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktion (Produkt von Orts- und Spinwellenfunktion) haben, Teilchen mit ganzzahligen Spin (Bosonen) eine symmetrische Gesamtwellenfunktion. Die Folgerungen für Elektronen haben wir beim Aufbau der Atome gesehen. Da $\psi_A = 0$ wird für $a \equiv b$, folgt das Pauliprinzip in seiner einfachsten Form: Zwei Elektronen in einem Atom müssen sich in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden.

Im Folgenden wollen wir Bosonen betrachten. Die Gesamtwellenfunktion eines Systems von zwei identischen Bosonen ist

$$\psi_{Bos}(1, 2) = \psi_S(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)).$$

Nun nehmen wir an, die Zustände seien identisch: $a = b$. Dann wird die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho_{Bos}(1, 2) = 2|\psi_a(1)\psi_a(2)|^2.$$

Wären die Teilchen unterscheidbar, so erhielten wir dagegen

$$\rho_{unt}(1, 2) = |\psi_a(1)\psi_a(2)|^2.$$

Das bedeutet: die Wahrscheinlichkeit, zwei (nicht unterscheidbare) Bosonen im gleichen Zustand zu finden, ist doppelt so groß wie die Wahrscheinlichkeit, zwei unterscheidbare Teilchen im gleichen Zustand zu finden.

Für drei Bosonen wird die total symmetrische Wellenfunktion

$$\begin{aligned} \psi_{Bos}(1, 2, 3) = & \frac{1}{\sqrt{6}}[\psi_a(1)\psi_b(2)\psi_c(3) + \psi_b(1)\psi_c(2)\psi_a(3) + \psi_c(1)\psi_a(2)\psi_b(3) \\ & + \psi_b(1)\psi_a(2)\psi_c(3) + \psi_a(1)\psi_c(2)\psi_b(3) + \psi_c(1)\psi_b(2)\psi_a(3)], \end{aligned}$$

für drei unterscheidbare Teilchen hingegen

$$\psi_{unt}(1, 2, 3) = \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_c(3).$$

Sind nun die drei Zustände identisch ($a = b = c$), so wird

$$\rho_{Bos}(1, 2, 3) = 3! |\psi_a(1)\psi_a(2)\psi_a(3)|^2 = 3! \rho_{unt}(1, 2, 3).$$

Generell kann man sagen, dass die Wahrscheinlichkeit, n Bosonen im gleichen Quantenzustand a zu finden, $n!$ -mal so groß ist wie bei n unterscheidbaren Teilchen:

$$\rho_{Bos}(1, 2, \dots, n) = n! |\psi_a(1)\psi_a(2) \dots \psi_a(n)|^2 = n! \rho_{unt}(1, 2, \dots, n). \quad (10.27)$$

Es seien bereits n Bosonen im Quantenzustand a vorhanden. Wir wollen nun die Wahrscheinlichkeit berechnen, dass ein $(n+1)$ -tes Boson in genau diesen Zustand a übergeht. An sich ist es dafür nötig, die Methoden der Quantenfeldtheorie anzuwenden und Erzeugungsoperatoren zu benutzen. Hier beschränke ich mich auf eine vereinfachte Vorgehensweise, die aber zu den richtigen Resultaten führt. Die Wahrscheinlichkeitsdichte für $(n+1)$ Bosonen im Zustand a ist:

$$\begin{aligned} \rho_{Bos}(1, 2, \dots, n+1) &= (n+1)! |\psi_a(1)\psi_a(2) \dots \psi_a(n+1)|^2 \\ &= (n+1) \rho_{Bos}(1, 2, \dots, n) |\psi_a(n+1)|^2. \end{aligned} \quad (10.28)$$

Daraus kann man schließen: Wenn sich bereits n Bosonen in einem definierten Quantenzustand a aufhalten, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein weiteres Boson in genau diesen Zustand a übergeht, $(n+1)$ -mal größer als die Wahrscheinlichkeit für den Übergang in einen nichtbesetzten Zustand b . Wir haben also bei Bosonen einen bemerkenswerten *Verstärkungseffekt*: je mehr Bosonen sich schon in einem bestimmten Zustand befinden, umso größer wird die Wahrscheinlichkeit, dass noch weitere Bosonen sich dorthin begeben.

Anwendung auf Laser

Photonen haben den Spin 1 und gehorchen der Bose-Statistik. Im Laser (“Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation”) findet man die eindrucksvollste und technologisch wichtigste Realisierung des Verstärkungseffekts in Boson-Systemen. Eine zentrale Komponente des Lasers ist ein optischer Resonator mit Spiegeln an den Enden, zwischen denen das Licht hin- und herreflektiert wird². Die durch die leicht konkaven Spiegel definierte optische Achse legt die Richtung der Photonen präzise fest (auf besser als 1 mrad). In einem “Mono-Moden-Laser” wird genau eine optische Eigenschwingung des Resonators angeregt. Die Photonen in dieser Eigenschwingung haben alle die gleiche Frequenz ω , die gleiche Richtung, die gleiche Polarisation und die gleiche Phase. Damit ist ein wohldefinierter quantenmechanischer Zustand festgelegt, den ich mit der Quantenzahl a charakterisieren möchte.

In dem Resonator befinden sich sehr viele Atome im angeregten Zustand E_2 , die Photonen der Frequenz $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$ emittieren können. Sei W_0 die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Atom bei Abwesenheit eines Strahlungsfeldes sein Photon in Richtung der Resonatorachse (d.h. in den Quantenzustand a) emittiert. Dann ist die Wahrscheinlichkeit W_n bei n bereits vorhandenen Photonen $(n + 1)$ -mal so groß :

$$W_n = (n + 1) W_0 . \quad (10.29)$$

Das ist die physikalische Grundlage der Lichtverstärkung im Laser. Wir bringen durch geeignetes Pumpen viele Atome in den angeregten Zustand. Beim Zerfall gibt es Photonen, die parallel zur Achse emittiert werden und durch die Spiegel dauernd hin- und herreflektiert werden, während die in anderen Richtungen emittierten Photonen den Apparat sofort verlassen. Nach kurzer Zeit haben wir viele Photonen, die parallel zur Achse fliegen, und die meisten Atome werden wegen $W_n = (n + 1)W_0$ ebenfalls zur Emission ihrer Photonen parallel zur Achse stimuliert. Es folgt also eine Art Kettenreaktion mit exponentiellem Wachstum der Zahl der Photonen.

Man kann klassisch verstehen, dass die Wahrscheinlichkeit proportional zur Zahl der Photonen ist: Die Photonen sind die Energiequanten des elektromagnetischen Feldes, dessen Intensität $I \propto n \hbar \omega$ ist. Die “1” in Gl. (10.29) entspricht der spontanen Emission und ist klassisch nicht zu erklären.

10.4.2 Verknüpfung von stimulierter und spontaner Emission

Wenn es genau nur einen Quantenzustand für die Photonen gibt (wohldefinierte Energie, Richtung, Polarisation) und n Photonen in diesem Zustand vorhanden sind, so gilt für die Emissionswahrscheinlichkeiten:

$$W_{stim} = n W_{spont} . \quad (10.30)$$

Im Laser ist $n \gg 1$, und die stimulierte Emission dominiert. In einer Glühbirne oder der Sonne kommen aber alle möglichen Photonenenergien, -richtungen und -polarisationen vor, und der “Verstärkungseffekt” durch die Bosestatistik wird dadurch viel kleiner; er ist

²Die Freie-Elektronen-Laser im Ultraviolett- und Röntgenbereich arbeiten ohne optischen Resonator.

nur wirksam für die Zahl der Photonen im gleichen Zustand. Die Verallgemeinerung der Gl. (10.30) lautet

$$W_{stim} = \bar{n} W_{spont}, \quad (10.31)$$

wobei \bar{n} die *mittlere Zahl* der Photonen in einem definierten Quantenzustand ist. Diese Situation wird im nächsten Abschnitt weiter analysiert.

10.5 Die Einstein-Koeffizienten

Von Albert Einstein ist schon im Jahr 1917, lange vor Entstehung der Quantenmechanik, ein Zusammenhang zwischen Emissions- und Absorptionsvorgängen im thermodynamischen Gleichgewicht gefunden worden. Um konsistente Resultate zu erhalten, musste Einstein dabei den Prozess der stimulierten (induzierten) Emission “erfinden”, der zu dieser Zeit unbekannt war. Wir betrachten elektromagnetische Strahlung im thermodynamischen Gleichgewicht mit erhitzter Materie der absoluten Temperatur T (Beisp. Sonne, Inneres eines Hochofens, näherungsweise Glühlampe). Es wird dann ein kontinuierliches Frequenzspektrum emittiert, dessen spektrale Energiedichte durch die Plancksche Strahlungsformel gegeben ist:

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}. \quad (10.32)$$

Die Photonen können beliebige Frequenzen, Richtungen und Polarisation haben. Es gibt daher ausserordentlich viele verschiedene Zustände für die Photonen. Nehmen wir an, wir hätten Atome mit zwei Niveaus E_1 und E_2 , die sich zusammen mit der Strahlung in einem Kasten befinden. Die Wahrscheinlichkeit für Absorption $E_1 \rightarrow E_2$ ist proportional zur Energiedichte der Strahlung bei der Frequenz $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$

$$W_{abs} = B_{12} \rho(\omega). \quad (10.33)$$

Die Emission hat zwei Anteile: Die stimulierte Emission ist proportional zu $\rho(\omega)$, die spontane Emission ist unabhängig von der vorhandenen Strahlungsdichte

$$W_{em} = W_{stim} + W_{spont} = B_{21} \rho(\omega) + A_{21}. \quad (10.34)$$

Die Zahl N_2 der Atome im oberen Niveau erhöht sich durch Absorption und vermindert sich durch Emission von Photonen:

$$\frac{dN_2}{dt} = W_{abs} N_1 - W_{em} N_2 = B_{12} \rho(\omega) N_1 - (B_{21} \rho(\omega) + A_{21}) N_2. \quad (10.35)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist $dN_2/dt = 0$, und gemäß der Boltzmannverteilung gilt

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right).$$

Setzen wir dies ein, so folgt $B_{12} \rho(\omega) \exp[\hbar\omega/(k_B T)] = A_{21} + B_{21} \rho(\omega)$ und daher

$$\rho(\omega) = \frac{A_{21}/B_{12}}{\exp[\hbar\omega/(k_B T)] - B_{21}/B_{12}}. \quad (10.36)$$

Durch Vergleich mit der Planck-Strahlungsformel (10.32) finden wir:

$$B_{21} = B_{12} \quad \text{und} \quad A_{21} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} B_{21} . \quad (10.37)$$

Die erste Gleichung besagt, dass die Wahrscheinlichkeiten für Absorption und stimulierte Emission gleich sind. Wir wissen dies bereits aus der störungstheoretischen Behandlung. Die zweite Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen der stimulierten und spontanen Emission im thermodynamischen Gleichgewicht her:

$$\frac{W_{stim}}{W_{spont}} = \frac{B_{21}\rho(\omega)}{A_{21}} = \frac{1}{\exp[\hbar\omega/(k_B T)] - 1} . \quad (10.38)$$

Die Lichtwellen im Kasten werden durch optische Eigenschwingungen dargestellt. Jede Eigenschwingung verhält sich wie ein harmonischer Oszillator, dessen Energie den Wert $(n + 1/2)\hbar\omega$ hat, wobei n die Zahl der Photonen in dieser Eigenschwingung ist. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die mittlere Energie eines harmonischen Oszillators (abzüglich der Nullpunktsenergie $\hbar\omega/2$)

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{\exp[\hbar\omega/(k_B T)] - 1} \equiv \bar{n} \hbar\omega . \quad (10.39)$$

Damit können wir schreiben

$$W_{stim} = \bar{n} W_{spont} \quad \text{mit} \quad \bar{n} = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} . \quad (10.40)$$

Zwei Fälle sollen betrachtet werden.

(a) Hohe Frequenzen, $\hbar\omega \gg k_B T$. Dies gilt für sichtbares Licht und Röntgen/ γ -Strahlung. Die mittlere Zahl der Photonen in einem definierten Quantenzustand ist im thermodynamischen Gleichgewicht sehr klein, $\bar{n} \ll 1$. Die spontane Emission ist viel wahrscheinlicher als die stimulierte Emission.

Der Laser ist ein Gegenbeispiel, dort ist $\bar{n} \gg 1$. Man muss sich aber klarmachen, dass der Laser ein System darstellt, welches extrem weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt ist.

(b) Niedrige Frequenzen, $\hbar\omega \ll k_B T$. Das gilt im Mikrowellengebiet. Dann ist $\bar{n} \gg 1$, und die stimulierte Emission dominiert völlig. Ein wichtiges Beispiel mit praktischer Bedeutung ist die magnetische Kernresonanz, die genaueste Methode zur Messung von Magnetfeldern und die Grundlage der Kernspintomographie. Ein Proton hat in einem Magnetfeld B zwei Energieniveaus $E_1 = -\mu B$ und $E_2 = +\mu B$. Durch Einstrahlen von Hochfrequenz mit $\hbar\omega = 2\mu B$ kann man Umklappen der Spins erreichen. Für $B = 1$ Tesla erhält man eine Frequenz $f = \omega/(2\pi) = 40$ MHz. Bei Raumtemperatur ist $\hbar\omega/(k_B T) \approx 10^{-5}$, d.h. die spontane Emission ist im Vergleich zur stimulierten Emission völlig vernachlässigbar.

Kapitel 11

Rutherford-Streuung

11.1 Klassische und quantenmechanische Beschreibung des Streuprozesses

Unsere Kenntnisse über die Struktur der Atomkerne und Elementarteilchen stammen zum großen Teil aus Streuexperimenten. Abbildende oder abtastende Verfahren finden ihre natürliche Grenze bei den Atomen: Auch mit den modernsten Raster-Tunnel- oder -Kraftmikroskopen ist es grundsätzlich unmöglich, in subatomare Bereiche vorzustoßen, da die abtastenden Sonden selbst aus Atomen bestehen. Um die Elektronenhülle zu durchdringen und an die Atomkerne heranzukommen, benötigt man Geschossteilchen, die viel kleiner als Atome sind: Elektronen, Protonen, Neutronen, α -Teilchen (^4He -Kerne) oder hochenergetische γ -Quanten. Die historisch ersten subatomaren Streuexperimente wurden von Geiger und Marsden mit α -Teilchen an dünnen Goldfolien durchgeführt. Ihre theoretische Deutung durch Rutherford revolutionierte das physikalische Bild vom Aufbau der Atome und führte zum Rutherfordschen Atommodell, das dem Sonnensystem ähnelt: Es gibt einen sehr schweren, positiv geladenen Kern, den die leichten Elektronen auf Kreis- oder Ellipsenbahnen umlaufen. Das vorher gängige Thomsonsche Atommodell ging von ganz anderen Vorstellungen aus, dort wurde angenommen, dass die positive Ladung gleichmäßig über das gesamte Atomvolumen verteilt ist und die Elektronen innerhalb dieser Ladungsverteilung harmonische Schwingungen ausführen.

Rutherford hat die Streuung von α -Teilchen an Atomkernen in Analogie zur Ablenkung eines Meteoriten im Schwerfeld der Sonne behandelt. Die aus großer Entfernung einlaufenden positiv geladenen Projektilteilchen durchlaufen Hyperbelbahnen in dem abstoßenden Coulombfeld der Kerne (Ladung Ze) und werden aus ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt. Der Ablenkwinkel θ ist mit der Energie des α -Teilchens und dem Stoßparameter b in folgender Weise verknüpft (vgl. Abb. ??a)

$$b \tan(\theta/2) = \frac{2Ze^2}{8\pi\epsilon_0 E_\alpha} \quad (11.1)$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt $d\sigma$ für die Streuung um einen Winkel zwischen θ und $\theta + d\theta$ entspricht der Ringfläche $2\pi b db$ für Stoßparameter zwischen b und $b + db$. Unter

Benutzung von $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$ folgt dann für den differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin\theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right|,$$

woraus sich mit Gl. (11.1) die berühmte Rutherford'sche Streuformel ergibt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 E_\alpha} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}. \quad (11.2)$$

Es muss ausdrücklich betont werden, dass diese auf der Vorstellung klassischer Teilchenbahnen beruhende Herleitung heute nicht mehr als gültig angesehen werden darf. Wir wissen vom Doppelspaltexperiment, dass es nicht sinnvoll ist, in atomaren Dimensionen von einer "Bahn" des Teilchens zu sprechen. Der quantenmechanische Streuvorgang ist in Abb. ??b dargestellt. Das einlaufende Teilchen wird durch ein Wellenpaket repräsentiert, das parallel zur z -Achse auf das Streuzentrum zufliegt. Zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ erreicht das Wellenpaket den Atomkern. Ein Teil der Wellenfunktion läuft ohne Richtungsänderung weiter, aber zusätzlich bildet sich eine auslaufende Kugelwelle, die zu einem späteren Zeitpunkt t_1 den Detektor erreicht, der unter einem Winkel θ gegen die z -Achse angeordnet ist. Was uns interessiert, ist die Amplitude für den Übergang von der einlaufenden zur gestreuten Welle.

Ein Blick auf die beiden Abb. ??a, b legt es nahe, Streuung und Beugung als äquivalente Prozesse zu deuten. Dies ist ein weiteres Beispiel für den Teilchen-Welle-Dualismus.

11.2 Berechnung des Matrixelements für Streuung

Die Berechnung der Übergangsamplitude kann näherungsweise auch mit ebenen Wellen gemacht werden, wenn man die Annahme macht, dass die Wechselwirkung des Teilchens mit dem Kernfeld nicht ständig, sondern nur für eine kurze Zeit T wirksam ist. Wir "schalten" gewissermaßen das Coulomb-Potential nur für den Zeitraum $0 < t < T$ ein und ignorieren es sonst. Dies entspricht auch annähernd der realen Streusituation, denn das geladene Teilchen nimmt das Kernfeld nur für den kurzen Zeitraum wahr, während dessen es sich innerhalb der Atomhülle nahe am Kern befindet. Wie in Kap. 10 wird die zeitabhängige Störungsrechnung zur Berechnung der Übergangsamplitude verwendet.

Vor dem Einschalten und nach dem Ausschalten des Potentials ist der Hamilton-Operator der eines freien Teilchens

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \nabla^2,$$

und die Eigenfunktionen sind die ebenen Wellen

$$\Psi_j(\mathbf{r}, t) = A e^{i(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} - \omega t)}.$$

Die einlaufende Welle wird mit Ψ_i bezeichnet (initial state), die vom Streuzentrum auf den Detektor zulaufende Welle mit Ψ_f (final state). Vor Beginn der Wechselwirkung ($t < 0$) ist die Wellenfunktion des α -Teilchens $\Psi = \Psi_i$. Im Zeitraum $0 < t < T$ gilt

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = [\hat{H}^{(0)} + V(r)]\Psi \quad \text{mit} \quad V(r) = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (11.3)$$

Wir setzen Ψ als Linearkombination¹ der Eigenfunktionen von $\widehat{H}^{(0)}$ mit zeitabhängigen Koeffizienten an:

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle = \sum_j c_j(t) |\Psi_j(\mathbf{r}, t)\rangle \quad (11.4)$$

mit der Anfangsbedingung

$$c_i(0) = 1, \quad c_j(0) = 0 \quad (j \neq i).$$

Durch Einsetzen in die Schrödingergleichung (11.3) und skalare Multiplikation mit $\langle \Psi_f |$ finden wir dann im Intervall $0 < t < T$ für die zeitliche Ableitung des Koeffizienten $c_f(t)$

$$i\hbar\dot{c}_f = c_i(t)\langle \Psi_f(\mathbf{r}, t)|V(r)|\Psi_i(\mathbf{r}, t)\rangle + \sum_{j \neq i} c_j(t)\langle \Psi_f(\mathbf{r}, t)|V(r)|\Psi_j(\mathbf{r}, t)\rangle. \quad (11.5)$$

Die Argumentation ist nun ähnlich wie im Kapitel 10: die Zeitdauer T der Wechselwirkung wird als so kurz vorausgesetzt und die Stärke als so gering, dass im Intervall $0 < t < T$ gilt

$$|c_i(t)| \approx 1, \quad |c_j(t)| \ll 1 \quad (j \neq i).$$

Dann folgt für die zeitliche Änderung der Amplitude des gesuchten Endzustands

$$i\hbar\dot{c}_f \approx c_i(0)\langle \Psi_f|V|\Psi_i\rangle = \langle \Psi_f|V|\Psi_i\rangle. \quad (11.6)$$

Das Übergangs-Matrixelement von $V(r)$ ist

$$\langle \Psi_f|V|\Psi_i\rangle = V_{fi} e^{i\omega_{fi}t} \quad \text{mit} \quad \omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$$

und

$$V_{fi} = \langle \psi_f(\mathbf{r})|V(r)|\psi_i(\mathbf{r})\rangle = \int \int \int \psi_f^*(\mathbf{r})V(r)\psi_i(\mathbf{r})d^3r.$$

Die Integration über das Zeitintervall $0 < t < T$ ergibt

$$i\hbar c_f(T) = V_{fi} \frac{e^{i\omega_{fi}T} - 1}{i\omega_{fi}}. \quad (11.7)$$

Mit der Hilfsvariablen $u = \omega_{fi}T/2$ wird

$$i\hbar c_f(T) = V_{fi} T e^{iu} \frac{\sin u}{u}. \quad (11.8)$$

Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen nach der Wechselwirkung im Endzustand Ψ_f zu finden, ist

$$|c_f(T)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |V_{fi}|^2 T^2 \frac{\sin^2 u}{u^2}. \quad (11.9)$$

Nun soll das Übergangs-Matrixelement von $V(r)$ berechnet werden.

$$V_{fi} = |A|^2 \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int \int \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}{r} d^3r, \quad \mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f.$$

¹Hier wird schon die im nächsten Abschnitt beschriebene Diskretisierung der ebenen Wellen benutzt, daher können Integrale durch Summen ersetzt werden.

Dies ist die dreidimensionale Fouriertransformierte des Coulomb-Potentials. Bei der Berechnung der Integrale ergibt sich ein Konvergenzproblem. Um dies zu umgehen, berechnen wir zuerst die Fouriertransformierte des Yukawa-Potentials

$$V'(r) = g \frac{e^{-\mu r}}{r}$$

und betrachten anschließend den Grenzwert $\mu \rightarrow 0$. Es ist zweckmäßig, die Integration in Kugelkoordinaten durchzuführen, wobei als Polarachse die Richtung des Vektors \mathbf{q} gewählt wird. Mit

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} = q r \cos \alpha$$

wird

$$d^3 r = 2\pi \sin \alpha d\alpha r^2 dr$$

(über den Azimutwinkel kann sofort integriert werden). Damit wird

$$\begin{aligned} V'_{fi} &= |A|^2 2\pi g \int_0^\infty \left[\int_0^\pi e^{iqr \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha \right] e^{-\mu r} r dr \\ &= |A|^2 \frac{2\pi g}{iq} \int_0^\infty (e^{(iq-\mu)r} - e^{(-iq-\mu)r}) dr \\ &= -|A|^2 \frac{2\pi g}{iq} \left(\frac{1}{iq + \mu} + \frac{1}{iq - \mu} \right) = |A|^2 \frac{4\pi}{q^2 + \mu^2}. \end{aligned}$$

Setzen wir jetzt $\mu = 0$ und $g = 2Ze^2/(4\pi\epsilon_0)$, so wird schließlich

$$V_{fi} = |A|^2 \frac{2Ze^2}{\epsilon_0 q^2}. \quad (11.10)$$

Für die elastische Streuung von α -Teilchen an einem schweren Atomkern gilt bei Vernachlässigung der Rückstoßenergie des Kerns

$$q^2 = 4k_i^2 \sin^2(\theta/2).$$

11.3 Die Goldene Regel

Um die Übergangswahrscheinlichkeit W zu berechnen, gehen wir auf Gl. (11.9) zurück. Die Funktion $\sin^2 u/u^2$ hat ihr Maximum bei $u = 0$, also bei

$$\omega_{fi} = 0 \quad \Rightarrow \quad E_f = E_i.$$

Das bedeutet, dass die kinetische Energie des Teilchens bei der elastischen Streuung an einem schweren Kern näherungsweise gleich bleibt. Die endliche Breite der Kurve $\sin^2 u/u^2$ lässt auch in diesem Fall eine gewisse Verletzung des Energiesatzes zu. Da es sehr viele Endzustände gibt, die mit der ungefähren Erhaltung der Energie $E_f \approx E_i$ in Einklang sind, ist zur Berechnung von W über alle diese Zustände zu summieren. Dazu führen wir die *Zustandsdichte* ein: $\rho(E_f) dE_f$ bedeutet die Zahl der quantenmechanischen Zustände

im Energieintervall $[E_f, E_f + dE_f]$. Damit wird die Wahrscheinlichkeit dW , das Teilchen nach der Streuung mit einer Energie zwischen E_f und $E_f + dE_f$ zu finden:

$$dW = |V_{fi}|^2 T^2 \frac{\sin^2 u}{u^2} \rho(E_f) dE_f .$$

Diese Gleichung wird nun über E_f integriert und es wird ausgenutzt, dass die Funktion $\sin^2 u/u^2$ ein scharfes Maximum bei $u = 0$, also $E_f = E_i$ hat. Die Größen $|V_{fi}|^2$ und $\rho(E_f)$ sind nur langsam veränderliche Funktionen der Variablen E_f und können mit ihrem Wert bei $E_f = E_i$ vor das Integral gezogen werden. Es folgt

$$W = \int \frac{dW}{dE_f} dE_f \approx T^2 [|V_{fi}|^2 \rho(E_f)]_{E_f=E_i} \int \frac{\sin^2 u}{u^2} \frac{dE_f}{du} du ,$$

wobei die Integrationsvariable von E_f nach

$$u = \frac{(E_f - E_i)T}{2\hbar} \quad \Rightarrow \quad \frac{dE_f}{du} = \frac{2\hbar}{T}$$

transformiert wurde. Wegen der Schärfe des Maximums der Kurve $\sin^2 u/u^2$ darf die u -Integration von $-\infty$ bis $+\infty$ erstreckt werden mit dem Ergebnis

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 u}{u^2} du = \pi .$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit wird damit

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} T [|V_{fi}|^2 \rho(E_f)]_{E_f=E_i}$$

und ist proportional zur Zeitdauer T der Wechselwirkung. Wir definieren nun die *Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit* $w = W/T$:

$$\boxed{w = \frac{2\pi}{\hbar} [|V_{fi}|^2 \rho(E_f)]_{E_f=E_i}} \quad (11.11)$$

Diese Formel wurde von Enrico Fermi wegen ihrer großen Bedeutung die *Goldene Regel* genannt.

11.4 Berechnung der Zustandsdichte

Die Energie eines freien Teilchens ist nicht quantisiert, sondern kann kontinuierliche Werte annehmen. Mathematisch gesehen hat dies unangenehme Konsequenzen, die Entwicklung nach Eigenfunktionen impliziert eine Integration statt einer Summation, das Kronecker-Symbol δ_{mn} muss durch die Dirac-Deltafunktion ersetzt werden, die Normierung macht Probleme. Ich möchte hier zeigen, dass man diese Komplikationen vermeiden kann, wenn man der Wellenfunktion Randbedingungen auferlegt. Dazu wählen wir eine Länge L , die sehr groß ist im Vergleich zu den Dimensionen des Bereichs, in dem der elementare

Streuprozess abläuft, und verlangen, dass die Eigenfunktionen von $\hat{H}^{(0)}$ diese Länge als Periode haben.

$$\begin{aligned}\psi(x+L, y, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y+L, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z+L) &= \psi(x, y, z) .\end{aligned}\tag{11.12}$$

Es folgt daraus, dass die drei Komponenten des Wellenzahlvektors nur diskrete Werte annehmen dürfen:

$$k_j = n_j \frac{2\pi}{L}, \quad n_j = 0, \pm 1, \pm 2 \dots .\tag{11.13}$$

Auch die Energiewerte sind dann quantisiert

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) .\tag{11.14}$$

Wählt man aber L hinreichend groß, z.B. $L = 1$ cm, so ist die diskrete Struktur physikalisch nicht relevant, da die diskreten Energiewerte so eng benachbart sind ($\delta E \approx 10^{-18}$ eV für α -Teilchen), dass man sie im Rahmen der Heisenbergschen Unschärferelation nicht von einem kontinuierlichen Spektrum unterscheiden kann². Wir kommen damit zu abzählbar vielen Energieniveaus. Dies ist eine unerlässliche Voraussetzung für die Statistische Thermodynamik, und interessanterweise sind dort die diskreten Energieniveaus bereits im 19. Jahrhundert benutzt worden, lange von der Entstehung der Quantentheorie. Die Normierung wird so gemacht, dass wir ein Teilchen im Volumen L^3 haben, der Amplitudenfaktor wird daher

$$A = L^{-3/2} .$$

Was sind die Vorteile der Diskretisierung?

(1) Die Normierung und Orthogonalität der Eigenfunktionen lässt sich vollkommen analog zu dem Fall der Eigenfunktionen eines gebundenen Systems schreiben

$$\begin{aligned}\langle \psi_{m_1, m_2, m_3} | \psi_{n_1, n_2, n_3} \rangle &= L^{-3} \int_0^L \int_0^L \int_0^L \psi_{m_1, m_2, m_3}^*(x, y, z) \psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) dx dy dz \\ &= \delta_{m_1 n_1} \cdot \delta_{m_2 n_2} \cdot \delta_{m_3 n_3} .\end{aligned}\tag{11.15}$$

(2) Die Entwicklung einer beliebigen Funktion nach den Eigenfunktionen kann als Summe geschrieben werden:

$$\psi(x, y, z) = \sum_{n_1, n_2, n_3} c_{n_1, n_2, n_3} \psi_{n_1, n_2, n_3} ,\tag{11.16}$$

oder in vereinfachter Schreibweise

$$\psi = \sum_j c_j \psi_j .$$

²Dies entspricht dem mathematischen Theorem, dass die rationalen Zahlen dicht in den reellen Zahlen liegen, mit anderen Worten, dass in beliebiger Nähe einer reellen Zahl stets eine rationale Zahl gefunden werden kann. Die rationalen Zahlen bilden eine abzählbare Menge. Durch den Übergang von einer kontinuierlichen (nicht abzählbaren) Variablen x zu einer geeigneten rationalen Zahlenfolge x_j kann man eine Integration durch eine Summation ersetzen: $\int f(x) dx \simeq \sum_j f(x_j) \Delta x$.

(Die Menge aller Tripel (n_1, n_2, n_3) ist natürlich ebenfalls abzählbar und kann durch geeignete Anordnung durch einen einzigen Zählindex j erfasst werden).

(3) Wir können berechnen, wieviele Energieniveaus es in einem vorgegebenen Intervall $[E, E + dE]$ gibt. Dies wird im nächsten Abschnitt gemacht.

Abzählung der Energieniveaus.

Der Impuls des Teilchens ist $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Im dreidimensionalen Impuls-Raum bilden die erlaubten \mathbf{p} -Werte ein kubisches Punktgitter, dessen Elementarzelle das Volumen

$$\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3$$

hat. Eine zweidimensionale Darstellung wird in Abb. ?? gezeigt. Die Zahl der quantenmechanischen Zustände in einem Volumenelement d^3p ist gleich die Zahl der verschiedenen \mathbf{p} -Werte in d^3p und gegeben durch

$$dN = d^3p L^3 / (2\pi\hbar)^3 . \quad (11.17)$$

Für d^3p schreiben wir

$$d^3p = p^2 dp d\Omega .$$

Bei der Zustandsdichte ist nun nach der Zahl der Niveaus pro Energieintervall gefragt, man muss daher den Impuls in die kinetische Energie umrechnen. Bei Kern- α -Strahlung kann man dabei die nichtrelativistische Kinematik anwenden:

$$E = \frac{p^2}{2m_\alpha} \Rightarrow p^2 dp = m_\alpha \sqrt{2m_\alpha E} dE .$$

Eingesetzt in (11.17) ergibt sich für die Zustandsdichte im Raumwinkelelement $d\Omega$

$$\rho(E)d\Omega = \frac{dN}{dE} = \frac{L^3}{(2\pi\hbar)^3} m_\alpha \sqrt{2m_\alpha E} . \quad (11.18)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit wird differentiell im Raumwinkel

$$dw = \frac{2\pi}{\hbar} [|V_{fi}|^2 \rho(E_f)]_{E_f=E_i} d\Omega . \quad (11.19)$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt ist

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{j_{ein}} \frac{dw}{d\Omega} ,$$

wobei $j_{ein} = v_i L^{-3}$ die Stromdichte der einlaufenden Teilchen ist. Setzt man alles ein, so folgt

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 E_\alpha}\right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}} \quad (11.20)$$

Wir erhalten also genau das gleiche Resultat wie bei der klassischen Rechnung.

Die Übereinstimmung der klassisch und quantentheoretisch berechneten Wirkungsquerschnitte ist ein Sonderfall des $1/r$ -Potentials. Für andere Potentiale ergibt die klassische Rechnung falsche Resultate. Die Rutherfordformel beschreibt die Streuung spinloser Teilchen an einem spinlosen Atomkern, der so schwer ist, dass auf ihn zwar ein Rückstoßimpuls $p_K = \hbar q$, aber nur eine vernachlässigbar kleine Energie $p_K^2/(2M_K)$ übertragen wird.