

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Empirische Grundlagen der Quantenmechanik</b>	<b>3</b>
1.1	Historische Vorbemerkungen . . . . .	3
1.2	Quantenrauschen der Lichtintensität . . . . .	4
1.3	Energie und Impuls von Lichtquanten . . . . .	7
1.4	Wellencharakter von Elektronen . . . . .	10
1.5	Zusammenfassung; Forderungen an eine Quantentheorie . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Quantentheorie der Polarisationszustände eines Photons</b>	<b>14</b>
2.1	Der Zustandsraum . . . . .	14
2.2	Skalarprodukt und dualer Zustandsraum . . . . .	17
2.3	Operatoren . . . . .	19
2.4	Matrixdarstellung von Operatoren . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Quantentheorie des Elektronenspins</b>	<b>30</b>
3.1	Experimentelle Befunde . . . . .	30
3.2	Der Zustandsraum des Elektronenspins . . . . .	31
3.3	Die Darstellung der Drehgruppe im Spinraum . . . . .	35
3.4	Zeitentwicklung des Spinzustandes im Magnetfeld . . . . .	37
3.5	Paramagnetische Resonanz; Pseudospins . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Grundlagen der Wellenmechanik</b>	<b>43</b>
4.1	Grundlagen . . . . .	43
4.2	Operatoren für Impuls und Ort; Orts-Impuls Unschärfe . . . . .	47
4.3	Hamiltonoperator und Schrödingergleichung . . . . .	50
4.4	Erwartungswerte; Schrödinger- und Heisenbergbild . . . . .	52
<b>5</b>	<b>Eindimensionale Modelle</b>	<b>54</b>
5.1	Die Potentialmulde . . . . .	54
5.2	Streuung an einer Potentialstufe . . . . .	57

5.3	Ein Modell der chemischen Bindung . . . . .	60
5.4	Zustände in einem periodischen Potential . . . . .	61
<b>6</b>	<b>Quantentheorie des harmonischen Oszillators</b>	<b>66</b>
6.1	Energieeigenzustände des Oszillators . . . . .	66
6.2	Die Eigenfunktionen in der Ortsdarstellung . . . . .	68
6.3	Der harmonische Oszillator in einem äußeren Feld . . . . .	69
6.4	Kohärente Zustände des Oszillators . . . . .	71
<b>7</b>	<b>Quantentheorie des Drehimpulses</b>	<b>75</b>
7.1	Der Drehimpuls als Erzeuger von Drehungen im Ortsraum . . . . .	75
7.2	Das Eigenwertproblem für $J^2$ und $J_z$ . . . . .	77
7.3	Das Eigenwertproblem für $L^2$ und $L_z$ in der Ortsdarstellung . . . . .	80
7.4	Teilchen mit Spin; Drehimpulskopplung . . . . .	85
<b>8</b>	<b>Gebundene Zustände in Zentralkraftfeldern</b>	<b>91</b>
8.1	Das Wasserstoffatom . . . . .	91
8.2	Das Kratzersche Modell eines zweiatomigen Moleküls . . . . .	94
8.3	Stückweise konstante Potentiale . . . . .	96
<b>9</b>	<b>Quantentheorie der Streuprozesse</b>	<b>100</b>
9.1	Die Eigenfunktionen für $E > 0$ . . . . .	100
9.2	Streuung an einer harten Kugel . . . . .	104
9.3	Die Bornsche Näherung . . . . .	106
<b>10</b>	<b>Näherungsmethoden für gebundene Zustände</b>	<b>111</b>
10.1	Nichtentartete Störungstheorie . . . . .	111
10.2	Störungstheorie für entartete oder fast entartete Niveaus . . . . .	113
10.3	Beispiel: Der Stark-Effekt . . . . .	115
10.4	Die Ritzsche Variationsmethode . . . . .	119

<b>11 Zeitabhängige Störungstheorie</b>	<b>122</b>
11.1 Übergangswahrscheinlichkeiten; das Wechselwirkungsbild . . . . .	122
11.2 Monochromatische Störung; die goldene Regel . . . . .	124
11.3 Anwendung: Ein Atom in einem klassischen Strahlungsfeld . . . . .	126
11.4 Die semiklassische Theorie des photoelektrischen Effekts . . . . .	130
<b>12 Mehrteilchensysteme</b>	<b>133</b>
12.1 Der Zustandsraum für ein Mehrteilchensystem . . . . .	133
12.2 Vertauschungssymmetrie . . . . .	135
12.3 Die Austauschwechselwirkung . . . . .	137
12.4 Die Heitler-London-Näherung für das Wasserstoffmolekül . . . . .	140
<b>13 Quantentheorie des elektromagnetischen Strahlungsfeldes</b>	<b>143</b>
13.1 Die freien Maxwellgleichungen und die Feldoszillatoren . . . . .	143
13.2 Quantisierung der Feldoszillatoren . . . . .	147
13.3 Das Strahlungsfeld in Wechselwirkung mit Atomen . . . . .	150
<b>14 Literaturliste</b>	<b>156</b>

THEORETISCHE PHYSIK III  
QUANTENMECHANIK

Vorlesung an der Johannes-Kepler-Universität Linz  
Wintersemester 1998/99

Urbaan M. Titulaer

Diese Auflage wurde auf der Basis einer von Herrn Markus Draxler erstellten LateX-Version (mit Korrekturen) des Skriptums 1984/85 erstellt.

Herr DI Stephan Natschläger und Herr DI Mag.Dr. Christian Kloimböck überarbeiteten das Manuskript und brachten weitere Korrekturen an. Bis auf Abschnitt 12-4 und den angebrachten Korrekturen ist der Inhalt mit der früheren Version weitgehend identisch.

Linz, 20.9.1998

Urbaan M. Titulaer

# 1 Empirische Grundlagen der Quantenmechanik

## 1.1 Historische Vorbemerkungen

Die Zeit um die letzte Jahrhundertwende war eine Krisenzeit der (theoretischen) Physik. Die klassischen Gebiete der theoretischen Physik (Mechanik, Elektrodynamik, Thermodynamik) hatten ihre fast endgültige Form gefunden. Versuche, diese erfolgreichen Theorien auch im atomaren Bereich anzuwenden, führten aber zu fundamentalen Schwierigkeiten. Die wichtigsten waren:

- Die Stabilität von Atomen und Festkörpern: Es gab viele Indizien, daß Atome aus Kernen und Elektronen aufgebaut sind (Rutherfordsche Streuversuche, Lorentzsche Theorie des Zeeman-Effektes), wobei die Elektronen eine Art Planetenbahn um den positiv geladenen Kern beschreiben. Nach der klassischen Elektrodynamik würde ein solches Gebilde instabil sein und unter Emission von Licht immer höherer Frequenz immer enger zusammenschrumpfen. Dies wird nicht so beobachtet. Im allgemeinen emittieren Atome kein Licht, und wenn, dann ganz bestimmte charakteristische Frequenzen, und nicht das vorhergesagte Kontinuum mit dauernd ansteigender Frequenz. Auch kann aus diesem Modell die Größe der Atome nicht vorhergesagt werden: Planetenbahnen gibt es im Prinzip mit beliebigen Abständen zur Sonne, während alle Wasserstoffatome (im Grundzustand) gleich groß zu sein scheinen.
- Die Theorie der spezifischen Wärme: Nach der klassischen kinetischen Gastheorie, die auf Boltzmann und Maxwell zurückgeht, müßte im thermischen Gleichgewicht jeder Freiheitsgrad im Mittel eine Menge Energie gleich  $\frac{1}{2}k_B T$ , mit  $k_B$  die Boltzmannsche Konstante und  $T$  die absolute Temperatur, "besitzen". Spezifische Wärmen wären danach temperaturunabhängig und ganz einfach zu berechnen. Eine solche Rechnung liefert in der Tat für Edelgase bei nicht zu niedrigen Temperaturen das richtige Ergebnis, falls man die inneren Freiheitsgrade der Atome vernachlässigt. Für aus mehratomigen Molekülen bestehende Gase liefert diese Art von Rechnung immer einen zu hohen Wert: das Experiment deutet an, daß gewisse Freiheitsgrade "eingefroren" sein müssen. Auch die experimentell gefundenen Temperaturabhängigkeiten, vor allem bei Festkörpern, können aus der klassischen Theorie

überhaupt nicht verstanden werden. Ein Extremfall ist das Strahlungsfeld. Dieses hat unendlich viele Moden, müßte damit auch unendlich viel Energie schlucken können, und könnte nie mit einem materiellen System ins Gleichgewicht geraten. Experimentell findet man sehr wohl eine endliche Energiedichte und eine ganz bestimmte Verteilung der Energie über die Frequenzen, die berühmte Plancksche Verteilung der Hohlraumstrahlung.

Der Schlüssel zur Lösung dieser Rätsel wurde über die Betrachtung einer dritten Klasse unerwarteter Phänomene, die man unter dem Sammelbegriff Welle-Teilchen-Dualismus einordnen kann, gefunden. Wir werden deshalb letztere Phänomene zuerst etwas genauer betrachten und danach zeigen, wie sie Ansätze liefern für eine Theorie, die im Stande war, die oben angedeuteten Rätsel zu lösen, oder zumindest eine konsistente Beschreibung für sie zu liefern. Wir werden dabei zuerst einige Eigenschaften des Lichtfeldes etwas näher studieren; wir werden sehen, daß das Licht neben seinem unbestrittenen Wellencharakter auch einige typische Merkmale eines aus diskreten Teilchen bestehenden Systems zeigt.

## 1.2 Quantenrauschen der Lichtintensität

Jedes Meßinstrument registriert bei genügend schwacher Beleuchtung das Licht in diskreten Mengen. Beispiele sind die Körner auf einer photographischen Platte, die Zählpulse eines Photomultipliers oder die Strompulse im Ausgangsnerv einer biologischen Rezeptorzelle. Die Verteilung in Raum und Zeit dieser elementaren Meßereignisse wird bei Wiederholung des Experiments nie genau gleich wiedergefunden; sie ist statistisch schwankend. Die Mittelwerte können aber aus der klassischen Lichtintensität berechnet werden, und zwar gilt: die mittlere Dichte der elementaren Ereignisse ist proportional zur klassischen Lichtintensität  $I_{kl}(\vec{r})$ .

Für eine photographische Platte (bei genügend schwacher Beleuchtung) gilt:

$$\text{mittlere Dichte der geschwärzten Körner} \sim I_{kl}(\vec{r})$$

Für einen Photorezeptor oder Photomultiplier (im Zeitablauf):

$$\text{mittlere Pulsdichte} \sim I_{kl}(t)$$

Auch dies gilt wieder nur für genügend schwache Beleuchtung, wobei die Pulse einander nicht überlappen oder auf sonstige Weise beeinflussen (Totzeitkorrekturen usw.). Detektoren absorbieren offensichtlich aus dem Lichtfeld diskrete Energiemengen, auch Quanten genannt. Die Zahl der registrierten Quanten ist nach dem **Korrespondenzprinzip** im Mittel der klassischen Lichtintensität proportional:

$$\langle N(\vec{r}, t) \rangle \sim I_{kl}(\vec{r}, t)$$

Der Mittelwert soll dabei interpretiert werden als Mittelung über vielen Wiederholungen desselben Experiments (mit jeweils neu gestarteten Uhren, gegebenenfalls auch neue Nullpunkte für  $\vec{r}$ ).

### Intensität und Feldstärke

Aus der klassischen Elektrodynamik wissen wir, daß die Intensität dem Quadrat der elektrischen Feldstärke proportional ist. Auch die Leistungsaufnahme vieler Detektoren spricht auf diese Größe an. Z.B.: ein idealer Ohmscher Widerstand kann als gutes Modell eines Absorbers (Bolometers) dienen. Dessen Leistungsaufnahme ist

$$L = \vec{J} \cdot \vec{E} = \sigma \vec{E}^2 \quad (*)$$

Dies ist natürlich eine Idealisierung; ein Bolometer ist ein relativ träges Gerät und kann sehr rasche Schwankungen des Feldes nicht mitmachen. Um dessen Rechnung zu tragen, betrachten wir die Fourier-Transformierte von  $\vec{E}(t)$ , einfachheitshalber an einem festen Ort und mit fester Richtung (Polarisation)

$$\vec{E}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{E}(\omega) \cdot e^{-i\omega t} d\omega$$

und schreiben

$$\begin{aligned} \vec{E}(t) &= \vec{E}^+(t) + \vec{E}^-(t) \\ \vec{E}^+(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{+\infty} \hat{E}(\omega) \cdot e^{-i\omega t} d\omega \\ \vec{E}^-(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 \hat{E}(\omega) \cdot e^{-i\omega t} d\omega \end{aligned}$$



$\vec{E}^+(t)$  heißt "positiver Frequenzteil" von  $\vec{E}(t)$ ; es gilt

$$\vec{E}^+ = (\vec{E}^-)^*$$

Zum Beweis:

$$\hat{E}(-\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{E}(t) \cdot e^{-i\omega t} dt = [\hat{E}(\omega)]^*$$

und deshalb

$$(\vec{E}^-)^* = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 \hat{E}^*(\omega) \cdot e^{+i\omega t} d\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 \hat{E}(-\omega) \cdot e^{+i\omega t} d\omega$$

Umbenennung von  $\omega$  in  $-\omega$  liefert

$$\dots = \frac{1}{2\pi} \int_0^{+\infty} \hat{E}(\omega) \cdot e^{-i\omega t} d\omega = \vec{E}^+ \quad \text{q.e.d.}$$

Wir setzen jetzt in (\*) die Zerlegung von  $\vec{E}(t)$  ein:

$$L = \sigma \vec{E}^2 = \sigma (\vec{E}^+ + \vec{E}^-)^2 = \sigma \left[ (\vec{E}^+)^2 + (\vec{E}^-)^2 + 2 |\vec{E}^+|^2 \right] \quad (**)$$

Jetzt werden für schmalbändiges Licht, d.h. wenn  $\hat{E}(\omega)$  nur beträchtliche Werte annimmt für  $\omega_0 - \Delta\omega < \omega < \omega_0 + \Delta\omega$ , die ersten zwei Terme nur Frequenzen vom Betrag  $\sim 2\omega_0$  enthalten, wogegen der letzte Term Frequenzen bis zu  $2\Delta\omega$  enthält. Ein träger Detektor wird nur auf letztere reagieren, und es macht Sinn, eine effektive klassische Intensität zu definieren durch

$$I_{kl} \sim |\vec{E}^+|^2$$

Die klassische Intensität gibt die mittlere Zahl detektierter Lichtquanten, aber auch für jedes einzelne Quant die Wahrscheinlichkeit, daß es, falls es zur Zeit  $t$  überhaupt detektiert wird, in einem Volumen  $d^3\vec{r}$  um  $\vec{r}$  angetroffen wird:

$$W(\vec{r}) d^3\vec{r} = \frac{|\vec{E}^+(\vec{r})|^2 d^3\vec{r}}{\int |\vec{E}^+(\vec{r})|^2 d^3\vec{r}}$$

Ausdrücken dieser Form werden wir in dieser Vorlesung noch häufig begegnen. Die Quantenmechanik gibt Aussagen über Wahrscheinlichkeiten für gewisse Ereignisse; diese Wahrscheinlichkeiten werden ausgedrückt durch das Quadrat einer typischen, im allgemeinen komplexen Amplitude (die

Komplexität ist hier vielleicht etwas künstlich hineingebracht, der obige Ausdruck läßt sich aus einer vollständigen quantenmechanischen Theorie des Strahlungsfeldes aber auch strenger motivieren). Weiter ist noch wichtig, daß für die Amplituden das Superpositionsprinzip gilt: Mit  $\vec{E}_1^+(\vec{r})$  und  $\vec{E}_2^+(\vec{r})$  ist auch jede Linearkombination

$$\vec{E}^+(\vec{r}) = \lambda_1 \vec{E}_1^+(\vec{r}) + \lambda_2 \vec{E}_2^+(\vec{r})$$

eine mögliche Lösung der Maxwellschen Gleichungen. Eine solche Lösung läßt sich in der Praxis oft in einem Interferenzexperiment realisieren. Die Intensität ist nicht einfach die Summe sondern

$$I_{kl} \sim \left| \vec{E}^+(\vec{r}) \right|^2 = |\lambda_1|^2 \left| \vec{E}_1^+(\vec{r}) \right|^2 + |\lambda_2|^2 \left| \vec{E}_2^+(\vec{r}) \right|^2 + 2\text{Re} \left\{ \lambda_1^* \lambda_2 \vec{E}_1^+(\vec{r}) \vec{E}_2^+(\vec{r}) \right\}$$

Nach dem inzwischen vertrauteren Muster entsprechen den Interferenztermen für die klassische Intensität im Quantenbild Interferenzen in der Detektionswahrscheinlichkeit für einen Detektor im kombinierten Strahl. Nebenbei sei bemerkt, daß, insbesondere für die Untersuchung schwacher Lichtsignale, die Messung von Koinzidenzen von Quantenzählern, und von weiteren statistischen Eigenschaften ihrer Signale, oft die klassischen Techniken der Interferometrie ersetzen kann.

### 1.3 Energie und Impuls von Lichtquanten

Wir wollen jetzt versuchen, einige Eigenschaften der Lichtquanten zu bestimmen. Dazu betrachten wir, wie Einstein in seiner berühmten Arbeit von 1905 den Photoeffekt, der die Grundlage vieler Quantenzähler bildet:

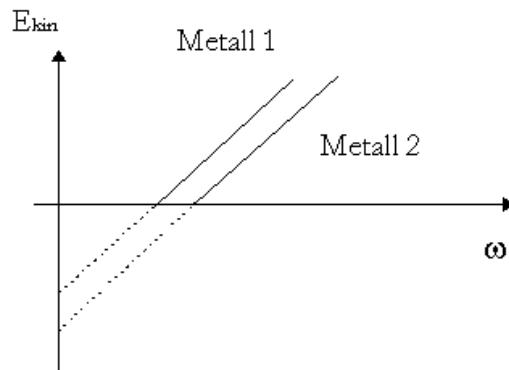
Licht einer gut bestimmten Frequenz trifft auf einer Metalloberfläche ein und setzt dabei Elektronen frei. Für die kinetische Energie solcher Elektronen findet man die Beziehung

$$E_{kin} = \hbar\omega - A$$

wobei  $A$  eine materialspezifische Konstante (die Austrittsarbeit) und  $\hbar$  eine Naturkonstante ist (Dirac-Konstante =  $h/2\pi$ ,  $h$ ... Planck-Konstante)  $\hbar = 1,0545 \cdot 10^{-27} \text{erg sec}$ .  $\omega$  ist die Kreisfrequenz des Lichtes, im weiteren schlicht "Frequenz" genannt.

Es liegt also nahe, dem Lichtquant eine Energie

$$E_\gamma = \hbar\omega$$



zuzuordnen. Diese Beziehung ist auch für andere Detektoren, wenn auch nicht immer so direkt, bestätigt worden. Weiter ist sie wesentlich für die Plancksche Berechnung des Spektrums der Hohlraumstrahlung, der wir später in der Vorlesung begegnen werden. Bekanntlich lieferte die Plancksche Rechnung die ersten Indizien für die Quantelung der Energie des Lichtfeldes.

### Impuls eines Lichtquants

Eine klassische elektromagnetische Welle trägt neben Energie auch Impuls (dieser führt zum Lichtdruck!). Die bei der Absorption übertragenen Mengen von Energie und Impuls stehen für eine ebene Welle in einem festen Verhältnis, das wir jetzt für einen idealen Ohmschen Absorber auswerten:

*Energieübertrag* (Leistungsdichte):

$$L = \vec{J} \cdot \vec{E} = \sigma \vec{E}^2$$

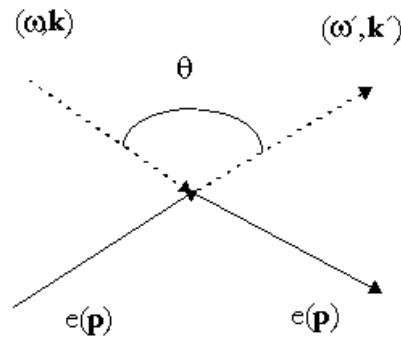
$$\vec{E} = \text{Re} \left\{ \vec{E}_0 \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t} \right\} = \vec{E}_0 \cdot \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$$

Also im Zeitmittel ( $\overline{\cos^2} = \frac{1}{2}$ )

$$\bar{L} = \frac{1}{2} \sigma \vec{E}_0^2$$

Der *Impulsübertrag* erfolgt über die Lorentzkraft (der elektrische Beitrag ist linear in  $\vec{E}$  und überlebt die Zeitmittelung nicht). Die Kraftdichte ist:

$$\vec{F} = \frac{1}{c} \vec{J} \times \vec{B}$$



Aus der Maxwellgleichung  $\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \rightarrow \vec{B} = \frac{c}{\omega} \vec{k} \times \vec{E}$  folgt:

$$\vec{F} = \sigma \vec{E}_0 \times \frac{1}{\omega} (\vec{k} \times \vec{E}_0) \cos^2(\vec{k} \vec{r} - \omega t)$$

Weil  $\vec{k} \perp \vec{E}_0$ , und wieder  $\overline{\cos^2} = \frac{1}{2}$ , findet man im Zeitmittel

$$\overline{\vec{F}} = \frac{1}{2} \sigma \vec{E}_0^2 \frac{\vec{k}}{\omega} \text{ oder } \overline{\vec{F}} = \frac{\vec{k}}{\omega} \overline{L}$$

Durch Integration über gewisse Raum- und Zeitbereiche findet man aus der Leistungsdichte den Energieübertrag und aus der Kraftdichte den Impulsübertrag. Aus dem Verhältnis  $\overline{\vec{F}}/\overline{L}$  schließt man also für den Impuls eines Lichtquants

$$\vec{p}_\gamma = \hbar \vec{k}$$

Mit der Beziehung  $\omega = c |\vec{k}|$  für das Licht erhält man die Beziehung  $E = c |\vec{p}|$  zwischen Energie und Impuls des Lichtquants. Der Vergleich mit der Einsteinschen Beziehung

$$E = \sqrt{m_0^2 c^4 + c^2 p^2} \quad (m_0 \dots \text{Ruhemasse})$$

zeigt, daß sich das Lichtquant wie ein Teilchen mit Ruhemasse  $m_0 = 0$ , auch **Photon** genannt verhält.

Eine Bestätigung dieser Gedanken liefert der **Compton-Effekt**, d.h. die Streuung von Licht an (freien) Elektronen. Die Interpretation als Elektron-Photon Streuung liefert folgende Bilanzgleichungen, einfachheitshalber für  $\vec{p} = 0$  (Elektron anfangs in Ruhe):

$$\begin{aligned} \hbar \omega + mc^2 &= \hbar \omega' + c \sqrt{(mc)^2 + p'^2} \\ \hbar \vec{k} &= \hbar \vec{k}' + \vec{p}' \end{aligned}$$

Letztere Beziehung liefert

$$p'^2 = \hbar^2 (k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \theta)$$

wobei  $\theta$  der Streuwinkel ist, um den das Licht gestreut wird. Einsetzen in die erste Beziehung ergibt

$$\hbar^2 (\omega - \omega')^2 + m^2 c^4 + 2mc^2 \hbar (\omega - \omega') = m^2 c^4 + \hbar^2 (\omega^2 + \omega'^2 - 2\omega\omega' \cos \theta)$$

$$2mc^2 \hbar (\omega - \omega') = \hbar^2 \omega \omega' 2 (1 - \cos \theta)$$

oder

$$\frac{c}{\omega'} - \frac{c}{\omega} = \frac{\hbar}{mc} (1 - \cos \theta)$$

mit  $\frac{c}{\omega} = \frac{1}{k} = \frac{\lambda}{2\pi}$ :

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos \theta)$$

Diese Beziehung wurde in der Tat experimentell von Compton beobachtet; sie war vorher von Debye theoretisch berechnet worden. Die Proportionalitätskonstante  $\frac{h}{mc} \equiv \lambda_C$  heißt Compton-Wellenlänge. Aus dem Vorkommen der Planckschen Konstante  $h$  geht hervor, daß es sich hier um einen typischen Quanteneffekt handelt.

## 1.4 Wellencharakter von Elektronen

Im berühmten Davisson-Germer Experiment wurde beobachtet, daß ein Elektronenstrahl bei Transmission oder Reflexion an einem Kristallgitter Beugungsfiguren erzeugt, genauso wie Röntgenstrahlen. Weil man aus der Röntgenstreuung die Gitterkonstanten kennt, läßt sich hieraus die Wellenlänge der Materiewellen errechnen. Das Ergebnis ist

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{De Broglie-Beziehung})$$

oder für den Wellenvektor (gerichtet entlang  $\vec{p}$ )

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad \text{Genau wie für das Licht!}$$

Es liegt jetzt nahe, den Materiewellen auch eine Frequenz zuzuordnen, und zwar  $\omega = E/\hbar$ , wieder wie für das Licht. Mit  $E = c\sqrt{m^2c^2 + p^2} \approx mc^2 + p^2/2m$  erhält man allerdings sehr hohe Frequenzen; das Minimum beträgt

$$\omega_{min} = mc^2/\hbar \approx 7 \cdot 10^{20} \frac{1}{s}$$

Solche Frequenzen sind schwer meßbar! Es gibt aber einen prinzipielleren Einwand: Eine Frequenzmessung ist immer mit Absorption der untersuchten Welle verbunden. Elektronen können aber wegen der Ladungserhaltung (und Leptonenzahlerhaltung) niemals rückstandslos absorbiert werden. Wohl ist es aber möglich Schwebungen zwischen Teilwellen verschiedener Energie zu erzeugen. Für die Schwebungsfrequenz erhält man

$$\omega_{12} = \frac{1}{\hbar} (E_1 - E_2) \quad (\text{Bohrsche Frequenzbedingung})$$

Weil ohnehin nur Schwebungen experimentell zugänglich sind, macht es für nichtrelativistische Teilchen nichts aus, ob man für die Frequenz der Materiewellen

$$\omega = c\sqrt{(mc)^2 + p^2}/\hbar \quad \text{oder} \quad \omega = p^2/2m\hbar$$

ansetzt.

Ein erstes Beispiel dieser Frequenzbeziehung liefert wieder der Compton-Effekt. Im vorherigen Abschnitt wurde er gedeutet als Stoß zweier Teilchen, eines Elektrons und eines Photons. Alternativ kann man ihn aber auch interpretieren als die Beugung des Lichtfeldes an einer Schwebung zwischen der einfallenden und der ausfallenden Elektronenwelle. Wellenvektor und Frequenz dieser Schwebung betragen

$$\vec{k}_s = (\vec{p}' - \vec{p})/\hbar \quad \omega_s = (p'^2 - p^2)/2m\hbar$$

Offensichtlich kann dasselbe Ereignis auf zwei Weisen beschrieben werden: in "Wellensprache" oder in "Teilchensprache". Die zwei Beschreibungen sind beide gleich zutreffend. Dieser Sachverhalt heißt **Dualismus** oder **Komplementarität**.

### Die freie Schrödingergleichung.

Es liegt jetzt nahe, zur Beschreibung der Materiewellen ein Wellenfeld einzuführen, als Analogon des Feldes  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  für das Photon. Die Gleichung, der es gehorcht, soll als Lösungen ebene Wellen haben mit  $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$  und  $\omega = p^2/2m\hbar$ , also mit der Dispersionsbeziehung  $\omega = \hbar k^2/2m$  (alles nur für freie Teilchen!). Eine Gleichung, die dieses erfüllt, ist die freie Schrödinger-Gleichung:

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

Diese Gleichung hat offensichtlich die erwünschten ebenen Wellen als Lösungen. Weiters ist sie linear: nach dem Superpositionsprinzip ist mit jedem Paar von Lösungen auch eine beliebige Linearkombination Lösung der Gleichung. Falls wir als physikalische Interpretation festlegen

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

[in Worten:  $|\psi|^2$  gibt die Wahrscheinlichkeit (bei geeigneter Normierung) ein Elektron zur Zeit  $t$  am Ort  $\vec{r}$  zu detektieren], so ermöglicht das Superpositionsprinzip das Auftreten von Interferenzerscheinungen, genau wie in der Optik. **Bemerkung:** Die Freiheit für die Frequenz entweder  $p^2/2m\hbar$  oder  $(mc^2 + p^2/2m)/\hbar$  zu wählen, hat offensichtlich für die physikalisch relevante Größe  $W(\vec{r}, t)$  keine Bedeutung.

Eine weitere Analogie mit der Optik ist das Auftreten von Beugung: führt man einen (schwachen) Elektronenstrahl durch einen Spalt oder Doppelspalt, so entstehen auf einem phosphoreszierenden Schirm hinter dem Spalt oder Doppelspalt die typischen aus der Optik bekannten Beugungsfiguren.

### Diskrete Energieniveaus und stehende Wellen

Die oben angedeutete Dispersionsbeziehung gilt nur für freie Elektronen. Für ein Elektron in einem äußeren Potential  $V(\vec{r})$  lautet die Beziehung zwischen Impuls und Energie

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$$

Nach unseren obigen Kriterien ist für das zuzuordnende Wellenfeld eine ebene Welle nicht zu erwarten. Vielmehr handelt es sich um das Analogon eines Mediums mit ortsabhängigem Brechungsindex. Wie aus der Optik bekannt, kann man durch geschickte Wahl des Brechungsindexprofils Lichtleiter und Resonatoren herstellen. Im letzten Fall treten stehende Wellen auf und im

Resonator können sich nur Wellen ganz bestimmter Frequenzen (Eigenfrequenzen) ausbilden. Es wurde zuerst von Schrödinger erkannt, daß das Potential des Kerns für eine Elektronenwelle genau einen solchen Resonator bildet (in seiner Arbeit "Quantisierung als Eigenwertproblem"). In den berühmten Stoßversuchen von Franck und Hertz wurde in der Tat bestätigt, daß die Elektronen in einem Atom nur ganz bestimmte Energien  $E_n$  annehmen können. Übergänge sind möglich und oft verbunden mit der Emission von Licht mit der Frequenz  $\omega_{mn} = (E_n - E_m)/\hbar$ , also wieder die schon begegnete Schwebungsfrequenz zwischen den zwei beteiligten stehenden Materiewellen.

### 1.5 Zusammenfassung; Forderungen an eine Quantentheorie

1. Mit Elektronen, und anderen Elementarteilchen, ist immer ein Wellenfeld verknüpft, das einer linearen Wellengleichung gehorcht. Nach dem Superpositionsprinzip ist jede Linearkombination zweier Lösungen dieser Gleichung wieder eine Lösung: die Lösungen bilden einen linearen Raum, wie die Lösungen der freien Maxwellgleichungen.
2. Das Betragsquadrat der Wellenamplitude liefert die Wahrscheinlichkeit, das entsprechende Teilchen zu detektieren. Auch die "klassischen" Wellen (Licht, Schall, Oberflächenwellen) können sich letztendlich nur als diskrete Teilchen (Quanten) manifestieren. Dies wird immer offensichtlicher bei Erniedrigung der Energie.
3. Falls die Welle einen wohldefinierten Wellenvektor, bzw. eine wohldefinierte Frequenz hat, so hat das korrespondierende Teilchen einen wohldefinierten Impuls bzw. Energie nach den Korrespondenzregeln

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad \text{bzw.} \quad E = \hbar \omega$$



## 2 Quantentheorie der Polarisationszustände eines Photons

Nach dieser heuristischen Einführung werden wir jetzt eine Theorie vom obigen Typ konkret konstruieren. Allerdings werden wir uns zuerst mit einem mathematisch sehr einfachen Beispiel beschäftigen, wobei wir uns nicht mit Ort, Energie und Impuls eines Teilchens beschäftigen, sondern mit seinen "inneren Freiheitsgraden". Das einfachste Beispiel eines solchen inneren Freiheitsgrades ist der Polarisationszustand eines Photons.

### 2.1 Der Zustandsraum

Wir betrachten die folgende Versuchsanordnung: Eine ebene, monochromatische Lichtwelle mit komplexem Signal

$$\vec{E}^+ = \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} e^{ikz - i\omega t} \quad (A_x, A_y \text{ komplex})$$

fällt auf einen Detektor in der  $x - y$ -Ebene. Die Welle sei so schwach, daß einzelne Quanten registriert werden können. Wir haben weiter einen Satz von Polarisationsfiltern zur Verfügung, die wir nach Belieben in den Strahl einbringen können:

ein  $x$ -Filter läßt nur in  $x$ -Richtung polarisiertes Licht durch

ein  $y$ -Filter läßt nur in  $y$ -Richtung polarisiertes Licht durch

ein  $+$ -Filter läßt nur positiv zirkular polarisiertes Licht durch

ein  $-$ -Filter läßt nur negativ zirkular polarisiertes Licht durch

Klassisch gilt für die Intensitäten mit und ohne Filter:

$$\frac{I_x}{I} = \frac{\text{Intensität mit } x\text{-Filter}}{\text{Intensität ohne Filter}} = \frac{|A_x|^2}{|A_x|^2 + |A_y|^2}$$

und analog

$$\frac{I_y}{I} = \frac{|A_y|^2}{|A_x|^2 + |A_y|^2}$$

Mit den klassischen Intensitäten korrespondieren in einer Quantentheorie Wahrscheinlichkeiten:

$W_x \sim I_x =$  Wsch. ein Quant hinter dem  $x$ -Filter zu finden

$W_y \sim I_y =$  Wsch. ein Quant hinter dem  $y$ -Filter zu finden

$W \sim I = I_x + I_y =$  Wsch. ein Quant ohne Filter (oder vor dem Filter) zu finden

**Normierte Amplituden.** Angenommen wir haben feststellen können, daß sich genau ein Quant im Apparat befindet. (Z.B. durch Einbauen eines Zählrohres vor dem Filter - technisch nur möglich für genügend hochfrequentes Licht). Wir können dann die normierten Amplituden

$$a_x = \frac{A_x}{|\vec{A}|} \quad a_y = \frac{A_y}{|\vec{A}|} \quad |\vec{A}|^2 = |A_x|^2 + |A_y|^2$$

eingeführen. Die Betragsquadrate dieser Amplituden

$$W_x = |a_x|^2 \quad W_y = |a_y|^2$$

geben jetzt die Wahrscheinlichkeit, daß das Quant das  $x$ -Filter, bzw. das  $y$ -Filter passiert, an.

Falls ein Quant ein  $x$ -Filter passiert hat, so wird es auch beliebig viele weitere  $x$ -Filter passieren (klassisch wird die Intensität ja auch nicht weiter erniedrigt durch weitere, hier als ideal angenommene, Filter!).

**Definition:** Ein Quant, das ein  $x$ -Filter passiert hat, befindet sich im Zustand der  $x$ -Polarisation. Dieser Zustand wird mit  $|x\rangle$  angedeutet;  $|x\rangle$  heißt "ket"-Symbol. Analog definiert man:

$|y\rangle$  = Zustand eines Quants nach Passieren des  $y$ -Filters

$|+\rangle$  = Zustand eines Quants nach Passieren des  $+$ -Filters

$|-\rangle$  = Zustand eines Quants nach Passieren des  $-$ -Filters

**Superpositionsprinzip.** Klassisch kann man durch Überlagerung von zwei linear polarisierten Wellen mit fester Phasenbeziehung eine zirkular polarisierte Welle erzeugen (und umgekehrt). Dies wird ausgedrückt durch die Beziehung zwischen den Einheitsvektoren für die Polarisationsrichtung:

$$\begin{aligned} \vec{e}_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_x + i\vec{e}_y) & \vec{e}_- &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_x - i\vec{e}_y) \\ \vec{e}_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_+ + \vec{e}_-) & \vec{e}_y &= \frac{1}{i\sqrt{2}} (\vec{e}_+ - \vec{e}_-) \end{aligned}$$

Diese Beziehungen der klassischen Felder übertragen wir jetzt auf die Zustände:

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|x\rangle + i|y\rangle) & |-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|x\rangle - i|y\rangle) \\ |x\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle + |-\rangle) & |y\rangle &= \frac{1}{i\sqrt{2}} (|+\rangle - |-\rangle) \end{aligned}$$

Weiters kann man noch einen Zustand mit linearer Polarisation in der Richtung  $\vec{n} = n_x \vec{e}_x + n_y \vec{e}_y$  (mit  $n_x^2 + n_y^2 = 1$ ) definieren durch

$$|\vec{n}\rangle = n_x |x\rangle + n_y |y\rangle$$

und einen Zustand elliptischer Polarisation durch

$$|\vec{a}\rangle = a_x |x\rangle + a_y |y\rangle$$

mit komplexen  $a_x$  und  $a_y$ , normiert auf  $|a_x|^2 + |a_y|^2 = 1$ .

Die möglichen Zustände bilden also einen zweidimensionalen, komplexen linearen Vektorraum, auch **Zustandsraum** genannt (genauer gesagt korrespondieren nur die Vektoren mit Länge eins zu Polarisationszuständen eines Lichtquants, und gehören Vektoren, die sich nur durch einen Phasenfaktor unterscheiden, zum selben Zustand).

**Bemerkung:** Die Korrespondenz folgt nicht zwingend aus dem klassischen Ausdruck. Die Korrespondenz beruht auf einem Vergleich von Betragsquadraten mit Intensitäten, und wir hätten gewisse Phasenfaktoren etwas anders wählen können. Im nächsten Kapitel werden wir diese Freiheit zur Vereinfachung der Darstellung ausnutzen. Im hiesigen Kontext ist sie aber eher lästig.

Die Zustände  $|x\rangle$  und  $|y\rangle$ , aber z.B. auch  $|+\rangle$  und  $|-\rangle$ , bilden eine Basis des Zustandsraumes: jeder Zustand kann geschrieben werden als

$$|\vec{a}\rangle = a_x |x\rangle + a_y |y\rangle \quad ; \quad |a_x|^2 + |a_y|^2 = 1$$

oder auch

$$|\vec{a}\rangle = a_+ |+\rangle + a_- |-\rangle \quad ; \quad |a_+|^2 + |a_-|^2 = 1$$

Die Entwicklungsamplituden  $a_x$ ,  $a_y$ ,  $a_+$  und  $a_-$  haben wieder die Wahrscheinlichkeitsinterpretation

$$|a_x|^2 = \text{Wsch., daß ein mit } |a\rangle \text{ präpariertes Quant ein } x\text{-Filter passiert}$$

$$|a_+|^2 = \text{Wsch., daß ein mit } |a\rangle \text{ präpariertes Quant ein } +\text{-Filter passiert}$$

usw.

Die Amplituden  $a_+$  und  $a_-$  sind natürlich durch  $a_x$  und  $a_y$  vollständig bestimmt. Eine einfache Rechnung zeigt

$$a_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_x - ia_y) \quad a_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_x + ia_y)$$

$$a_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_+ + a_-) \quad a_y = \frac{i}{\sqrt{2}} (a_+ - a_-)$$

## 2.2 Skalarprodukt und dualer Zustandsraum

Im vorhergehenden Abschnitt begegneten wir schon der typischen Aufgabenstellung: Falls ein Quant im Zustand  $|\vec{a}\rangle$  präpariert worden ist, was ist dann die Chance, daß es ein  $\vec{c}$ -Filter passiert? Die Antwort wurde dadurch gefunden, daß wir die Projektion von  $|\vec{a}\rangle$  auf den durch das  $\vec{c}$ -Filter präparierten Zustand  $|\vec{c}\rangle$  bildeten. Aus der linearen Algebra wissen wir, daß man eine solche Projektion durch ein Skalarprodukt bilden kann, wofür wir folgende Notation einführen:

$$\langle \vec{c} | \vec{a} \rangle \equiv \text{Amplitude mit der } |\vec{c}\rangle \text{ in } |\vec{a}\rangle \text{ vorkommt}$$

Die gesuchte Wahrscheinlichkeit ist das Betragsquadrat dieser Amplitude

$$W_{\vec{c}\vec{a}} = |\langle \vec{c} | \vec{a} \rangle|^2 = \begin{array}{l} \text{Wsch., daß ein Quant ein } \vec{c}\text{-Filter passiert,} \\ \text{falls es im Zustand } |\vec{a}\rangle \text{ ist.} \end{array}$$

Wir sehen hier, daß ein Filter auf zwei Weisen funktionieren kann:

1. Als Polarisator präpariert es das Quant im Zustand  $|\vec{a}\rangle$
2. Als Analysator fragt es ab, mit welcher Amplitude der Zustand  $|\vec{a}\rangle$  im angebotenen Zustand vorhanden ist.

Es ist üblich, nach Dirac, mit dieser Abfragefunktion des  $\vec{c}$ -Filters einen Abfrage- oder "bra"-Vektor  $\langle \vec{c} |$  zu assoziieren. Die bra-Vektoren bilden mathematisch den zu dem Zustandsraum dualen Vektorraum (zum ursprünglichen isomorph!). Die Zuordnung, auch **Adjunktion** genannt, ist antilinear

$$|\vec{a}\rangle = a_x |x\rangle + a_y |y\rangle \implies \langle \vec{a} | = a_x^* \langle x | + a_y^* \langle y |$$

Das Skalarprodukt hat damit die Eigenschaften:

1. Linearität im zweiten Argument:

$$\langle \vec{c} | [a_1 |1\rangle + a_2 |2\rangle] = a_1 \langle \vec{c} | 1\rangle + a_2 \langle \vec{c} | 2\rangle$$

2. Antilinearität im ersten Argument: falls  $|\vec{c}\rangle = c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle$  dann:

$$\langle \vec{c} | \vec{a} \rangle = c_1^* \langle 1 | \vec{a} \rangle + c_2^* \langle 2 | \vec{a} \rangle$$

3. (Folgt aus 1 und 2): Faktorvertauschung bedeutet komplex konjugieren:

$$\langle \vec{a} | \vec{c} \rangle = \langle \vec{c} | \vec{a} \rangle^*$$

Für die physikalische Interpretation beinhaltet dies das Reziprozitätsgesetz:

$$W_{\vec{c}\vec{a}} = W_{\vec{a}\vec{c}}$$

In Worten: die Wsch., daß ein im  $|\vec{c}\rangle$ -Zustand präpariertes Quant ein  $\vec{a}$ -Filter passiert, ist gleich der Wsch., daß ein im  $|\vec{a}\rangle$ -Zustand präpariertes Quant ein  $\vec{c}$ -Filter passiert.

Aus den obigen Linearitätsannahmen kann man jedes Skalarprodukt herleiten, falls man die Skalarprodukte der Basisvektoren kennt. Für die Norm jedes Einheitsvektors soll man eins wählen:

$$\langle x | x \rangle = \langle y | y \rangle = 1$$

Weiter soll kein Quant durch zwei gekreuzte Filter hindurchkommen können:

$$\langle x | y \rangle = \langle y | x \rangle = 0$$

Aus den Linearitätseigenschaften folgt jetzt:

$$\begin{aligned} \langle x | + \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} & ; & \quad \langle y | + \rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} \quad usw. \\ \langle + | x \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} & ; & \quad \langle + | y \rangle = \frac{-i}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

und weiter

$$\begin{aligned} \langle + | + \rangle &= \langle - | - \rangle = 1 \\ \langle + | - \rangle &= \langle - | + \rangle = 0 \end{aligned}$$

also, die Basis  $\{|+\rangle, |-\rangle\}$  benimmt sich genau wie  $\{|x\rangle, |y\rangle\}$ .

### Zerlegung nach einer Basis; Reihen- und Spaltenvektoren

Die Zerlegung eines willkürlichen Vektors nach einer Basis kann man in der eben durchgeführten Notation auch wie folgt ausdrücken:

$$|\vec{a}\rangle = |x\rangle \langle x | \vec{a} \rangle + |y\rangle \langle y | \vec{a} \rangle = |+\rangle \langle + | \vec{a} \rangle + |-\rangle \langle - | \vec{a} \rangle$$

bzw.

$$\langle \vec{a} | = \langle \vec{a} | x \rangle \langle x | + \langle \vec{a} | y \rangle \langle y | = \langle \vec{a} | + \rangle \langle + | + \langle \vec{a} | - \rangle \langle - |$$

Die Entwicklungskoeffizienten werden also gegeben durch

$$\begin{aligned} a_x &= \langle x | \vec{a} \rangle & ; & & a_y &= \langle y | \vec{a} \rangle \\ a_+ &= \langle + | \vec{a} \rangle & ; & & a_- &= \langle - | \vec{a} \rangle \end{aligned}$$

Der abstrakte Vektor  $|\vec{a}\rangle$  ist völlig charakterisiert durch seinen Entwicklungskoeffizienten bezüglich einer Basis. Er wird gelegentlich auch dargestellt durch einen aus den Entwicklungskoeffizienten gebildeten Spaltenvektor:

$$|\vec{a}\rangle \xrightarrow{\text{Darst.}} \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \end{pmatrix} \text{ oder } \begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix}$$

Dem bra-Vektor ordnet man den adjungierten Zeilenvektor zu

$$\langle \vec{a} | \Rightarrow \begin{pmatrix} a_x^* & a_y^* \end{pmatrix} \text{ oder } \begin{pmatrix} a_+^* & a_-^* \end{pmatrix}$$

Die Adjunktion  $|\vec{a}\rangle \rightarrow \langle \vec{a} |$  wird also durch Kippen und komplex Konjugieren des Spaltenvektors dargestellt.

Für das Skalarprodukt findet man die Darstellung

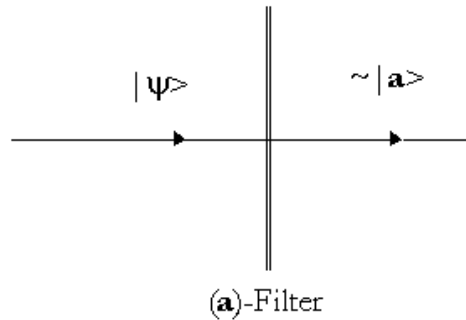
$$\begin{aligned} \langle \vec{a} | \vec{c} \rangle &\xrightarrow{\text{Darst.}} \begin{pmatrix} a_x^* & a_y^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_x \\ c_y \end{pmatrix} = a_x^* c_x + a_y^* c_y \\ \text{bzw.} &\quad \begin{pmatrix} a_+^* & a_-^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix} = a_+^* c_+ + a_-^* c_- \end{aligned}$$

Die Darstellung macht also aus den abstrakten Elementen des Zustandsraumes die üblichen Gebilde der einfachen Vektorrechnung. Die Darstellung setzt aber die Festlegung einer Basis voraus, ist also weniger allgemein.

## 2.3 Operatoren

Ein Operator ist eine lineare Abbildung der Vektoren des Zustandsraumes. Operatoren treten in der Quantenmechanik in verschiedenen Zusammenhängen auf. Wir betrachten hier drei Beispiele:

1. **Wirkung eines Filters:** Der Effekt des Einbringens eines Filters im Strahlengang läßt sich in zwei Schritte zerlegen:



(a) als Analysator fragt es die Amplitude  $\langle \vec{a} | \psi \rangle$  ab

(b) als Polarisator erzeugt es den Zustand  $|\vec{a}\rangle$ , mit der Amplitude des Analysators als Vorfaktor (Überlebensamplitude).

Zusammen ergibt dies die Abbildung

$$|\psi\rangle \longrightarrow |\psi'\rangle = |\vec{a}\rangle \langle \vec{a} | \psi \rangle$$

Die Wirkung des Filters wird also beschrieben durch die Projektion

$$P_{\vec{a}} = |\vec{a}\rangle \langle \vec{a}|$$

(Projektionseigenschaft:  $P_{\vec{a}}^2 = |\vec{a}\rangle \underbrace{\langle \vec{a} | \vec{a} \rangle}_{=1} \langle \vec{a}| = |\vec{a}\rangle \langle \vec{a}| = P_{\vec{a}}$ )

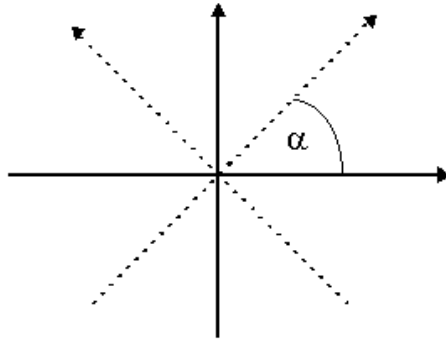
Beispiel: Wirkung eines  $x$ -Filters:  $P_x = |x\rangle \langle x|$  angewandt auf  $|\psi\rangle = \cos \alpha |x\rangle + \sin \alpha |y\rangle$  liefert  $P_x |\psi\rangle = \cos \alpha |x\rangle$ , also eine Projektion auch im geometrischen Sinne.

2. **Transformationen.** Ein Beispiel ist die Drehung der Polarisationssebene, z.B. durch den Durchgang durch ein doppelbrechendes Medium (oder eine Koordinatentransformation).

Aus der Abbildung 4 liest man für die Drehung um einen Winkel  $\alpha$  ab:

$$T_{\alpha} |x\rangle = \cos \alpha |x\rangle + \sin \alpha |y\rangle$$

$$T_{\alpha} |y\rangle = -\sin \alpha |x\rangle + \cos \alpha |y\rangle$$



Zusammengefaßt zu einem Operator ergibt dies:

$$T_\alpha = (\cos \alpha |x\rangle + \sin \alpha |y\rangle) \langle x| + (-\sin \alpha |x\rangle + \cos \alpha |y\rangle) \langle y|$$

oder

$$T_\alpha = \cos \alpha [|x\rangle \langle x| + |y\rangle \langle y|] + \sin \alpha [|y\rangle \langle x| - |x\rangle \langle y|]$$

Es ist instruktiv, diesen Operator auch in der Basis  $\{|+\rangle, |-\rangle\}$  zu bestimmen. Wir finden

$$T_\alpha |+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\cos \alpha - i \sin \alpha) |x\rangle + (\sin \alpha + i \cos \alpha) |y\rangle] = e^{-i\alpha} |+\rangle$$

$$T_\alpha |-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\cos \alpha + i \sin \alpha) |x\rangle + (\sin \alpha - i \cos \alpha) |y\rangle] = e^{+i\alpha} |-\rangle$$

also

$$T_\alpha = e^{-i\alpha} |+\rangle \langle +| + e^{+i\alpha} |-\rangle \langle -|$$

Mit der Adjunktion  $\alpha |\vec{a}\rangle \longleftrightarrow \alpha^* \langle \vec{a}|$  für Vektoren ist auch eine Adjunktion von Operatoren verbunden

$$\alpha |\vec{a}\rangle \langle \vec{c}| \longleftrightarrow \alpha^* |\vec{c}\rangle \langle \vec{a}|$$

Der Adjungierte eines Operators  $T$  wird mit  $T^\dagger$  angedeutet. Aus beiden obigen Darstellungen sieht man sofort

$$T_\alpha^\dagger = T_{-\alpha} = [T_\alpha]^{-1}$$

Also führt der adjungierte Operator auf genau die inverse Drehung über den Winkel  $-\alpha$ ,



die die ursprüngliche Drehung rückgängig macht. Ein Operator  $U$  mit der Eigenschaft

$$U^\dagger U = U U^\dagger = I \quad \text{heißt } \mathbf{unitär}$$

Dabei ist  $I = |x\rangle\langle x| + |y\rangle\langle y| = |+\rangle\langle +| + |-\rangle\langle -|$  die Identität, d.h. der Operator der jeden Vektor auf sich selbst abbildet (Nachrechnen!)

3. **Observable.** In der Quantenmechanik bezeichnet man als "Observable" eine Größe, für die eine Meßvorschrift angebar ist. Beispiele sind: Impuls oder Energie eines Teilchens, Drehimpuls eines Teilchens oder eines Systems von Teilchen. Für das in diesem Kapitel diskutierte System könnte eine Meßanordnung aus einer Kombination von Filter und Detektor bestehen. Die Antwort auf eine solche Anordnung ist aber nicht in jedem Zustand vorher-sagbar, nur in gewissen Zuständen, hier für den von einem identischen Filter präparierten Zustand und den zu ihm orthogonalen Zustand. Etwas allgemeiner setzen wir an

Nur in bestimmten Zuständen hat eine Observable einen festen Wert. Diese Zustände heißen **Eigenzustände**; die zugehörigen Werte der Observable heißen **Eigenwerte**.

Durch Angabe von Eigenzuständen und Eigenwerten ist die Observable bestimmt. Die Menge der Eigenwerte heißt das **Spektrum** der Observable.

**Beispiel:** Drehimpuls eines Lichtquants (in der  $\vec{k}$ -Richtung)

Eine elektrodynamische Rechnung (Maxwellscher Spannungstensor) ergibt den bei Absorption einer zirkular polarisierten Welle absorbierten Drehimpuls. Analog zur Bestimmung des Impulses finden wir so:

Ein Lichtquant im  $|+\rangle$ -Zustand überträgt Drehimpuls  $+\hbar$

Ein Lichtquant im  $|-\rangle$ -Zustand überträgt Drehimpuls  $-\hbar$

Wir setzen jetzt an, daß  $|+\rangle$  und  $|-\rangle$  Eigenvektoren des Drehimpulsoperators sind mit Eigenwerten  $+\hbar$  und  $-\hbar$ :

$$S_z |+\rangle = \hbar |+\rangle \quad ; \quad S_z |-\rangle = -\hbar |-\rangle$$

Damit ist der Operator aber bereits festgelegt:

$$S_z = \hbar |+\rangle\langle +| - \hbar |-\rangle\langle -| \quad \text{Operator des "Photonspins"}$$

Wir sehen:

- (a) die Eigenvektoren bilden eine Basis
- (b) die Eigenwerte sind reell (weil Meßwerte)

Aus beiden Eigenschaften geht hervor:

$$S_z^\dagger = S_z : S_z \text{ ist } \mathbf{selbstadjungiert} \text{ (auch: } \mathbf{hermitesch})$$

Für jede Observable kann man eine Form angeben wie oben für  $S_z$ :

$$A = \sum_k \alpha_k |\alpha_k\rangle\langle \alpha_k|$$

Diese Form heißt **Spektraldarstellung**. Die Eigenwerte  $\alpha_k$  sind reell; die Eigenzustände  $|\alpha_k\rangle$  bilden eine Basis. Dies beinhaltet insbesondere:

$$\mathbf{Orthogonalität} = \langle \alpha_i | \alpha_k \rangle = \delta_{ik} \left\{ \begin{array}{l} = 0 \text{ für } i \neq k \\ = 1 \text{ für } i = k \end{array} \right.$$

$$\mathbf{Vollständigkeit} = \sum_k |\alpha_k\rangle\langle \alpha_k| = I$$

Bemerkung: Gelegentlich gibt es für einen Eigenwert mehrere Eigenzustände (wie z.B. für den Operator  $I$ ). Auf die dann auftretenden Komplikationen gehen wir später ein. Das Fazit wird sein, daß eine Spektraldarstellung immer möglich ist, nur sind die darin auftretenden Eigenvektoren nicht mehr eindeutig bestimmt, wie wir schon aus den verschiedenen Darstellungen von  $I$  vermuten konnten.

Die nächste Frage ist: Was liefert eine Messung der Observable  $A$  für einen Zustand  $|\psi\rangle$  der kein Eigenzustand von  $A$  ist?

Als Beispiel ziehen wir wieder den Drehimpuls des Photons heran. Als Meßgerät könnte ein (+)-Filter kombiniert mit einem Detektor dienen. Registriert der Detektor das Quant, so hat es Spin den  $+\hbar$ , wird es nicht registriert, so hat es den Spin  $-\hbar$ .

Im Zustand  $|\psi\rangle = \psi_+ |+\rangle + \psi_- |-\rangle$  ist das Ergebnis einer solchen Messung nicht genau vorhersagbar; sie wird mit Wahrscheinlichkeit  $|\psi_+|^2 = |\langle +|\psi\rangle|^2$  das Ergebnis  $+\hbar$  und mit Wsch.  $|\psi_-|^2 = |\langle -|\psi\rangle|^2$  das Ergebnis  $-\hbar$  liefern. Für den allgemeinen Fall setzen wir also an:

Eine Messung von  $A$  im Zustand  $|\psi\rangle$  liefert immer einen Eigenwert  $\alpha_i$  von  $A$ ; jeder tritt auf mit der Wsch.  $W_{\psi\alpha_i} = |\langle \alpha_i|\psi\rangle|^2$ . Der Mittelwert vieler solcher Messungen wird gegeben durch

$$\overline{A^\psi} = \sum_i \alpha_i |\langle \alpha_i|\psi\rangle|^2 = \sum_i \langle \psi|\alpha_i\rangle \alpha_i \langle \alpha_i|\psi\rangle$$

In dieser Struktur erkennen wir die Spektraldarstellung

$$A = \sum_i \alpha_i |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i|$$

Also gilt

$$\overline{A^\psi} = \langle \psi|A|\psi\rangle$$

### Drehimpuls und Drehungen

Zum Schluß dieses Abschnittes diskutieren wir noch eine bemerkenswerte Beziehung zwischen den Operatoren

$$T_\alpha = e^{-i\alpha} |+\rangle \langle +| + e^{i\alpha} |-\rangle \langle -|$$

und

$$S_z = \hbar |+\rangle \langle +| - \hbar |-\rangle \langle -|$$

Es gilt die Beziehung

$$T_\alpha = e^{-\frac{i\alpha}{\hbar} S_z} \quad (*)$$

wobei wir die Operatorfunktion  $e^A$  über ihre Taylorreihe definieren (wie für Matrizen, siehe nächster Abschnitt):

$$e^A = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} A^k$$

Die Ausarbeitung ist besonders einfach für einen Operator in seiner Spektraldarstellung:

$$[|\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|]^k = |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i| \underbrace{|\alpha_i\rangle\langle\alpha_i| \dots |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|}_{k-1 \text{ mal}} |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i| = |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|$$

$$|\alpha_k\rangle\langle\alpha_k| \cdot |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i| = 0 \text{ für } i \neq k \text{ weil } \langle\alpha_k|\alpha_i\rangle = 0$$

also

$$e^A = \sum_i e^{\alpha_i} |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|$$

der obige Zusammenhang zwischen  $T_\alpha$  und  $S_z$  ist ein Beispiel dieser Formel. Ein zu (\*) äquivalenter Ausdruck ist:

$$\frac{d}{d\alpha} T_\alpha = -\frac{i}{\hbar} S_z T_\alpha$$

Mathematisch sagt man:  $\frac{1}{\hbar} S_z$  ist die Erzeugende [auf englisch: generator] der Drehungen um die z-Achse.

## 2.4 Matrixdarstellung von Operatoren

1. Die Wirkung eines Operators  $\Lambda$  auf einen Zustand  $|\psi\rangle$  liefert einen neuen Zustand  $|\psi'\rangle$  :

$$|\psi'\rangle = \Lambda |\psi\rangle \quad (*)$$

Jetzt zerlegen wir beide Zustände nach einer Basis  $|i\rangle$ :

$$|\psi\rangle = \sum_i \psi_i |i\rangle \quad \psi_i = \langle i|\psi\rangle$$

$$|\psi'\rangle = \sum_i \psi'_i |i\rangle \quad \psi'_i = \langle i|\psi'\rangle$$

Multiplizieren von (\*) mit  $\langle i|$  liefert jetzt:

$$\psi'_i = \langle i|\psi'\rangle = \sum_k \langle i|\Lambda|k\rangle \langle k|\psi\rangle$$

oder:

$$\psi'_i = \Lambda_{ik} \psi_k \quad \Lambda_{ik} = \langle i|\Lambda|k\rangle$$

Derselbe Sachverhalt wird auch ausgedrückt durch die Formel

$$\Lambda = \sum_{ik} \Lambda_{ik} |i\rangle\langle k|$$

Beweis:

$$\Lambda |\psi\rangle = \sum_{ik} \Lambda_{ik} \psi_k |i\rangle = \sum_i \psi'_i |i\rangle = |\psi'\rangle$$

Also, genau so wie wir den Zustandsvektor  $|\psi\rangle$  nach Zugrundelegung einer Basis durch den Spaltenvektor

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix} \quad \text{mit } \psi_i = \langle i | \psi \rangle \text{ darstellen können,}$$

so läßt sich der Operator  $\Lambda$  durch die Matrix mit Elementen  $\Lambda_{ik} = \langle i | \Lambda | k \rangle$  darstellen.

Beispiel: Der Operator  $T_\alpha$  in der  $|x\rangle - |y\rangle$ -Basis folgt aus der Darstellung auf S.24:

$$T_{\alpha,xx} = \langle x | T_\alpha | x \rangle = \cos \alpha = T_{\alpha,yy}$$

$$T_{\alpha,xy} = \langle x | T_\alpha | y \rangle = -\sin \alpha = -T_{\alpha,yx}$$

oder, als Matrix geschrieben:

$$\mathbf{T}_\alpha = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}$$

Adjunktion von Operatoren beinhaltet Spiegelung und komplexe Konjugation der Elemente:

$$\alpha |i\rangle \langle k| \xrightarrow{adj} \alpha^* |k\rangle \langle i|$$

also:

$$A_{ik} \xrightarrow{adj} A_{ki}^* \quad A_{ik}^\dagger = A_{ki}^*$$

Für einen selbstadjungierten (hermiteschen) Operator hat man also  $A_{ik} = A_{ki}^*$ . Wir prüfen dies nach für eine Observable in Spektraldarstellung:

$$A_{ik} = \langle i | A | k \rangle = \sum_l \alpha_l \langle i | \alpha_l \rangle \langle \alpha_l | k \rangle$$

$$A_{ki} = \langle k | A | i \rangle = \sum_l \alpha_l \langle \alpha_l | i \rangle \langle k | \alpha_l \rangle$$

Weil  $\alpha_l = \alpha_l^*$ ,  $\langle i | \alpha_l \rangle = \langle \alpha_l | i \rangle^*$  usw. folgt sofort

$$A_{ik} = A_{ki}^* \quad \text{q.e.d.}$$

Die in diesem Abschnitt konstruierten Matrizen hängen natürlich von der gewählten Basis ab. Ein Basiswechsel zwischen zwei orthonormalen Basen wird immer von einer unitären Matrix vermittelt: Die neue Basis sei gegeben durch

$$|\nu\rangle = \sum_i U_{\nu i} |i\rangle \quad \langle\mu| = \sum_i U_{\mu i}^* \langle i|$$

Es muß nun gelten:

$$\langle\mu | \nu\rangle = \delta_{\mu\nu} = \sum_{i,k} U_{\mu i}^* \langle i | k \rangle U_{\nu k} = \sum_i U_{\mu i}^* U_{\nu i}$$

Dies entspricht genau der Definition der adjungierten Matrix:

$$\delta_{\mu\nu} = \sum_i U_{\nu i} U_{i\mu}^\dagger \quad UU^\dagger = I$$

Für die Darstellung eines Zustandsvektors findet man:

$$\tilde{\psi}_\nu = \langle\nu | \psi\rangle = \sum_i U_{i\nu}^\dagger \langle i | \psi\rangle : \quad \tilde{\psi}_\nu = \sum_i U_{i\nu}^\dagger \psi_i$$

und für die Darstellung einer Matrix:

$$\tilde{\Lambda}_{\mu\nu} = \langle\mu | \Lambda | \nu\rangle = \sum_{i,k} U_{i\mu}^\dagger \langle i | \Lambda | k \rangle U_{\nu k} : \quad \tilde{\Lambda}_{\mu\nu} = \sum_{i,k} U_{i\mu}^\dagger \Lambda_{ik} U_{\nu k}$$

Wir sehen, daß die Transformation, die für die Basisvektoren natürlich aussieht, im Darstellungsraum etwas künstlich aussieht. Man kann Abhilfe schaffen dadurch, daß man eine Transformationsmatrix  $D_{\nu i} = U_{i\nu}^\dagger = U_{\nu i}^*$  einführt.

Dann gilt:

$$\tilde{\psi}_\nu = \sum_i D_{\nu i} \psi_i \quad \tilde{\Lambda}_{\mu\nu} = \sum_{i,k} D_{\mu i} \Lambda_{ik} D_{k\nu}^\dagger$$

Auch  $D_{\nu i}$  ist eine unitäre Matrix, wie man leicht nachprüft:

$$\sum_i D_{\mu i} D_{i\nu}^\dagger = \sum_i U_{\mu i}^* U_{i\nu}^{\dagger*} = \left[ \sum_i U_{\mu i} U_{i\nu}^\dagger \right]^* = \delta_{\mu\nu}$$

Wir geben abschließend die Äquivalente verschiedener abstrakter Ausdrücke in einer Darstellung:

ket-Vektor	$ \psi\rangle$	$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle 1   \psi \rangle \\ \vdots \\ \langle n   \psi \rangle \end{pmatrix}$
bra-Vektor	$\langle \psi  $	$\begin{pmatrix} \psi_1^* & \dots & \psi_n^* \end{pmatrix}$
Skalarprodukt	$\langle \psi   \phi \rangle$	$\sum_i \psi_i^* \phi_i$
Operator	$\Lambda$	$\Lambda_{ik} = \langle i   \Lambda   k \rangle$
Bild von $ \psi\rangle$ nach Anwendung von $\Lambda$	$ \psi'\rangle = \Lambda  \psi\rangle$	$\psi'_i = \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k$
Erwartungswert	$\langle \psi   A   \psi \rangle$	$\sum_{ik} \psi_i^* A_{ik} \psi_k$
Hermitizität	$A^\dagger = A$	$A_{ik} = A_{ki}^*$
Unitarität	$UU^\dagger = I$	$\sum_k U_{ik} U_{kl}^* = \delta_{il}$

Aus den oben angegebenen Transformationsregeln für Vektoren und Matrizen folgt, daß diese Beziehungen bei einem Basiswechsel erhalten bleiben. Als Beispiel berechnen wir:

$$\tilde{\psi}'_\nu = \sum_i D_{\nu i} \psi'_i = \sum_{ik} D_{\nu i} \Lambda_{ik} \psi_k = \sum_{ik\nu l} D_{\nu i} \Lambda_{ik} D_{k\nu}^\dagger D_{\nu l} \psi_l = \sum_\nu \tilde{\Lambda}_{\nu\mu} \tilde{\psi}_\mu$$

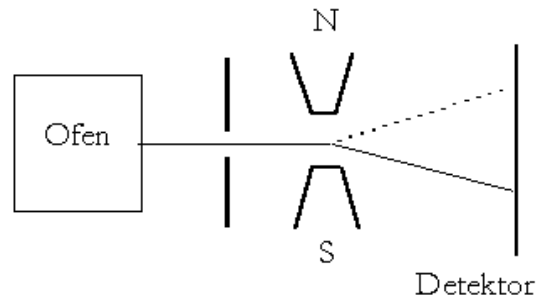
Zum Schluß erwähnen wir noch zwei Theoreme der Matrixalgebra, die für die Quantenmechanik wichtig sind:

- Jede selbstadjungierte Matrix kann durch einen Basiswechsel (d.h. mittels einer unitären Transformation) auf Diagonalform gebracht werden. In unserer Sprache heißt das:  
**Jeder hermitesche Operator hat eine Spektraldarstellung** (mit reellen Eigenwerten).
- Zwei selbstadjungierte Matrizen können dann und nur dann durch dieselbe unitäre Transformation gleichzeitig auf die Diagonalform gebracht werden, falls sie vertauschen, d.h. falls gilt:

$$\sum_k A_{ik} B_{kl} = \sum_k B_{ik} A_{kl}.$$

Für uns bedeutet das: **Zwei Observable** haben dann und nur dann einen **gemeinsamen Satz von Eigenvektoren, falls sie vertauschen**, d.h. falls gilt  $AB = BA$ . Nur in diesem Fall läßt sich also eine Basis angeben, in der sowohl  $A$  als auch  $B$  wohlbestimmte Wert haben.





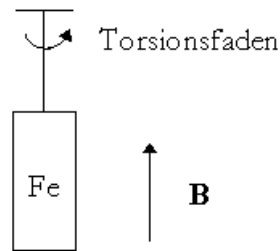
### 3 Quantentheorie des Elektronenspins

#### 3.1 Experimentelle Befunde

1. **Der Stern-Gerlach-Versuch:** Stern und Gerlach führten einen Strahl aus Ag-Atomen durch ein inhomogenes  $B$ -Feld. Dabei wurde der Strahl in zwei Teilstrahlen aufgespalten. Wegen  $\vec{F} = (\vec{m} \cdot \vec{\nabla}) \vec{B}$  ist dies ein Indiz für ein magnetisches Moment. Wegen der Kugelsymmetrie des Ag-Atoms kann dieses nicht von den Bahndrehimpulsen der Elektronen herrühren.

Die Deutung ist also: Das "Leuchtelektron" besitzt ein intrinsisches magnetisches Moment. Die im Versuch abgefragte Komponente kann offensichtlich nur zwei verschiedene Werte annehmen. (Der Einfachheit halber betrachten wir nur eine  $\vec{B}$ -Komponente, was bei der Versuchsanordnung trotz  $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$  eine gute Näherung ist.

2. Magnetische Momente sind oft mit Drehimpulsen verbunden. Daß dies auch hier der Fall ist, folgt auch dem **Einstein-de Haas-Versuch**. Ein Weicheisenstab wird an einem Faden frei drehbar aufgehängt. Umpolen des (starken) Magnetfeldes  $B$  erzeugt ein Drehmoment. Weil man inzwischen weiß, daß das magnetische Moment des Eisenstabes von den Eigenmomenten der Elektronen stammt, schließt man, daß mit den Momenten ein Drehimpuls verknüpft ist. Weiter findet man für den Proportionalitätsfaktor, das sog. gyromagnetische



Verhältnis, den Wert  $-\gamma_s$  mit

$$\gamma_s = \frac{e}{mc} \quad (\text{bis auf winzige Korrekturen})$$

Der Eigendrehimpuls des Elektrons wird als **Spin** bezeichnet.

Aus  $\gamma_s$  und der Sättigungsmagnetisierung (sowie der Zahl der Elektronen) kann man jetzt die möglichen Werte eines Komponenten dieses Drehimpulses feststellen. Man findet

$$S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

Also genau die Hälfte des Wertes für das Photon! Den Wert  $\frac{1}{2} \hbar$  für den Spin findet man nicht nur für das Elektron, sondern auch für Proton, Neutron und viele andere Elementarteilchen, die als **Fermionen** bezeichnet werden. Die jetzt folgenden Betrachtungen für den Elektronenspin kann man auf diese anderen Fermionen genau so anwenden.

### 3.2 Der Zustandsraum des Elektronenspins

Annahme: Der Feldgradient im Stern-Gerlach-Versuch weist in die  $z$ -Richtung. Der Versuch ist dann eine Meßanordnung für die  $z$ -Komponente des magnetischen Moments und damit des Drehimpulses des Leuchtelektrons im Ag-Atom.

Die Drehimpulskomponente kann zwei Werte annehmen. Es liegt daher nahe, zwei Basiszustände einzuführen:

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle = |+z\rangle & : S_z = +\frac{1}{2} \hbar \quad , \quad m_z = -\frac{1}{2} \hbar \gamma_s \\ |\beta\rangle = |-z\rangle & : S_z = -\frac{1}{2} \hbar \quad , \quad m_z = +\frac{1}{2} \hbar \gamma_s \end{aligned}$$

Für den Operator  $S_z$  bietet sich folgende Spektraldarstellung an:

$$S_z = \frac{\hbar}{2} (|\alpha\rangle\langle\alpha| - |\beta\rangle\langle\beta|)$$

In der Basis  $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$  hat er die Matrixdarstellung

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$\sigma_z$  heißt die Paulimatrix für die  $z$ -Komponente. Anders als im Fall des Photons (wo  $\vec{e}_z$  die Richtung des Wellenvektors  $\vec{k}$  war) ist hier die  $z$ -Richtung nicht durch die Physik des Problems festgelegt, sondern nur durch das Meßgerät. Wir hätten genau so gut einen Feldgradienten in  $x$ - oder  $y$ -Richtung anlegen können. Es müssen also auch Zustände  $|+x\rangle, |-x\rangle, |+y\rangle, |-y\rangle$  usw. existieren. Weil  $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$  eine Basis bilden, müssen all diese Vektoren Linearkombinationen von  $|\alpha\rangle$  und  $|\beta\rangle$  sein.

**Ansatz:**

$$|+x\rangle = a|\alpha\rangle + b|\beta\rangle$$

$$|-x\rangle = a'|\alpha\rangle + b'|\beta\rangle$$

**Forderungen:**

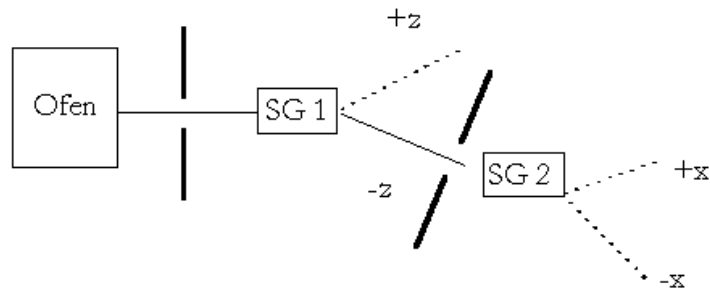
1. **Symmetrie** (oder Kontrollexperiment: Einer der Teilstrahlen in der Stern-Gerlach Anordnung wird durch ein zweites, zum ersten senkrecht, inhomogenes Feld geführt; die zwei so entstandenen Teilstrahlen haben dann gleiche Intensität).

Dies liefert:

$$|a|^2 = |b|^2 = |a'|^2 = |b'|^2 \quad (\text{wegen der Normierung alle} = \frac{1}{2})$$

2. **Willkürliche Phase.** Diese Willkür können wir dadurch ausnützen, daß wir  $a$  und  $a'$  positiv reell (also  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ) wählen. Für  $b$  und  $b'$  bleibt dann:

$$b = \frac{e^{i\phi}}{\sqrt{2}} \quad b' = \frac{e^{i\phi'}}{\sqrt{2}}$$



3.  $\langle -x | x \rangle = 0$  :

$$\frac{1}{2} (1 + e^{i(\phi - \phi')}) = 0 \implies \phi - \phi' = \pi$$

also:

$$|+x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\rangle + e^{i\phi} |\beta\rangle)$$

$$|-x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\rangle - e^{i\phi} |\beta\rangle)$$

Jetzt können wir noch über die freie Phase in  $|\beta\rangle$  verfügen und den Faktor  $e^{i\phi}$  gleich eins setzen. Das Ergebnis ist

$$|+x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\rangle + |\beta\rangle)$$

$$|-x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\rangle - |\beta\rangle)$$

Für die Zustände  $|+y\rangle$  und  $|-y\rangle$  gelten die gleichen Forderungen:

$$|+y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\rangle + e^{i\psi} |\beta\rangle)$$

$$|-y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\rangle - e^{i\psi} |\beta\rangle)$$

Über die Phase in  $|\beta\rangle$  ist aber schon verfügt worden, und wir brauchen eine weitere Bedingung um  $\psi$  festzulegen. Dies ist:

4.  $|\langle +x | +y \rangle|^2 = \frac{1}{2}$  (analog zu  $|a|^2 = |\langle +z | +x \rangle|^2 = \frac{1}{2}$ ) :

$$\frac{1}{4} |(\langle \alpha | + \langle \beta |) (|\alpha\rangle + e^{i\psi} |\beta\rangle)|^2 = \frac{1}{4} |1 + e^{i\psi}|^2 = \frac{1}{2} \implies \cos \psi = 0$$

Also:  $\psi = \pm \frac{\pi}{2}$ . Die verbleibende Wahl bedeutet eine Vertauschung von  $|+y\rangle$  und  $|-y\rangle$ , also eine Art Umorientierung des Achsensystems. Wir werden gleich aus der Darstellung der Drehungen finden, daß unsere Wahl einem "normalen" System entspricht. Wir wählen

$$|+y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\rangle + i|\beta\rangle) \quad ; \quad |-y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\rangle - i|\beta\rangle)$$

Die Operatoren  $S_x$  und  $S_y$  werden jetzt gegeben durch

$$S_x = \frac{\hbar}{2} (|+x\rangle\langle+x| - |-x\rangle\langle-x|) \quad ; \quad S_y = \frac{\hbar}{2} (|+y\rangle\langle+y| - |-y\rangle\langle-y|)$$

Wir konstruieren auch wieder die Matrixdarstellungen auf der  $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ -Basis. Als Beispiel berechnen wir zwei Elemente von  $S_x$ :

$$\begin{aligned} \langle\alpha|S_x|\alpha\rangle &= \frac{\hbar}{2} [\langle\alpha|+x\rangle\langle+x|\alpha\rangle - \langle\alpha|-x\rangle\langle-x|\alpha\rangle] \\ &= \frac{\hbar}{2} [|\langle\alpha|+x\rangle|^2 - |\langle\alpha|-x\rangle|^2] = 0 \\ \langle\alpha|S_x|\beta\rangle &= \frac{\hbar}{2} [\langle\alpha|+x\rangle\langle+x|\beta\rangle - \langle\alpha|-x\rangle\langle-x|\beta\rangle] \\ &= \frac{\hbar}{2} \left[ \frac{1}{2} - \left(-\frac{1}{2}\right) \right] = \frac{\hbar}{2} \end{aligned}$$

Das Ergebnis läßt sich also schreiben als  $S_i = \frac{\hbar}{2}\sigma_i$  mit den Paulimatrizen  $\sigma_i$  definiert durch

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Die Paulimatrizen, und damit auch die Komponenten des Drehimpulses, vertauschen nicht miteinander. Dies war auch nicht zu erwarten, weil wir schon gesehen haben, daß zwei Komponenten nie im selben Zustand einen scharfen Wert annehmen (keine gemeinsamen Eigenzustände).

Wir berechnen jetzt die Kommutatoren, definiert durch:

$$[A, B] = AB - BA$$

Es gilt:

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z \quad \text{und zyklisch}$$

oder vornehmer:

$$[\sigma_i, \sigma_k] = 2i\varepsilon_{ikl}\sigma_l$$

wobei die Indizes  $i, k, l$  die Werte  $x, y, z$  annehmen können und

$$\varepsilon_{ikl} = \begin{cases} 0 & \text{falls } i, k, l \text{ nicht alle verschieden} \\ 1 & \text{falls } i, k, l \text{ gerade Permutation von } x, y, z \\ -1 & \text{falls } i, k, l \text{ ungerade Permutation von } x, y, z \end{cases}$$

Der antisymmetrische Tensor  $\varepsilon_{ikl}$  heißt auch Levi-Civita-Tensor.

Beweis für ein Beispiel:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} = 2i \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Für die Komponenten des Spindrehimpulses gilt analog

$$[S_i, S_k] = i\hbar\varepsilon_{ikl}S_l$$

Diese Vertauschungsrelationen werden sich später als charakteristisch für jeden Drehimpulsoperator erweisen. Sie folgen aus dem Zusammenhang zwischen Drehimpulsoperator und Drehgruppe.

### 3.3 Die Darstellung der Drehgruppe im Spinraum

In unserer Diskussion von Drehungen der Polarisationssebene für das Licht hatten wir einen Zusammenhang zwischen dem Drehungsoperator  $T_\alpha$  für Drehungen um die  $z$ -Achse und der  $z$ -Komponente des Photonspins gefunden:

$$T_\alpha = e^{-i\alpha S_z/\hbar}$$

Wir schlagen jetzt vor, diese Beziehung zu verallgemeinern und setzen für den Spin-Zustandsraum an:

$$T_{\hat{\omega}, \alpha} = e^{-i\alpha\hat{\omega}\vec{S}/\hbar} \quad (*)$$

Wobei  $T_{\hat{\omega}, \alpha}$  eine Drehung um den Winkel  $\alpha$  um die Richtung  $\hat{\omega}$  vermitteln soll. Die Wirkung auf die Zustandsvektoren wird hier nicht explizit diskutiert. Wir untersuchen hier die Wirkung auf

den Spinoperator. Die Komponente von  $\vec{S}$  in der Richtung  $\hat{n}$  ist gegeben durch

$$S_{\hat{n}} = \hat{n} \cdot \vec{S} = \sin \theta \cos \phi S_x + \sin \theta \sin \phi S_y + \cos \theta S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\phi} \\ \sin \theta e^{i\phi} & -\cos \theta \end{pmatrix}$$

Unter der Transformation  $T_{\hat{\omega}, \alpha}$  transformiert  $S_{\hat{n}}$  gemäß

$$\tilde{S}_{\hat{n}} = T_{\hat{\omega}, \alpha} S_{\hat{n}} T_{\hat{\omega}, \alpha}^\dagger$$

Wir werten dies zuerst aus für infinitesimales  $\alpha = \delta\alpha$ :

$$T_{\hat{\omega}, \delta\alpha} = 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha \sum_i \omega_i S_i + \dots$$

und finden

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{\hat{n}} &= \sum_k n_k S_k - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha \sum_{kl} [\omega_k S_k n_l S_l - n_l S_l \omega_k S_k] + O(\delta\alpha^2) \\ &= S_{\hat{n}} - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha \cdot i\hbar \sum_{klm} \omega_k n_l \varepsilon_{klm} S_m + O(\delta\alpha^2) \end{aligned}$$

also:

$$\tilde{S}_{\hat{n}} = S_{\hat{n}} + \delta\alpha [\hat{\omega} \times \hat{n}] \cdot \vec{S}$$

wobei wir die Vertauschungsregeln und die Definition des Vektorprodukts benutzt haben. Obiger Ausdruck ist aber genau das, was man für eine Drehung des Vektors  $\hat{n}$  um  $\delta\alpha$  um  $\hat{\omega}$  erwarten würde: offensichtlich funktioniert unser Ansatz (\*) für die Darstellung der Drehgruppe im Spinraum!

Den Ausdruck für endliche Drehungen findet man durch Hintereinanderschalten infinitesimaler Drehungen

$$T_{\hat{\omega}, \alpha} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left( 1 - \frac{i}{\hbar} (\hat{\omega} \cdot \vec{S}) \frac{\alpha}{N} \right)^N$$

Dieser Ausdruck kann ausgewertet werden in der Darstellung bestimmt von den Eigenvektoren von  $\vec{S} \cdot \hat{\omega}$  und liefert

$$T_{\hat{\omega}, \alpha} = e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha \vec{S} \cdot \hat{\omega}}$$

wie ursprünglich angesetzt. [Wir bemerken nebenbei, daß man durch Übergang zur Eigenvektorbasis beliebige Funktionen hermitescher Operatoren definieren kann].

Die Nichtvertauschbarkeit der Komponenten von  $\vec{S}$  kann man jetzt auch geometrisch verstehen: Falls man hintereinander zwei Drehungen um verschiedene Achsen ausführt, ist das Ergebnis von der Reihenfolge abhängig! (Experimentell nachprüfen, z.B. mit Streichhölzerschachteln) Als Rechenbeispiel betrachten wir zwei infinitesimale Drehungen um  $x$ - und  $y$ -Achse:

$$T_{x,\delta}T_{y,\delta} = \left(1 - \frac{i}{\hbar}S_x\delta\right) \left(1 - \frac{i}{\hbar}S_y\delta\right) = 1 - \frac{i}{\hbar}(S_x + S_y)\delta - \frac{1}{\hbar^2}S_xS_y\delta^2$$

$$T_{y,\delta}T_{x,\delta} = \left(1 - \frac{i}{\hbar}S_y\delta\right) \left(1 - \frac{i}{\hbar}S_x\delta\right) = 1 - \frac{i}{\hbar}(S_x + S_y)\delta - \frac{1}{\hbar^2}S_yS_x\delta^2$$

Der Unterschied beträgt:

$$-\frac{1}{\hbar^2}[S_x, S_y]\delta^2 = -\frac{i}{\hbar}S_z\delta^2$$

also genau eine Drehung um die  $z$ -Achse um  $\delta^2$ !

### 3.4 Zeitentwicklung des Spinzustandes im Magnetfeld

Die Energie eines magnetischen Dipols mit Dipolmoment  $\vec{M}$  in einem Feld  $\vec{B}$  beträgt bekanntlich

$$H = -\vec{M} \cdot \vec{B}$$

was für unseren Fall auf  $H = \gamma_s \vec{S} \cdot \vec{B}$  hinausläuft. Falls das Magnetfeld zeitlich konstant ist, und in die Richtung  $\hat{n}$  zeigt, sind die Eigenzustände von  $S_{\hat{n}}$  gleichzeitig auch Eigenzustände des Energie- oder Hamiltonoperators mit den Eigenwerten

$$E_n = \pm \frac{1}{2} \hbar \gamma_s B$$

Nach unserem Postulat 3 auf Seite 13 korrespondiert mit einer scharfen Energie eine rein harmonische Zeitabhängigkeit mit der Frequenz  $\omega_n = E_n/\hbar$ . Also:

$$\text{Falls } H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad \text{dann: } |\psi_n(t)\rangle = |\psi_n(0)\rangle e^{-iE_n t/\hbar}$$

Für  $|\psi_n(t)\rangle$  gilt dementsprechend die Differentialgleichung

$$\frac{d}{dt}|\psi_n(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar}H|\psi_n(t)\rangle$$



Der Operator  $H$  im rechten Ausdruck ist aber unabhängig von Index  $n$ . Obige Gleichung gilt also nicht nur für Eigenzustände von  $H$ , sondern auch für jede Linearkombination solcher Eigenzustände, d.h. für einen beliebigen Zustandsvektor:

$$\frac{d}{dt} |\psi\rangle = -\frac{i}{\hbar} H |\psi\rangle \quad \text{Schrödinger-Gleichung}$$

Es gibt aber einen wichtigen Unterschied zwischen den Eigenzuständen  $|\psi_n\rangle$  und den sonstigen Zuständen. Für die ersteren ergibt die Zeitentwicklung einen reinen Phasenfaktor, der bei der Berechnung von Mittelwerten von Observablen keine Rolle spielt:

$$\langle \psi_n(t) | A | \psi_n(t) \rangle = \left| e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \right|^2 \langle \psi_n | A | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | A | \psi_n \rangle$$

oder

$$W_{\psi_n(t)\alpha_i} = |\langle \psi_n(t) | \alpha_i \rangle|^2 = W_{\psi_n(0)\alpha_i}$$

Die Zustände  $|\psi_n(t)\rangle$  heißen deshalb **stationär**; die Eigenwertgleichung

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

heißt deshalb auch **stationäre (oder zeitunabhängige) Schrödinger-Gleichung**.

Für eine Superposition  $|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle$  gilt dagegen:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |\psi_n\rangle$$

und in  $\langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle$  oder  $W_{\psi(t)\alpha_i}$  treten sehr wohl zeitabhängige Terme auf, und zwar mit Frequenzen  $\omega_{mn} = (E_n - E_m) / \hbar$ , in unserem Beispiel mit der Larmorfrequenz

$$\omega_L = \gamma_s B$$

Ehe wir auf die Zeitentwicklung von Erwartungswerten näher eingehen, betrachten wir zuerst eine alternative Herleitung der Schrödinger-Gleichung für unseren Spezialfall, eine Herleitung, die auch für zeitabhängige Felder gültig ist.

Nach der klassischen Elektrodynamik wirkt auf einen magnetischen Dipol mit Dipolmoment  $\vec{M}$  im Feld  $\vec{B}$  ein Drehmoment

$$\vec{N} = \vec{M} \times \vec{B}$$

Mit  $\vec{M} = -\gamma_s \vec{J}$  würde das für einen klassischen Drehimpulsvektor bedeuten

$$\frac{d}{dt} \vec{J} = -\gamma_s \vec{J} \times \vec{B} \quad \text{Blochgleichung}$$

Der Vektor  $\vec{J}$  führt also eine Drehung um  $\vec{B}$  mit der Larmorfrequenz  $\omega_L = \gamma_s B$  aus. Es liegt daher nahe, für die Dynamik der quantenmechanischen Zustände die Darstellung dieser Drehung im Spinraum zu wählen:

$$|\psi(t + dt)\rangle = \left(1 - \frac{i}{\hbar} \omega_L \hat{B} \cdot \vec{S} dt\right) |\psi(t)\rangle$$

oder

$$\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} H |\psi\rangle \quad \text{mit } H = \omega_L \hat{B} \cdot \vec{S} = \gamma_s \vec{B} \cdot \vec{S}$$

also wieder die schon erhaltene Schrödinger-Gleichung, wobei jetzt aber  $\vec{B}$  noch eine Funktion der Zeit sein darf.

Betrachten wir jetzt die Zeitentwicklung des Erwartungswertes eines Operators  $A$ , der selbst nicht von  $t$  abhängt:

$$\frac{d}{dt} \langle \psi | A | \psi \rangle = \left( \frac{d}{dt} \langle \psi | \right) A | \psi \rangle + \langle \psi | A \left( \frac{d}{dt} | \psi \rangle \right)$$

Durch Substitution der Schrödingergleichung und ihrer Adjungierten

$$\frac{d}{dt} \langle \psi | = \frac{i}{\hbar} \langle \psi | H \quad (H \text{ ist selbstadjungiert!})$$

erhält man

$$\frac{d}{dt} \langle \psi | A | \psi \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \psi | [H, A] | \psi \rangle$$

Für unser spezielles Beispiel kommen als Operatoren eigentlich nur die Komponenten von  $\vec{S}$  in Betracht (Jede  $2 \times 2$ -Matrix läßt sich schreiben als Linearkombination der drei  $\sigma_i$  und der Einheitsmatrix, und letztere hat eine triviale Dynamik, weil sie mit jedem Hamilton-Operator vertauscht). Einsetzen liefert:

$$[H, S_k] = \gamma_s \sum_i B_i [S_i, S_k] = i\hbar \gamma_s \varepsilon_{ikl} B_i S_l = i\hbar \gamma_s \varepsilon_{kli} S_l B_i$$

Also mit der Abkürzung  $\langle S_k \rangle = \langle \psi | S_k | \psi \rangle$

$$\frac{d}{dt} \langle S_k \rangle = -\gamma_s \left[ \langle \vec{S} \rangle \times \vec{B} \right]_k$$

d.h. Die Erwartungswerte gehorchen der klassischen Bewegungsgleichung. (hier: der Blochgleichung). Dies gilt nicht nur für unser spezielles Beispiel sondern allgemein. Die Aussage ist als das **Ehrenfestsche Theorem** bekannt.

### 3.5 Paramagnetische Resonanz; Pseudospins

Als Beispiel der oben diskutierten Dynamik betrachten wir einen Spin in einem starken Feld  $B_0$  in der  $z$ -Richtung und einem schwachen variablen Feld  $b(t)$  in der  $x$ -Richtung. Der Zustandsvektor in der  $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ -Basis sei gegeben durch

$$|\psi(t)\rangle = a_+(t) |\alpha\rangle + a_-(t) |\beta\rangle$$

Die Schrödinger-Gleichung in dieser Darstellung ist das Paar gekoppelter Differentialgleichungen

$$\dot{a}_+(t) = -\frac{1}{2}i\gamma_s B_0 a_+(t) - \frac{1}{2}i\gamma_s b(t) a_-(t)$$

$$\dot{a}_-(t) = -\frac{1}{2}i\gamma_s b(t) a_+(t) + \frac{1}{2}i\gamma_s B_0 a_-(t)$$

Diese Gleichungen lassen sich vereinfachen durch die Substitution

$$a_+(t) = \tilde{a}_+(t) e^{-\frac{1}{2}i\omega_L t} \quad ; \quad a_-(t) = \tilde{a}_-(t) e^{+\frac{1}{2}i\omega_L t}$$

mit  $\omega_L = \gamma_s B_0$ . Für die neuen Amplituden erhält man

$$\dot{\tilde{a}}_+(t) = -\frac{\gamma_s}{2} i b(t) e^{i\omega_L t} \tilde{a}_-(t)$$

$$\dot{\tilde{a}}_-(t) = -\frac{\gamma_s}{2} i b(t) e^{-i\omega_L t} \tilde{a}_+(t)$$

Bemerkung:  $|\tilde{a}_\pm|^2 = |a_\pm|^2$ ! Für schwaches  $b(t)$  kann man rechts in guter Näherung  $\tilde{a}_\pm(t)$  durch  $\tilde{a}_\pm(0)$  ersetzen und erhält als Näherungslösung

$$\tilde{a}_+(t) = \tilde{a}_+(0) - \frac{\gamma_s}{2} i \int_0^t dt' b(t') e^{i\omega_L t'} \tilde{a}_-(0) + O(b^2 t^2)$$

$$\tilde{a}_-(t) = \tilde{a}_-(0) - \frac{\gamma_s}{2} i \int_0^t dt' b(t') e^{-i\omega_L t'} \tilde{a}_+(0) + O(b^2 t^2)$$

Also insbesondere ein Feld, das Frequenzen in der Nähe der Larmorfrequenz  $\omega_L$  enthält, wird Übergänge zwischen den Zuständen  $|\alpha\rangle$  und  $|\beta\rangle$  erzeugen.

Falls  $a_-(0) \sim 1, a_+(0) \sim 0$  (System im Grundzustand) wird der Spin angehoben, und Energie aus dem Wechselfeld absorbiert (Paramagnetische Resonanz). In einem typischen Experiment wird die Absorption als Funktion der Frequenz des Feldes  $b(t)$  gemessen. Dies liefert eine genaue Bestimmung des Magnetfeldes am Ort des Spins, also meist im Inneren eines Atoms oder Moleküls (bei Kernspins; bei Elektronenspins ist die Bewegung des Elektrons zu berücksichtigen).

Falls dagegen die Spins im oberen Zustand  $|\alpha\rangle$  präpariert worden sind (z.B. durch schnelles Umpolen des Magnetfeldes), so wird das Wechselfeld zu energieerniedrigenden Übergängen führen; es wird Energie vom Spinsystem auf das Feld übertragen, und das Spinsystem wirkt als Verstärker für das Feld. Dies ist die Grundidee eines Maser-Verstärkers.

Allerdings funktioniert ein Maser i.a. nicht mit Spins in einem Magnetfeld. Der obige Formalismus läßt sich aber leicht übertragen auf andere Systeme mit nur zwei relevanten Zuständen:

1. **Das Ammoniakmolekül**  $NH_3$  hat eine Pyramidenform; das Stickstoffatom kann dabei sowohl oberhalb als unterhalb der von den  $H$ -Atomen bestimmten Ebene liegen. Die zwei Konfigurationen können wir als  $|\alpha\rangle$  und  $|\beta\rangle$  bezeichnen. Sie sind energetisch entartet, aber zwischen ihnen können Tunnelübergänge auftreten. Der Hamiltonoperator kann durch geschicktes Verfügen über die freien Phasen in  $|\alpha\rangle$  und  $|\beta\rangle$  in die Form

$$H_0 = -\Delta_0 \sigma_x$$

gebracht werden. Die zwei Konfigurationen haben aber ein verschiedenes elektrisches Dipolmoment; in Anwesenheit eines elektrischen Feldes ist der Hamilton-Operator

$$H = -\Delta_0 \sigma_x - pE(t) \sigma_z$$

also bis auf eine Umbenennung der Achsen gleich dem Hamilton-Operator für paramagnetische Resonanz. Dies ist eines der Systeme, womit ein Maser konstruiert wurde. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser einfachen Beschreibung ist, daß die Temperatur so niedrig ist, daß man angeregte Zustände des  $NH_3$ -Moleküls (Vibration, elektronische Anregungen) vernachlässigen darf.

2. **Ein Atom in einem Lichtfeld.** Voraussetzung ist wieder, daß die Temperatur so niedrig ist, daß ohne Licht alle Atome im Grundzustand sind. Ist das Licht genügend monochromatisch und vollständig polarisiert, so wird weiter nur noch ein Zustand mit  $E_1 - E_0 \approx \hbar\omega_0$  ins Spiel gebracht. Durch Wahl des Nullpunktes der Energieskala kann man wieder den Hamilton-Operator ohne Lichtfeld in der Form

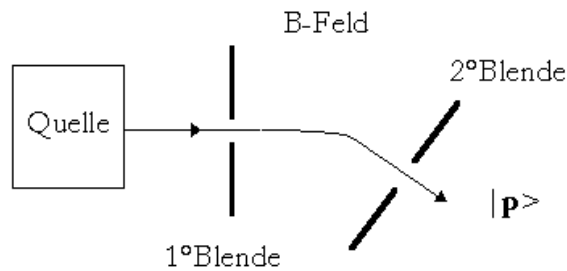
$$H_0 = \frac{1}{2} (E_1 - E_0) \sigma_z \equiv \frac{1}{2} \hbar\omega_0 \sigma_z$$

schreiben und falls der Übergang  $|\alpha\rangle \leftrightarrow |\beta\rangle$  dipolerlaubt ist, kann die Ankopplung an das Licht durch einen Term

$$H_1 = -pE(t) \sigma_x$$

beschrieben werden.

Systeme wie oben beschrieben heißen auch **Pseudospinsysteme**. Zur Behandlung ihrer Dynamik kann die Analogie mit dem Spin, insbesondere die Darstellung der Dynamik als eine Drehung im Spinraum, oft vorteilhaft sein.



## 4 Grundlagen der Wellenmechanik

### 4.1 Grundlagen

Wir betrachten jetzt den Fall eines Teilchens, das sich im Raum bewegt (zuerst ohne innere Freiheitsgrade). Eine wichtige Observable, die wir zur Konstruktion des Zustandsraumes heranziehen, ist der Impuls des Teilchens. Ein Impulsfilter läßt sich etwa wie folgt konstruieren: Hinter einer Quelle stellen wir zuerst eine Blende auf (Richtungsselektion). Hinter dieser ersten Blende durchläuft das Teilchen eine Strecke in einem konstanten  $B$ -Feld (senkrecht zur Zeichnungsebene) und eine zweite Blende selektiert dann den Betrag von  $\vec{p}$  aus. Der so präparierte Zustand wird mit  $|\vec{p}\rangle$  bezeichnet.

Warnung: Das Spektrum der möglichen Impulse ist nicht diskret, und anders als im Stern-Gerlach-Experiment liefert unser Filter immer eine unvollständige Selektion, obwohl die Unschärfe durch Verlängerung der Laufstrecken beliebig klein gemacht werden kann. (Nicht durch weiteres Schließen der Blende!). Der Zustand  $|\vec{p}\rangle$  ist also ein gewissermaßen idealisierter, uneigentlicher Zustand, was sich in gewissen Eigenschaften zeigen wird.

Die Zustände  $|\vec{p}\rangle$  und  $|\vec{p}'\rangle$  für  $\vec{p} \neq \vec{p}'$  müssen orthogonal sein:  $\langle \vec{p}' | \vec{p} \rangle = 0$  für  $\vec{p} \neq \vec{p}'$ . Wir können aber nicht verlangen  $\langle \vec{p} | \vec{p} \rangle = 1$ , weil die Chance genau den Wert  $\vec{p}$  aus dem Kontinuum von möglichen Werten zu finden, gleich Null sein wird. Wohl kann aber gelten:

$$\int \langle \vec{p}' | \vec{p} \rangle d^3 \vec{p}' = 1$$

Dies läßt sich erfüllen, falls wir verlangen

$$\langle \vec{p}' | \vec{p} \rangle = \delta(\vec{p}' - \vec{p})$$

mit  $\delta(\vec{x}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$ , wobei  $\delta(x)$  die Diracsche  $\delta$ -Funktion darstellt. Diese hat bekanntlich die Eigenschaften:  $\delta(x) = 0$  für  $x \neq 0$ ;  $\int dx f(x) \delta(x) = f(0)$ .

Wir verlangen jetzt, daß die uneigentlichen Zustände  $|\vec{p}\rangle$  eine Basis unseres Zustandsraumes bilden, d.h. der Zustandsraum soll gebildet werden von den Linearkombinationen

$$|\psi\rangle = \int \tilde{\psi}(\vec{p}) |\vec{p}\rangle d^3\vec{p}$$

mit i.a. komplexen Funktionen  $\tilde{\psi}(\vec{p})$ . Offensichtlich muß gelten:

$$\tilde{\psi}(\vec{p}) = \langle \vec{p} | \psi \rangle$$

und, wegen der Wahrscheinlichkeitsinterpretationen des Skalarprodukts:

$$\int |\tilde{\psi}(\vec{p})|^2 d^3\vec{p} = 1$$

$\tilde{\psi}(\vec{p})$  heißt Impulsraumamplitude oder Impulsraumdarstellung des Zustandes  $|\psi\rangle$ . Aus der Normierungsbedingung folgt, daß die "Zustände"  $|\vec{p}\rangle$  nicht zum Zustandsraum gehören!

Der Zustandsraum für ein Teilchen ist also abbildbar auf den unendlichdimensionalen Raum aller quadratisch integrierbaren Funktionen. Dieser Raum heißt auch **Hilbert-Raum**.

Analog zu den idealisierten Zuständen  $|\vec{p}\rangle$  mit festem Impuls können wir weiter die idealisierten Zustände  $|\vec{r}\rangle$  einführen:

$$\begin{aligned} |\vec{r}\rangle &\equiv \text{"Zustand" in welchem das Teilchen mit Sicherheit} \\ &\text{im Punkte } \vec{r} \text{ gefunden wird} \\ \langle \vec{r} | &\equiv \text{der korrespondierende Abfragezustand.} \end{aligned}$$

Mit Hilfe des letzteren können wir definieren

$$\psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi \rangle \quad \equiv \text{Ortsamplitude des Zustandes } |\psi\rangle$$

(auch **Wellenfunktion** genannt)

mit der physikalischen Interpretation

$$|\psi(\vec{r})|^2 d^3r = \text{Wsch.}, \text{ das Teilchen in } d^3r \text{ um } \vec{r} \text{ zu finden}$$

Die Normierungsbedingung lautet wieder  $\int d^3r |\psi(\vec{r})|^2 = 1$ .

Um die Beziehung zwischen  $\psi(\vec{r})$  und  $\tilde{\psi}(\vec{p})$  zu bestimmen, nützen wir das Postulat 3 auf S.13 aus. Die Ortsamplitude eines Zustands mit wohlbestimmten Impuls  $\vec{p}$  soll eine ebene Welle mit Wellenvektor  $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$  sein:

$$\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{N} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \quad ; \quad \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle = \frac{1}{N} e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}}$$

wobei  $N$  ein noch zu bestimmender reeller Normierungsfaktor ist. In Analogie zur entsprechenden Beziehung für die Zustände  $|\vec{p}\rangle$  verlangen wir wieder

$$\langle \vec{r}' | \vec{r} \rangle = \delta(\vec{r}' - \vec{r})$$

Einsetzen der Entwicklungen nach den  $|\vec{p}\rangle$ -Zuständen:

$$|\vec{r}\rangle = \int |\vec{p}\rangle \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle d^3\vec{p} \quad ; \quad \langle \vec{r}' | = \int \langle \vec{r}' | \vec{p}' \rangle \langle \vec{p}' | d^3\vec{p}'$$

führt zu:

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}' | \vec{r} \rangle &= \int \int \langle \vec{r}' | \vec{p}' \rangle \langle \vec{p}' | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle d^3\vec{p} d^3\vec{p}' \\ &= \int \langle \vec{r}' | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle d^3\vec{p} \\ &= \frac{1}{N^2} \int e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} d^3\vec{p} \end{aligned}$$

Jetzt gilt (in einer Dimension):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ixp} dp = 2\pi \delta(x) \quad \text{und} \quad \delta(\alpha x) = \frac{1}{|\alpha|} \delta(x)$$

Einsetzen liefert:

$$\langle \vec{r}' | \vec{r} \rangle = \frac{1}{N^2} (2\pi\hbar)^3 \delta(\vec{r}' - \vec{r})$$

und ein Vergleich mit der obigen Forderung ergibt  $N = (2\pi\hbar)^{3/2}$  also

$$\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \quad ; \quad \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}}$$



Auch die  $|\vec{r}\rangle$ -Zustände bilden eine vollständige Basis für den Zustandsraum, was formal ausgedrückt werden kann als

$$\int |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| d^3\vec{r} = I$$

zum "Beweis" bilden wir das "Matrixelement" zwischen  $\langle \vec{p}'|$  und  $|\vec{p}\rangle$ .

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

Dieser "Beweis" ist nicht streng! Eigentlich dürfen wir nur Matrixelemente betrachten zwischen normierbaren Zuständen  $|\psi\rangle = \int \tilde{\psi}(\vec{p}) |\vec{p}\rangle d^3\vec{p}$  und  $|\psi'\rangle = \int \tilde{\psi}'(\vec{p}') |\vec{p}'\rangle d^3\vec{p}'$ ! Die Durchführung des obigen Beweises würde dann eine Vertauschung nicht absolut konvergenter Integrale erfordern, was einer separaten Rechtfertigung bedarf. Der strenge Beweis ist inzwischen von Mathematikern und mathematischen Physikern geliefert worden (für eine strenge Behandlung siehe: M.Reed and B.Simon, *Methods of modern mathematical physics*, Vol I-IV, Academic Press, N.Y., 1972). Wir werden uns in dieser Vorlesung über diese und ähnliche mathematischen Skrupeln hinwegsetzen und des öfteren rein formale "Beweise" benutzen.

Mit Hilfe der Vollständigkeitsbeziehungen können wir auch die Amplituden  $\tilde{\psi}(\vec{p})$  und  $\psi(\vec{r})$  durcheinander ausdrücken:

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(\vec{p}) &= \langle \vec{p} | \psi \rangle = \int \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi \rangle d^3\vec{r} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} \psi(\vec{r}) d^3\vec{r} \\ \psi(\vec{r}) &= \langle \vec{r} | \psi \rangle = \int \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \psi \rangle d^3\vec{p} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int e^{+\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} \tilde{\psi}(\vec{p}) d^3\vec{p} \end{aligned}$$

Zwischen  $\tilde{\psi}(\vec{p})$  und  $\psi(\vec{r})$  vermittelt also eine Fourier-Transformation.

Bemerkung: Einfachheitshalber werden wir öfters Teilchen diskutieren, die sich nur in einer Raumdimension bewegen. Der Hilbertraum für ein solches Teilchen wird von den Zuständen  $|x\rangle$ , oder auch von den Zuständen  $|p_x\rangle$  aufgespannt. Die Zustände  $|x\rangle$  könnte man sich über eine Beziehung vom Typ

$$|x\rangle \equiv \int \phi_0(y, z) |x, y, z\rangle dydz$$

mit beliebigem, und uns weiter nicht interessierendem  $\phi_0(y, z)$ , in dem "großen Hilbertraum" eingebettet denken.

## 4.2 Operatoren für Impuls und Ort; Orts-Impuls Unschärfe

Einfachheitshalber arbeiten wir in diesem Abschnitt zuerst eindimensional, und schreiben für die Zustände  $|p_x\rangle$  schlicht  $|p\rangle$ . Die Zustände  $|p\rangle$  und  $|x\rangle$  sind so konstruiert, daß in ihnen die Observable Impuls, bzw. Ort einen scharfen Wert haben. Es liegt denn auch nahe, den Impulsoperator  $P$  mittels seiner Spektraldarstellung als

$$P = \int p |p\rangle \langle p| dp$$

und den Ortsoperator  $X$  ganz analog als

$$X = \int x |x\rangle \langle x| dx$$

zu definieren.

In den zugehörigen Darstellungen ist die Wirkung auf die Zustandsamplituden  $\tilde{\psi}(p)$  und  $\psi(x)$  recht einfach:

$$\langle p| P |\psi\rangle = p \langle p| \psi\rangle = p \tilde{\psi}(p)$$

$$\langle x| X |\psi\rangle = x \langle x| \psi\rangle = x \psi(x)$$

Zur Bestimmung von z.B.  $P$  in der Ortsdarstellung braucht man etwas Rechenarbeit:

$$\begin{aligned} \langle x| P |\psi\rangle &= \iiint \langle x| p\rangle \langle p| P |x'\rangle \langle x'| \psi\rangle dp dx' \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \iint e^{ipx/\hbar} p e^{-ipx'/\hbar} \psi(x') dp dx' \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{2\pi\hbar} \iint e^{ip(x-x')/\hbar} \psi(x') dp dx' \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \int \delta(x-x') \psi(x') dx' \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \end{aligned}$$

also

$$\langle x| P |\psi\rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \langle x| \psi\rangle$$

In der Ortsdarstellung wird der Operator  $P$  also dargestellt durch den Differentialoperator  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ .

Ein solcher Differentialoperator ist die Verallgemeinerung einer Matrix zum unendlichdimensiono-

nalen Raum [Betrachte z.B. die numerische Berechnung der Ableitung: Die Funktion  $\psi(x)$  wird dargestellt durch den Vektor  $\psi_n = \psi(n\Delta)$ ; die Ableitung durch  $\psi'_n = \frac{1}{2\Delta}(\psi_{n+1} - \psi_{n-1})$ ].

Ganz analog berechnet man

$$\langle p|X|\psi\rangle = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p}\langle p|\psi\rangle$$

**Der Impulsoperator als Erzeugende von Translationen:** Analog zum Drehungsoperator kann man einen Verschiebungsoperator  $T_a$  definieren durch

$$T_a|x\rangle = |x+a\rangle$$

Der Operator  $T$  muß unitär sein (Basistransformation!), also

$$T_a^\dagger = T_a^{-1} : T_a^\dagger|x\rangle = |x-a\rangle$$

Für die Darstellung von  $T_a$  in der Ortsdarstellung gilt also

$$\langle x|T_a|\psi\rangle = \langle x-a|\psi\rangle = \psi(x-a)$$

Es gilt aber (Umschreibung der Taylorreihe!)

$$\psi(x-a) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-a)^k}{k!} \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^k \psi(x) = e^{-a\frac{\partial}{\partial x}} \psi(x)$$

also:

$$T_a = e^{-\frac{i}{\hbar}aP}$$

in der Ortsdarstellung, und deshalb auch allgemein.

**Vertauschungsregeln für  $P$  und  $X$ :** Da  $P$  mit Raumtranslationen verknüpft verknüpft ist, kann man nicht erwarten, daß Anwendung von  $P$  mit Anwendung von  $X$  (Bestimmung des Ortes) kommutiert. Man findet tatsächlich in der Ortsdarstellung:

$$(PX - XP)\psi(x) = \left[\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}x - \frac{\hbar}{i}x\frac{\partial}{\partial x}\right]\psi(x) = \frac{\hbar}{i}\psi(x)$$

also:

$$[P, X] = \frac{\hbar}{i}I$$

$P$  und  $X$  können also nicht gleichzeitig einen festen Wert haben. Wir können sogar mehr aussagen: Das Produkt der Unschärfen in  $P$  und  $X$  kann einen Minimalwert nicht unterschreiten. Den genauen Wert werden wir aus einer allgemeineren Beziehung herleiten; dabei wird auch der Begriff "Unschärfe" genau definiert.

**Die Unschärferelation:** Für zwei Vektoren  $|\phi_1\rangle$  und  $|\phi_2\rangle$ , mit willkürlicher Länge, folgt aus der Schwarzschen Ungleichung

$$\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle \geq |\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle|^2$$

Substituiere jetzt

$$|\phi_1\rangle = (A - \bar{A}^\psi) |\psi\rangle \quad ; \quad |\phi_2\rangle = (B - \bar{B}^\psi) |\psi\rangle$$

dabei seien  $A$  und  $B$  beliebige hermitesche Operatoren. Die Längen dieser Vektoren sind ein Maß für die Unschärfe von  $A$  und  $B$  im Zustand  $|\psi\rangle$ :

$$\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle \equiv \langle \Delta^2 A \rangle_\psi = \langle \psi | A^2 | \psi \rangle - \langle \psi | A | \psi \rangle^2$$

aus der Schwarzschen Ungleichung folgt also (mit  $\tilde{A} = A - \bar{A}^\psi$ )

$$\langle \Delta^2 A \rangle_\psi \langle \Delta^2 B \rangle_\psi \geq \left| \langle \psi | \tilde{A} \tilde{B} | \psi \rangle \right|^2$$

Nun gilt:

$$\langle \psi | \tilde{A} \tilde{B} | \psi \rangle = \frac{1}{2} \langle \psi | \tilde{A} \tilde{B} + \tilde{B} \tilde{A} | \psi \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi | [A, B] | \psi \rangle$$

(Beachte:  $[\tilde{A}, \tilde{B}] = [A, B]$ !). Die zwei Terme sind Summe und Differenz zweier komplex konjugierter Größen [ $(\tilde{A} \tilde{B})^\dagger = \tilde{B}^\dagger \tilde{A}^\dagger = \tilde{B} \tilde{A}$  und  $\langle \psi | C | \psi \rangle = \langle \psi | C^\dagger | \psi \rangle^*$ ], und deshalb rein reel, bzw. rein imaginär. Es gilt also sicher:

$$\langle \Delta^2 A \rangle_\psi \langle \Delta^2 B \rangle_\psi \geq \frac{1}{4} |\langle \psi | [A, B] | \psi \rangle|^2 \quad \text{allgemeine Unschärferelation}$$

Für  $A = P$  und  $B = X$  wird die rechte Seite  $|\psi\rangle$ -unabhängig und man erhält:

$$\langle \Delta^2 P \rangle_\psi \langle \Delta^2 X \rangle_\psi \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

Dies ist die berühmte **Heisenbergsche Unschärferelation**.

In drei Dimensionen:

$$\begin{aligned}\vec{R}\psi(\vec{r}) &= \vec{r}\psi(\vec{r}) & \vec{R}\tilde{\psi}(\vec{p}) &= -\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\tilde{\psi}(\vec{p}) \\ \vec{P}\psi(\vec{r}) &= \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi(\vec{r}) & \vec{P}\tilde{\psi}(\vec{p}) &= \vec{p}\tilde{\psi}(\vec{p}) \\ [P_i, R_k] &= \frac{\hbar}{i}\delta_{ik}I\end{aligned}$$

Die Unschärferelation gilt also nur für korrespondierende Komponenten der Vektoroperatoren  $\vec{P}$  und  $\vec{R}$ ;  $P_y$  und  $R_z$  können z.B. sehr wohl gleichzeitig beliebig scharf bestimmt sein.

### 4.3 Hamiltonoperator und Schrödingergleichung

Nachdem wir Operatoren für  $\vec{R}$  und  $\vec{P}$  konstruiert haben, können wir auch Operatoren konstruieren für Observable, deren klassische Äquivalente Funktionen von  $\vec{r}$  und  $\vec{p}$  sind: Wir ersetzen überall  $\vec{r}$  und  $\vec{p}$  durch  $\vec{R}$  und  $\vec{P}$ . Diese Vorschrift ist nicht immer eindeutig; während klassisch  $xp_x$  und  $p_x x$  dieselbe Größe darstellen, ist dies mit  $XP_x$  und  $P_x X$  nicht mehr der Fall. Eine Bedingung muß aber immer erfüllt sein: mit einer reellen klassischen Größe muß ein hermitescher Operator korrespondieren. So wird man geführt zur Korrespondenz

$$xp_x \longleftrightarrow \frac{1}{2}(XP_x + P_x X)$$

Solche Komplikationen treten aber überraschend selten auf.

Als erstes Beispiel betrachten wir den Hamilton-Operator für ein Teilchen in einem konservativen Kraftfeld. Die klassische Hamiltonfunktion ist:

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = T + V = \frac{1}{2m}\vec{p}^2 + V(\vec{r})$$

Der korrespondierende Operator ist also

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

mit  $V(\vec{R})$  definiert über die Taylorreihe. In der Ortsdarstellung ergibt dies

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})$$

Die stationären Zustände bestimmt man über das Eigenwertproblem des Operators  $H$ :

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad \text{oder} \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})\right]\psi_n(\vec{r}) = E_n\psi_n(\vec{r})$$

Diese Gleichung heißt, wie im Spinfall, die **stationäre Schrödingergleichung**. Gemäß der Korrespondenz  $E = \hbar\omega$  für Zustände mit scharfer Energie gilt für die Zeitabhängigkeit der Zustände  $|\psi_n\rangle$ :

$$|\psi_n(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} |\psi_n\rangle$$

Die Zeitabhängigkeit willkürlicher Zustände erfolgt über die **zeitabhängige Schrödingergleichung**

$$\frac{d}{dt} |\psi\rangle = -\frac{i}{\hbar} H |\psi\rangle \quad \text{oder} \quad -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi$$

Wie für den Spin folgt diese Gleichung sofort aus der stationären Gleichung und dem Superpositionsprinzip.

Ein zweites wichtiges Beispiel ist ein Teilchen in einem beliebigen elektromagnetischen Feld.

Dafür lautet die klassische Hamiltonfunktion

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

Aus dem Vektorpotential  $\vec{A}$  und dem skalaren Potential  $\Phi$  folgen die Feldstärken über

$$\vec{B} = \text{rot } \vec{A} \quad ; \quad \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \text{grad } \Phi$$

Der entsprechende quantenmechanische Operator ist

$$H = \frac{1}{2m} \left| \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right|^2 + e\Phi(\vec{r}, t)$$

wobei im ersten Term die symmetrische Kombination  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{\nabla}$  auftritt!

**Wahrscheinlichkeitsdichte und Wahrscheinlichkeitsstrom:** Aus der Schrödingergleichung mit  $\vec{A} = \vec{0}$  und ihrer Adjungierten folgt für die Wahrscheinlichkeitsdichte  $W(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} W(\vec{r}, t) &= \left( \frac{\partial}{\partial t} \psi^* \right) \psi + \psi^* \left( \frac{\partial}{\partial t} \psi \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} \left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^* + V \psi^* \right) \psi - \psi^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi \right) - V \psi \right] \\ &= \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) = -\text{div } \vec{j} \end{aligned}$$

mit

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*)$$

Es gilt also die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} W + \operatorname{div} \vec{j} = 0$$

die die Erhaltung der Wahrscheinlichkeit ausdrückt.

#### 4.4 Erwartungswerte; Schrödinger- und Heisenbergbild

Die Schrödingergleichung  $\frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = -\frac{i}{\hbar} H |\psi\rangle$  hat die formale Lösung

$$|\psi(t)\rangle = U(t) |\psi(0)\rangle$$

dabei heißt  $U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t}$  auch **Evolutionoperator**. Nebenbei sei bemerkt, daß diese Beziehung die Rolle von  $H$  als **Erzeugende von Zeittranslationen** schön zum Ausdruck bringt.

Für den Erwartungswert eines Operators  $A$  im Zustand  $|\psi(t)\rangle$  erhält man somit

$$\langle A \rangle(t) = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | U^\dagger(t) A U(t) | \psi(0) \rangle$$

Diesen Ausdruck kann man auf zwei Weisen deuten:

1. (wie gehabt) als den Erwartungswert des zeitabhängigen Operators  $A$  im zeitabhängigen Zustand  $|\psi(t)\rangle$ . Diese Interpretation heißt auch **Schrödingerbild**
2. als den Erwartungswert eines zeitabhängigen Operators

$$\tilde{A}(t) = U^\dagger(t) A U(t)$$

im zeitunabhängigen Zustand  $|\psi\rangle$ . Die Observable  $\tilde{A}(t)$  ist so etwas wie "die Größe  $A$  eine Zeit  $t$  später". Diese Lesart heißt **Heisenbergbild**. Aus den Identitäten

$$\frac{d}{dt} U^\dagger(t) = \frac{i}{\hbar} H U^\dagger(t) \quad ; \quad \frac{d}{dt} U(t) = -\frac{i}{\hbar} U(t) H$$

und der Kettenregel folgt für  $\tilde{A}(t)$  die Differentialgleichung

$$\frac{d}{dt} \tilde{A}(t) = \frac{i}{\hbar} [H, \tilde{A}(t)] \quad (*)$$

In beiden Bildern erhalten wir für die Bewegungsgleichung eines Erwartungswertes:

$$\frac{d}{dt} \langle \psi | A | \psi \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \psi | [H, A] | \psi \rangle$$

Im Schrödingerbild wurde diese Gleichung bereits hergeleitet. Im Heisenbergbild folgt sie aus (\*) durch Bildung des Erwartungswertes im Zustand  $|\psi\rangle$ .

Bemerkung: Im Schrödingerbild in der Ortsdarstellung erhält man zuerst für ein  $A$  mit klassischem Analogon  $A(\vec{r}, \vec{p})$

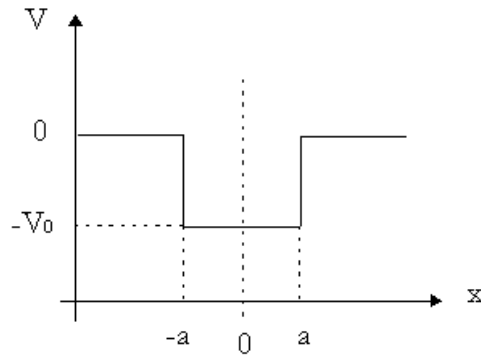
$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \psi | A | \psi \rangle &= \frac{d}{dt} \int \psi^*(\vec{r}) A\left(\vec{r}, \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}\right) \psi(\vec{r}) d^3 \vec{r} \\ &= \frac{\hbar}{i} \int \{[H \psi^*(\vec{r})] A \psi(\vec{r}) - \psi^*(\vec{r}) A H \psi(\vec{r})\} d^3 \vec{r} \end{aligned}$$

und erst nach zweifacher partieller Integration (Überwälzen der Terms  $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$  in  $H$ ; der Potentialterm ist eher harmlos)

$$\frac{d}{dt} \langle \psi | A | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \int \psi^*(\vec{r}) [H, A] \psi(\vec{r}) d^3 \vec{r}$$

Dies geht alles nur dann gut, falls bei den partiellen Integrationen keine Restterme entstehen. Für im ganzen Raum definierte  $\psi(\vec{r})$  folgt aus der Normierungsbedingung schon, daß  $\psi(\vec{r})$  im Unendlichen genügend rasch verschwinden muß. Gelegentlich betrachtet man aber Modelle, in denen ein Teilchen durch "Wände" auf einen Teil des beschränkt ist. Dabei soll man immer darauf achten, daß man die Randbedingungen so wählt, daß beim Überwälzen von  $\nabla^2$  keine Restterme entstehen. Etwas formaler betrachtet: Nur bei geschickter Wahl der Randbedingungen ist der Operator  $\nabla^2$  in einem Teil des Raumes ein echt selbstadjungierter Operator.





## 5 Eindimensionale Modelle

### 5.1 Die Potentialmulde

Dieses Beispiel ist dazu geeignet, das Prinzip der Entstehung diskreter Energieniveaus zu illustrieren.

Wir betrachten folgendes Modell:

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

Physikalisch beschreibt dies etwa ein Elektron in einer dünnen Metallfolie oder in einer anders zusammengesetzten Schicht innerhalb eines Halbleiters (Heterostruktur). In Ortsdarstellung lautet die zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + V \right) \psi = E \psi$$

Wir suchen nach Lösungen mit  $E = -\varepsilon$ ;  $V_0 > \varepsilon > 0$  (Lösungen mit  $E > 0$  können wie im nächsten Abschnitt behandelt werden; Siehe auch 9.1) Man unterscheidet zwei Bereiche:

1.  $x > a$ : Dort gilt:

$$\psi''(x) = \kappa^2 \psi(x) \quad \kappa^2 = 2m\varepsilon/\hbar^2$$

Die Lösungen sind:

$$\psi(x) \sim e^{\pm \kappa |x|}$$

Nur die Lösung mit dem Minuszeichen kann Teil einer normierbaren Gesamtlösung sein

2.  $x < a$ : Dort gilt:

$$\psi''(x) = -k^2 \psi(x) \quad k^2 = 2m(V_0 - \varepsilon)/\hbar^2$$

mit den Lösungen

$$\psi_g(x) \sim \cos kx \quad \psi_u(x) \sim \sin kx$$

Die Lösungen in den Teilbereichen müssen jetzt zu einer Gesamtlösung zusammengestückt werden. Dazu brauchen wir Randbedingungen, und zwar:

$\psi$  und  $\psi'$  sollen an den Sprungstellen von  $V$  stetig sein

Stetigkeit von  $\psi$  ist eine Bedingung für die Existenz von  $\psi'$  und damit des Wahrscheinlichkeitsstromes  $j \sim (\psi^* \psi' - \psi'^* \psi)$ . Unstetigkeit von  $\psi'$  würde zu einer  $\delta$ -Funktion in  $\psi''$  führen; diese kann durch die restlichen Terme in der stationären Schrödingergleichung nicht mehr kompensiert werden (solange  $V(x)$  keine  $\delta$ -Funktionen enthält: siehe 5.3 und 5.4!) .

Weiter kann man noch folgende Überlegung heranziehen: Der Paritätsoperator  $P$  definiert durch

$$P|x\rangle = |-x\rangle$$

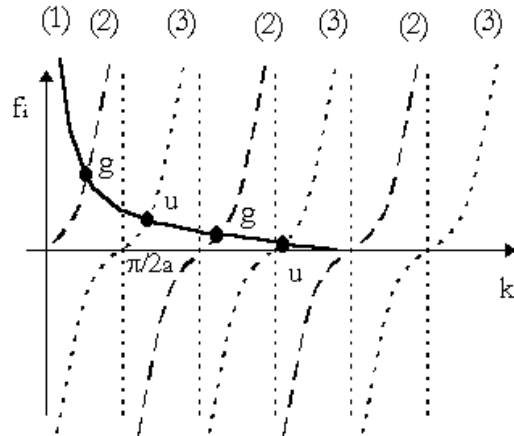
vertauscht mit dem Hamiltonoperator [wegen  $V(x) = V(-x)$ ]; er hat also mit  $H$  einen gemeinsamen Satz von Eigenfunktionen<sup>1</sup>. Wegen  $P^2 = I$  hat  $P$  nur die Eigenwerte  $\pm 1$ ; die zugehörigen Eigenfunktionen sind alle gerade bzw. alle ungerade Funktionen. Bei der Suche nach Eigenfunktionen können wir uns also auf Funktionen beschränken, die entweder gerade oder ungerade in  $x$  sind; Linearkombinationen brauchen nicht betrachtet zu werden.

Wir setzen also an:

$$\begin{aligned} \text{entweder: } \psi_n^g(x) &= A e^{\kappa x} & B \cos kx & A e^{-\kappa x} \\ \text{oder: } \psi_n^u(x) &= -A' e^{\kappa x} & B' \sin kx & A' e^{-\kappa x} \\ \text{für:} & & x < -a & |x| < a & x > a \end{aligned}$$

---

<sup>1</sup> Die Ortsdarstellung  $\psi_n(x)$  des Eigenvektors  $|\psi_n\rangle$  eines Operators  $A$  wird auch Eigenfunktion von  $A$  genannt.



Die Stetigkeitsbedingungen lassen sich in Matrixform schreiben (für  $x = a$ ):

$$\begin{pmatrix} e^{-\kappa a} & -\cos ka \\ -\kappa e^{-\kappa a} & +k \sin ka \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0$$

bzw.:

$$\begin{pmatrix} e^{-\kappa a} & -\sin ka \\ -\kappa e^{-\kappa a} & -k \cos ka \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A' \\ B' \end{pmatrix} = 0$$

Diese Gleichungen haben nur nichttriviale Lösungen, falls die jeweiligen Determinanten verschwinden:

$$k \sin ka = \kappa \cos ka \quad \text{oder} \quad \frac{\kappa}{k} = \tan ka \quad \text{für gerade Lösungen}$$

$$k \cos ka = -\kappa \sin ka \quad \text{oder} \quad \frac{\kappa}{k} = -\cot ka \quad \text{für ungerade Lösungen}$$

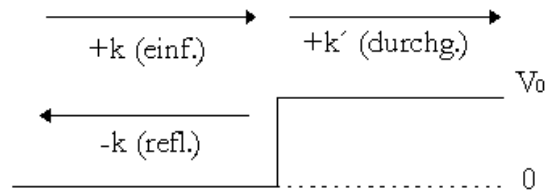
Diese Gleichungen lassen sich graphisch lösen. Wir betrachten zuerst:

$$\frac{\kappa}{k} = \sqrt{\frac{\xi^2 - k^2}{k^2}} = \sqrt{\left(\frac{\xi}{k}\right)^2 - 1} \quad \text{mit} \quad \xi^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}$$

Die Funktion divergiert für  $k \rightarrow 0$  und hört auf zu existieren für  $k = \xi$ . Wir stellen jetzt in einer Zeichnung dar

$$f_1(k) = \sqrt{\left(\frac{\xi}{k}\right)^2 - 1} \quad f_2(k) = \tan ka \quad f_3(k) = -\cot ka$$

Den Schnittpunkten von  $f_1(k)$  mit  $f_2(k)$  entsprechen geraden, denen von  $f_1(k)$  mit  $f_3(k)$  entsprechen ungeraden Eigenfunktionen.



In  $k$ , und damit auch in  $\varepsilon$ , wechseln gerade und ungerade Eigenfunktionen einander ab. Mit wachsendem  $a$  schrumpft das Tangentennmuster immer näher zusammen und die Zahl der Eigenzustände nimmt zu, und zwar beträgt sie  $N = [2a\xi/\pi] + 1$  mit  $[x] \equiv$  ganzzahliger Anteil von  $x$ . Weiter prüft man auch nach, daß die  $n$ -te Eigenfunktion genau  $n - 1$  Nullstellen besitzt. Letzteres ist eine allgemeine Eigenschaft aller eindimensionalen Potentiale.

## 5.2 Streuung an einer Potentialstufe

Wir betrachten das Potential

$$V(x) = V_0 \Theta(x) \quad V_0 > 0$$

und betrachten ein Teilchen, das von links ankommt. Neben der einlaufenden Welle erwartet man aus der optischen Analogie eine reflektierte und eine durchgelassene Welle, letztere mit einem geänderten Wellenvektor  $k'$ .

Für  $x < 0$  lautet die stationäre Schrödingergleichung ( $E > 0$ )

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' = E\psi \implies \psi(x) = e^{ikx} + r \cdot e^{-ikx} \quad \hbar^2 k^2 = 2mE$$

Für  $x > 0$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' = (E - V_0)\psi$$

Wir brauchen jetzt eine Fallunterscheidung:

1.  $V_0 < E$ :

$$2m(E - V_0)/\hbar^2 = k'^2 \text{ ist positiv}$$

Die gesuchte Lösung ist  $\psi(x) = t \cdot e^{ik'x}$

2.  $V_0 > E$ :

$$2m(V_0 - E)/\hbar^2 = \kappa^2$$

und die einzige akzeptable Lösung ist  $\psi(x) = \tilde{t} \cdot e^{-\kappa x}$ .

Randbedingungen:  $\psi$  und  $\psi'$  stetig in  $x = 0$

1.  $V_0 < E$ :

$$\left. \begin{array}{l} 1 + r = t \\ ik(1 - r) = ik't \end{array} \right\} \rightarrow r = \frac{k' - k}{k' + k} \quad t = \frac{2k}{k' + k}$$

Zur physikalischen Interpretation betrachten wir die entsprechenden Wahrscheinlichkeitsströme. Für die einfallende Welle gilt, mit  $\psi_e = e^{ikx}$ ,

$$\begin{aligned} j_e &= \frac{\hbar}{2im} (\psi_e^* \nabla \psi_e - \psi_e \nabla \psi_e^*) \\ &= \frac{\hbar}{2im} [e^{-ikx} \cdot ik e^{ikx} - e^{ikx} \cdot (-ik) e^{-ikx}] \end{aligned}$$

oder

$$j_e = \frac{\hbar k}{m}$$

Analog für

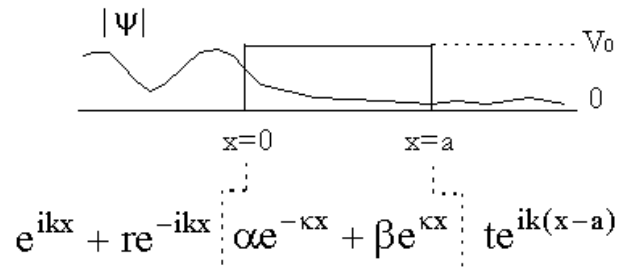
$$\psi_r = r \cdot e^{-ikx} : \quad j_r = -\frac{\hbar k}{m} |r|^2$$

und für den durchgelassenen Strom:

$$\psi_t = t \cdot e^{ik'x} : \quad j_t = \frac{\hbar k'}{m} |t|^2$$

Wir definieren jetzt den Reflexionskoeffizienten  $R$  und den Transmissionskoeffizienten  $T$  durch

$$\begin{aligned} R &= \frac{|j_r|}{|j_e|} = |r|^2 = \left( \frac{k' - k}{k' + k} \right)^2 \\ T &= \frac{|j_t|}{|j_e|} = \frac{k'}{k} |t|^2 = \frac{4kk'}{(k' + k)^2} \end{aligned}$$



Wie auf Grund der Erhaltung der Wahrscheinlichkeit zu erwarten war, gilt:

$$R + T = 1$$

Wie überall sonst in der Quantenmechanik sind  $R$  und  $T$  zu interpretieren als Wahrscheinlichkeiten, hier als die Wsch., daß ein einfallendes Teilchen bei  $x = 0$  reflektiert, bzw. durchgelassen wird.

2.  $V_0 > E$ :

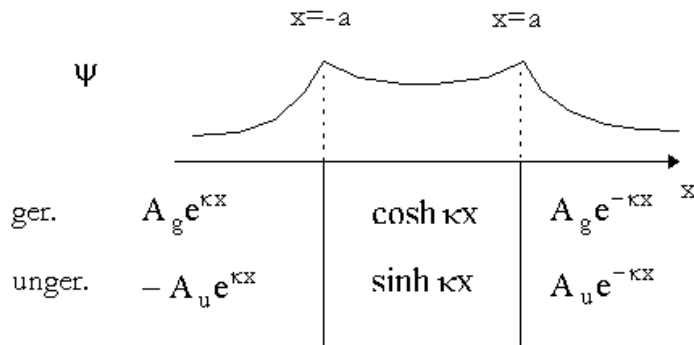
$$\left. \begin{array}{l} 1 + r = \tilde{t} \\ ik(1 - r) = -\kappa \tilde{t} \end{array} \right\} \rightarrow r = \frac{ik + \kappa}{ik - \kappa} \quad \tilde{t} = \frac{2ik}{ik - \kappa}$$

Wegen  $|r|^2 = 1$  finden wir  $R = 1, T = 0$ . Es gibt also keinen durchgelassenen Strom, das Teilchen hat aber durchaus eine gewisse Wahrscheinlichkeit, um im energetisch verbotenen Gebiet detektiert zu werden. Mit merklicher Wahrscheinlichkeit passiert dies nur bis zu Tiefen von der Ordnung einiger Eindringlängen  $\kappa^{-1}$ .

Ein interessanter Effekt ohne klassisches Analogon tritt auf bei der Streuung an positiven Potentialbergen endlicher Länge. Das Potential und der Lösungsansatz sind in der Skizze aufgetragen worden. Durch Auswertung der Randbedingungen findet man (für  $\kappa a \gg 1$ ):

$$t = \frac{-4ik\kappa}{(ik - \kappa)^2} e^{-\kappa a} + O(e^{-3\kappa a})$$

Das Teilchen hat also eine endliche Wsch. durch den Potentialberg hindurchzuschlüpfen (Tunnelleffekt); der Effekt ist nur dann merkbar, falls  $\kappa a$  der Ordnung eins ist. (Für die genaue Rechnung siehe Merzbacher, Quantum Mechanics, §6.5.).



### 5.3 Ein Modell der chemischen Bindung

Chemische Bindung kann klassisch nicht recht verstanden werden, jedenfalls nicht die kovalente Variante. In der Quantenmechanik führt man sie darauf zurück, daß ein Elektron, das von zwei Kraftzentren angezogen wird, oft die Grundzustandsenergie erniedrigen kann, falls die Zentren näher zusammenrücken. Realistische Beispiele sind recht kompliziert [siehe 12.4], aber der Grundgedanke läßt sich am folgenden Modell erläutern:

Ein Teilchen bewegt sich in einer Dimension unter Einfluß des Potentials

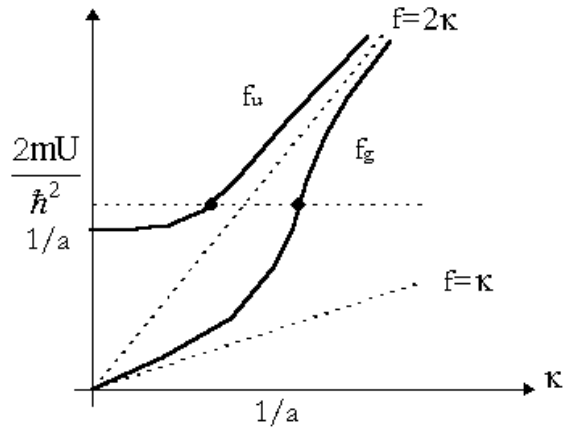
$$V(x) = -U [\delta(x+a) + \delta(x-a)]$$

Wir suchen stationäre Zustände mit  $E < 0$ . Die Lösungen für  $x \neq a$  sind wieder der Form  $\alpha e^{-\kappa x} + \beta e^{+\kappa x}$ . Aus Normierbarkeit und Symmetrie der Lösungen folgt dann die in Abb. 13 angegebene Form der Lösung. Für  $x = a$  müssen wir wieder Stetigkeit von  $\psi$  verlangen. Die Ableitung braucht aber nicht mehr stetig zu sein: ein Knick in  $\psi(x)$  bewirkt eine  $\delta$ -Funktion in der zweiten Ableitung, die gerade gebraucht wird, um in der stationären Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi'' + V(x) \psi = E \psi$$

die  $\delta$ -Funktion im Potentialterm zu kompensieren:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} [\psi'(\pm a + \varepsilon) - \psi'(\pm a - \varepsilon)] = U \psi(\pm a) \quad (*)$$



Wir erhalten also

$$\text{aus Stetigkeit: } A_g = \cosh \kappa a \cdot e^{\kappa a} \quad A_u = \sinh \kappa a \cdot e^{\kappa a}$$

$$\text{aus (*) : } -\kappa \cosh \kappa a - \kappa \sinh \kappa a = -\frac{2mU}{\hbar^2} \cosh \kappa a \quad \text{für } \psi_g$$

$$-\kappa \sinh \kappa a - \kappa \cosh \kappa a = -\frac{2mU}{\hbar^2} \sinh \kappa a \quad \text{für } \psi_u$$

oder:

$$\frac{2mU}{\hbar^2} = \begin{cases} \kappa (1 + \tanh \kappa a) = f_g(\kappa) & \text{für } \psi_g \\ \kappa (1 + \coth \kappa a) = f_u(\kappa) & \text{für } \psi_u \end{cases}$$

Wir sehen: Eine gerade Lösung gibt es immer; der Wert von  $\kappa$  erhöht sich mit abnehmendem  $a$ . Ein Elektron im Grundzustand führt zu einer anziehenden Kraft (bonding state).

Dagegen existiert eine ungerade Lösung nur für  $a > \hbar^2/2mU$ ; das zugehörige  $\kappa$  wächst mit wachsendem Abstand der Kraftzentren. Ein Elektron im ungeraden Zustand führt also zu einer abstoßenden Kraft (antibonding state).

## 5.4 Zustände in einem periodischen Potential

Als Modell für das Problem eines Elektrons in einem Festkörper betrachten wir das eindimensionale Problem eines Teilchens in einem periodischen Potential mit der Periode  $a$ :

$$V(x+a) = V(x)$$



In diesem Fall vertauscht der Hamiltonoperator mit dem Translationsoperator  $T_a$ , eingeführt auf Seite 48.

$$[H, T_a] = 0 \quad [a \text{ ist die Periode des Potentials } V(x)].$$

Wir können also nach den Eigenfunktionen von  $H$  unter den Eigenfunktionen von  $T_a$  suchen; diese gehorchen

$$T_a |\psi\rangle = e^{-i\lambda a} |\psi\rangle \quad \text{oder} \quad \psi(x-a) = e^{-i\lambda a} \psi(x)$$

wobei wir den Eigenwert von  $T_a$  mit  $e^{-i\lambda a}$  bezeichnet haben. Wir können dies noch etwas umformen, indem wir schreiben

$$\psi(x) = e^{i\lambda x} u(x) \quad \text{mit} \quad u(x+a) = u(x)$$

Falls  $\lambda$  reell ist, ist dies eine etwas modulierte ebene Welle; die Größe  $\lambda$  heißt **Pseudoimpuls**, und die Funktion  $\psi(x)$  heißt **Blochfunktion**. Die Aussage, daß  $\psi(x)$  die obige Form hat, heißt **Blochsches Theorem**. Da  $\lambda$  nur über  $e^{i\lambda a}$  definiert ist, ist es zweckmäßig, den Bereich von  $\lambda$  zu beschränken auf die **Brillouin-Zone**

$$-\frac{\pi}{a} \leq \lambda \leq \frac{\pi}{a}.$$

Wir werden jetzt zuerst den Spezialfall

$$V(x) = +U_0 \sum_n \delta(x-na) \quad \text{Kronig-Penney-Modell}$$

diskutieren. Die stationäre Schrödingergleichung lautet für diesen Fall

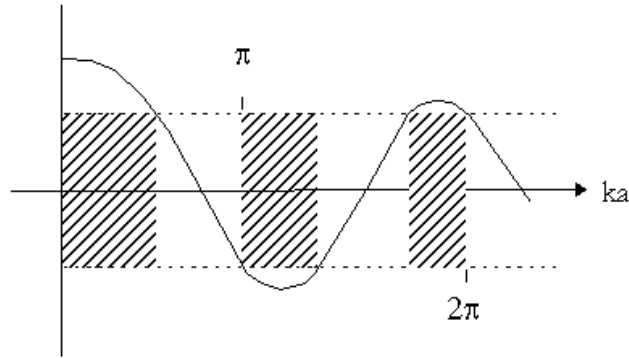
$$\psi'' + k^2 \psi - \frac{2mU_0}{\hbar^2} \sum_n \delta(x-na) \psi = 0 \quad k^2 = 2mE/\hbar^2$$

In dem Bereich  $0 < x < a$  setzen wir als Lösung an

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

Aus der Stetigkeit bei  $x=0$  und dem Lösungsansatz folgt:

$$\psi(0+\varepsilon) = \psi(0-\varepsilon) = e^{-i\lambda a} \psi(a-\varepsilon) \implies A+B = e^{-i\lambda a} (Ae^{ika} + Be^{-ika})$$



und aus der Sprungbedingung bei  $x = 0$

$$A - B = e^{-i\lambda a} (Ae^{ika} - Be^{-ika}) + \frac{2mU_0}{ik\hbar^2} (A + B)$$

Die zwei Gleichungen haben dann und nur dann eine Lösung, falls die zugehörige Determinante

$$D(\lambda, k) = \begin{vmatrix} 1 - e^{i(k-\lambda)a} & 1 - e^{-i(k+\lambda)a} \\ 1 - e^{i(k-\lambda)a} - \frac{2c}{ik} & -1 + e^{-i(k+\lambda)a} - \frac{2c}{ik} \end{vmatrix} \quad c = \frac{mU_0}{\hbar^2}$$

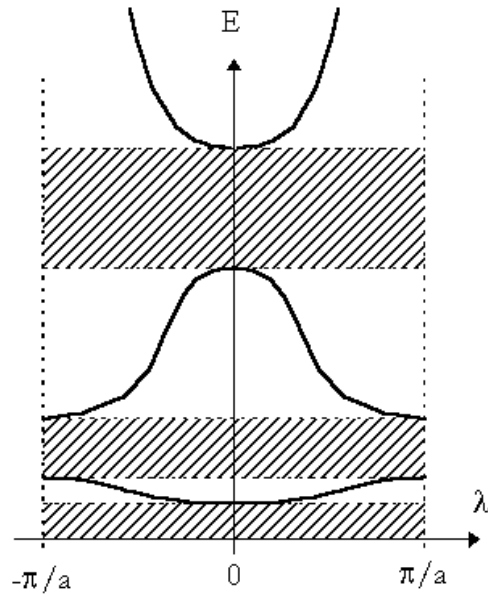
verschwindet. Aus dieser Bedingung findet man nach Division durch  $-4e^{-ik\lambda}$ :

$$\cos \lambda a = \cos ka + \frac{c}{k} \sin ka \quad (*)$$

Wir tragen die rechte Seite als Funktion von  $ka$  auf. Wir finden abwechselnd Gebiete mit  $|\cos \lambda a| > 1$  und  $|\cos \lambda a| < 1$ . In Bereichen der ersten Art gibt es keine reellen Werte von  $\lambda$ , mit denen man die Gleichung erfüllen kann. Die zugehörigen Energiebereiche heißen verbotene Bereiche. In diesen Bereichen ist der Kristall für Elektronen undurchlässig; es existieren Lösungen mit rein imaginären  $\lambda$  (hier ohne Beweis), die für die Konstruktion von Oberflächen- und Defektzuständen herangezogen werden können.

Zwischen den verbotenen Bereichen liegen erlaubte Bänder, die in Abbildung 16 aufgetragen wurden. In der Nähe der unteren Bandkante ist die Funktion  $E(\lambda)$  parabolisch, und kann geschrieben werden als

$$E_n(\lambda) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 \lambda^2}{2m_*}$$



Die hierdurch definierte Konstante  $m_*$  heißt **effektive Masse**.

**Allgemeines Potential.** Für ein allgemeines periodisches  $V(x)$  kann man wegen der Periodizität von  $u_\lambda(x)$  immer schreiben

$$u_\lambda(x) = \sum_n \frac{c_n}{\sqrt{a}} e^{2\pi i n x / a}$$

oder

$$\psi_\lambda(x) = e^{i\lambda x} \sum_n \frac{c_n}{\sqrt{a}} e^{2\pi i n x / a} \equiv \sum_n c_n e^{i\lambda x} \phi_n(x)$$

Substitution in die Schrödingergleichung ergibt

$$H\psi_\lambda(x) = \sum_n \frac{\hbar^2}{2m} \left( \lambda + \frac{2\pi n}{a} \right)^2 c_n \phi_n(x) + V(x) \sum_n c_n \phi_n(x) = E\psi_\lambda(x)$$

Multiplikation von links mit  $\phi_m^*(x)$  und Integration von 0 bis  $a$  liefert das Gleichungssystem

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( \lambda + \frac{2\pi n}{a} \right)^2 - E \right] c_m + \sum_n V_{mn} c_n = 0 \quad (*)$$

mit

$$V_{mn} = \int_0^a \phi_m^*(x) V(x) \phi_n(x) dx$$

Die Gleichung (\*) ist eine (unendliche) Matrix-Eigenwertgleichung, die für jedes  $\lambda$  eine unendliche Reihe von Eigenwerten liefert. Diese können wieder in ein Bänderschema wie vorher skizziert zusammengefügt werden. Man findet wieder eine Abwechslung verbotener und erlaubter Energiebereiche, wie im speziellen Beispiel des Kronig-Penney-Modells.

In der Praxis findet man Näherungslösungen dadurch, daß man im obigen Ansatz für  $u_\lambda(x)$  nur endlich viele Terme mitnimmt und die entstandene Matrixgleichung numerisch löst.

## 6 Quantentheorie des harmonischen Oszillators

### 6.1 Energieeigenzustände des Oszillators

Die Hamiltonfunktion des klassischen ein-dimensionalen harmonischen Oszillators wird gegeben durch

$$H(p, x) = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

Entsprechend wählen wir als quantenmechanischen Hamiltonoperator

$$H = \frac{1}{2m}P^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2$$

Wir werden die Eigenzustände von  $H$  mittels eines Tricks bestimmen. Dieser beruht darauf, daß  $H$  in  $P$  und  $X$  quadratisch ist. Aus  $[P, X] = \frac{\hbar}{i}$  folgt

$$[P, H] = \frac{\hbar}{i}m\omega^2 X \quad ; \quad [X, H] = -\frac{\hbar}{mi}P$$

Betrachte jetzt die Linearkombinationen

$$a = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left( \sqrt{m\omega} X + i \frac{1}{\sqrt{m\omega}} P \right) \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left( \sqrt{m\omega} X - i \frac{1}{\sqrt{m\omega}} P \right)$$

Einsetzen liefert

$$[a, H] = \frac{\hbar\omega}{\sqrt{2\hbar}} \left( i \frac{1}{\sqrt{m\omega}} P + \sqrt{m\omega} X \right) = \hbar\omega a$$

$$[a^\dagger, H] = -\hbar\omega a^\dagger$$

Weiter gilt noch

$$[a, a^\dagger] = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{2\hbar} (i + i) = I$$

Sei jetzt  $|\lambda\rangle$  ein Eigenzustand von  $H$  zum Eigenwert  $\lambda$ . Es gilt dann:

$$Ha|\lambda\rangle = -\hbar\omega a|\lambda\rangle + aH|\lambda\rangle = (\lambda - \hbar\omega) a|\lambda\rangle$$

$$Ha^\dagger|\lambda\rangle = \hbar\omega a^\dagger|\lambda\rangle + a^\dagger H|\lambda\rangle = (\lambda + \hbar\omega) a^\dagger|\lambda\rangle$$

Also:  $a|\lambda\rangle$  und  $a^\dagger|\lambda\rangle$  sind bis auf Normierungsfaktoren Eigenzustände von  $H$  zum Eigenwert  $\lambda - \hbar\omega$ , bzw.  $\lambda + \hbar\omega$ ! Also:

$$a|\lambda\rangle = c_\lambda |\lambda - \hbar\omega\rangle$$

$$a^\dagger|\lambda\rangle = c'_\lambda |\lambda + \hbar\omega\rangle$$

Die Operatoren  $a$  und  $a^\dagger$  werden daher **Leiteroperatoren** genannt.

Um jetzt weiter zu kommen, drücken wir  $H$  in  $a$  und  $a^\dagger$  aus mittels den Umkehrformeln

$$X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger) \quad P = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (a - a^\dagger)$$

Substitution in  $H$  ergibt

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{2m} \cdot \frac{\hbar m\omega}{2} (a - a^\dagger)^2 + \frac{m\omega^2}{2} \cdot \frac{\hbar}{2m\omega} (a + a^\dagger)^2 \\ &= \frac{\hbar\omega}{4} \left[ -(a - a^\dagger)^2 + (a + a^\dagger)^2 \right] \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} (aa^\dagger + a^\dagger a) \end{aligned}$$

Und mit Hilfe von  $[a, a^\dagger] = I$ :

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

Aus dieser Form geht hervor, daß für die Eigenwerte von  $H$  gelten muß:  $\lambda \geq \frac{1}{2}\hbar\omega$ . Beweis: Setze  $a|\lambda\rangle = |\psi\rangle$

$$\langle\lambda|H|\lambda\rangle \geq \hbar\omega \langle\psi|\psi\rangle + \frac{1}{2}\hbar\omega \langle\lambda|\lambda\rangle \geq \frac{1}{2}\hbar\omega$$

weil  $|\lambda\rangle$  als auf eins normiert vorausgesetzt wird. Das stufenweise Erniedrigen des Energie-Eigenwertes mittels Anwendung von  $a$  muß also irgendwann ein Ende finden, was nur passieren kann, falls mal der Fall  $c_\lambda = 0$  auftritt. Dann gilt aber:

$$a|\lambda_0\rangle = 0 \quad \text{und aus obiger Rechnung} \quad \lambda_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

Durch  $n$ -faches Anwenden von  $a^\dagger$  erhält man (bis auf die Normierung) die Zustände  $|\lambda_n\rangle$  mit  $\lambda_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ . Wir werden die Zustände  $|\lambda_n\rangle$  weiter auch mit  $|n\rangle$  bezeichnen.

Zum Schluß bestimmen wir noch die Konstanten  $c_\lambda$  und  $c'_\lambda$ . Sei  $|n\rangle$  der normierte Eigenzustand zu  $(n + \frac{1}{2}) \hbar\omega$ . Es gilt dann:

$$\langle n|a^\dagger a|n\rangle = \langle n|\frac{1}{\hbar\omega}\left(H - \frac{1}{2}\hbar\omega\right)|n\rangle = n \langle n|n\rangle.$$

Es gilt dann aber auch:

$$a|n\rangle = c_n|n-1\rangle$$

also

$$|c_n|^2 \langle n-1|n-1\rangle = \langle n|a^\dagger a|n\rangle = n$$

und wir können die freie Phase in  $|n-1\rangle$  ausnützen und festlegen:  $c_n = \sqrt{n}$ . Analog:

$$\begin{aligned} |c'_n|^2 \langle n+1|n+1\rangle &= \langle n|aa^\dagger|n\rangle \\ &= \langle n|a^\dagger a + 1|n\rangle = n + 1 \end{aligned}$$

Also  $|c'_n|^2 = n + 1$ . Über die Phase können wir jetzt nicht mehr frei verfügen; wir können aber ausnützen, daß

$$aa^\dagger|n\rangle = ac'_n|n+1\rangle = c_{n+1}c'_n|n\rangle = (n+1)|n\rangle$$

Weil  $c_{n+1}$  auf  $\sqrt{n+1}$  festgelegt wurde, folgt sofort:  $c'_n = \sqrt{n+1}$ . Damit haben wir auch den Ausdruck für den normierten Zustand  $|n\rangle$ :

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle$$

## 6.2 Die Eigenfunktionen in der Ortsdarstellung

In der Ortsdarstellung gilt:

$$a = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left( \sqrt{m\omega}x + \frac{\hbar}{\sqrt{m\omega}} \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Zur Vereinfachung führen wir die skalierte Variable  $y$  ein:

$$y = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x \quad a = y + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y} \quad a^\dagger = y - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y}$$

Jetzt bestimmen wir den Grundzustand  $\psi_0(y) = \langle y | 0 \rangle$  aus  $a | 0 \rangle = 0$ :

$$y\psi_0(y) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y} \psi_0(y) = 0$$

Die Lösung ist die Gauß-Funktion  $\psi_0(z) \sim e^{-y^2}$ . Die Normierung folgt durch umrechnen auf  $x$  und einsetzen in  $\int \psi_0^2(x) dx = 1$ ; das Ergebnis ist:

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$$

Wie man zeigen kann, ist dies genau ein Zustand minimaler Unschärfe für das Produkt  $\langle \Delta^2 x \rangle \langle \Delta^2 p \rangle$ !

Wir können jetzt auch die angeregten Zustände bestimmen:

$$\psi_n(y) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(y - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y}\right)^n e^{-y^2}$$

oder eigentlich die Funktion, die man aus  $\psi_n(y)$  durch Substitution von  $y = x\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}$  erhält. Man überzeugt sich leicht, daß die  $n$ -fache Anwendung des Operators  $\left(y - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y}\right)$  resultiert in

$$\left(y - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y}\right)^n e^{-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2^n}} H_n(y\sqrt{2}) e^{-y^2}$$

wobei  $H_n(y)$  ein Polynom  $n$ -ter Ordnung ist, das sog. Hermite-Polynom. Das Polynom  $H_n(y)$  ist gerade für gerades  $n$  und ungerade für ungerades  $n$ ; weiter hat  $H_n(y)$  genau  $n$  Nullstellen. Die ersten paar Hermite-Polynome sind gegeben durch

$$H_1(y) = 2y$$

$$H_2(y) = 4y^2 - 2$$

$$H_3(y) = 8y^3 - 12y$$

wie man leicht aus obiger Beziehung nachprüft.

### 6.3 Der harmonische Oszillator in einem äußeren Feld

Klassisch gelten für einen Oszillator in einem Feld  $F(t)$  die Bewegungsgleichungen

$$\dot{x} = p/m \quad \dot{p} = -m\omega^2 x + F(t)$$

Sie lassen sich aus dem Hamiltonoperator

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - xF(t)$$



oder

$$H = \hbar\omega \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) - \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger) F(t)$$

herleiten. Weil dieser Hamiltonoperator zeitabhängig ist, gibt es keine stationären Zustände. In solchen Fällen ist es oft zweckmäßig, die Dynamik im Heisenbergbild zu betrachten. Weil jede Funktion von  $P$  und  $X$  auch als Funktion von  $a$  und  $a^\dagger$  zu schreiben ist, betrachten wir zuerst die Heisenbergschen Bewegungsgleichungen für  $\tilde{a}(t)$  und  $\tilde{a}^\dagger(t)$ .

Für den Fall eines zeitabhängigen Hamiltonoperators tritt hierbei allerdings eine kleine Komplikation auf. Auch für zeitabhängiges  $H(t)$  gilt für den Zustandsvektor:

$$\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = U(t) |\psi(0)\rangle \quad \text{mit} \quad \frac{d}{dt} U(t) = -\frac{i}{\hbar} H(t) U(t)$$

Der Heisenbergoperator  $\tilde{A}(t)$  wird wieder definiert durch

$$\tilde{A}(t) = U^\dagger(t) \tilde{A}(0) U(t)$$

Jetzt gilt

$$\frac{d}{dt} \tilde{A}(t) = \frac{i}{\hbar} \left[ U^\dagger(t) H(t) \tilde{A}(0) U(t) - U^\dagger(t) \tilde{A}(0) H(t) U(t) \right]$$

was durch einsetzen von  $I = U(t) U^\dagger(t)$  geschrieben werden kann als

$$\frac{d}{dt} \tilde{A}(t) = \frac{i}{\hbar} \left[ \tilde{H}(t), \tilde{A}(t) \right]$$

wobei  $\tilde{H}(t)$  aus  $H(t)$  gebildet werden kann durch Ersetzen aller Operatoren durch die entsprechenden Heisenberg-Operatoren. Für  $H$  zeitunabhängig ist der Unterschied unerheblich, weil  $U(t)$  und  $H$  kommutieren.

Jetzt können wir die Bewegungsgleichung für  $\tilde{a}(t)$  und  $\tilde{a}^\dagger(t)$  aufstellen:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \tilde{a}(t) &= \frac{i}{\hbar} \left[ \tilde{H}(t), \tilde{a}(t) \right] = -i\omega \tilde{a}(t) + \frac{i}{\sqrt{2m\omega\hbar}} F(t) \\ \frac{d}{dt} \tilde{a}^\dagger(t) &= \frac{i}{\hbar} \left[ \tilde{H}(t), \tilde{a}^\dagger(t) \right] = +i\omega \tilde{a}^\dagger(t) - \frac{i}{\sqrt{2m\omega\hbar}} F(t) \end{aligned}$$

Eine weitere Vereinfachung bringen die Substitutionen

$$\tilde{a} = b e^{-i\omega t} \quad ; \quad \tilde{a}^\dagger = b^\dagger e^{+i\omega t}$$

Wir finden:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}b(t) &= \frac{i}{\sqrt{2m\omega\hbar}}F(t)e^{i\omega t} \\ \frac{d}{dt}b^\dagger(t) &= \frac{-i}{\sqrt{2m\omega\hbar}}F(t)e^{-i\omega t}\end{aligned}$$

mit der Lösung

$$b(t) = b(0) + \frac{i}{\sqrt{2m\omega\hbar}} \int_0^t F(t') e^{i\omega t'} dt'$$

und nach Rücksubstitution

$$\tilde{a}(t) = \tilde{a}(0) e^{-i\omega t} + \alpha(t) I$$

$$\tilde{a}^\dagger(t) = \tilde{a}^\dagger(0) e^{i\omega t} + \alpha^*(t) I$$

mit

$$\alpha(t) = \frac{i}{\sqrt{2m\omega\hbar}} \int_0^t F(t') e^{i\omega(t-t')} dt'$$

Die Zeitentwicklung von  $\tilde{a}$  und  $\tilde{a}^\dagger$  ist also besonders einfach. Zusätzlich zum Phasenfaktor, der auch schon für  $F(t) = 0$  auftritt, erhalten wir nun einen einfachen Zusatzterm, der ein Vielfaches des Einheitsoperators ist.

Beispiel: Es sei das System zur Zeit  $t = 0$  im Grundzustand. Gefragt ist der Erwartungswert der Energie zur Zeit  $t$ .

Lösung:

$$\begin{aligned}\langle 0 | \tilde{H}(t) | 0 \rangle &= \hbar\omega \langle 0 | \tilde{a}^\dagger(t) \tilde{a}(t) + \frac{1}{2} | 0 \rangle - \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle 0 | \tilde{a}(t) + \tilde{a}^\dagger(t) | 0 \rangle F(t) \\ &= \hbar\omega \left[ \alpha^*(t) \alpha(t) + \frac{1}{2} \right] - \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle 0 | \alpha(t) + \alpha^*(t) | 0 \rangle F(t)\end{aligned}$$

[alle weiteren Terme verschwinden, weil sie ein  $\tilde{a}(0) | 0 \rangle$  oder  $\langle 0 | \tilde{a}^\dagger(0)$  enthalten]. Nach Abschalten des Feldes ist netto im Mittel eine Energieaufnahme erfolgt. Sie beträgt

$$\langle \Delta E \rangle = \hbar\omega |\alpha(t)|^2$$

## 6.4 Kohärente Zustände des Oszillators

Wir betrachten jetzt die Wirkung von  $U(t)$  auf die Zustände, insbesondere auf den Grundzustand  $|0\rangle$ . Bekanntlich gilt:  $a|0\rangle = 0$ .

Betrachte jetzt:

$$aU(t)|0\rangle = U(t)U^\dagger(t)aU(t)|0\rangle = U(t)\tilde{a}(t)|0\rangle$$

Jetzt gilt aber  $\tilde{a}(t)|0\rangle = [\tilde{a}(0)e^{-i\omega t} + \alpha(t)]|0\rangle = \alpha(t)|0\rangle$ , also:

$$aU(t)|0\rangle = \alpha(t)U(t)|0\rangle$$

$U(t)|0\rangle$  ist also Eigenzustand des nichthermiteschen Operators  $a$  zum (i.a. komplexen) Eigenwert  $\alpha(t)$ . Ein Eigenzustand von  $a$  heißt auch **kohärenter Zustand**. Wir werden jetzt einige Eigenschaften des kohärenten Zustandes  $|\alpha\rangle$  definiert durch  $a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$  diskutieren.

1. Entwicklung nach den Energie-Eigenzuständen  $|n\rangle$

Wir können ansetzen

$$|\alpha\rangle = \sum_n \langle n|\alpha\rangle |n\rangle$$

Anwendung von  $a$  ergibt

$$a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle = \sum_n \langle n|\alpha\rangle \sqrt{n}|n-1\rangle$$

Jetzt ergibt Multiplikation mit  $\langle m|$ :

$$\alpha \langle m|\alpha\rangle = \sum_n \langle n|\alpha\rangle \sqrt{n}\delta_{m,n-1} = \alpha|\alpha\rangle = \langle m+1|\alpha\rangle \sqrt{m+1}$$

also

$$\langle m+1|\alpha\rangle = \frac{\alpha}{\sqrt{m+1}} \langle m|\alpha\rangle = \dots = \frac{\alpha^{m+1}}{\sqrt{(m+1)!}} \langle 0|\alpha\rangle$$

Damit sind sämtliche Koeffizienten in  $\langle 0|\alpha\rangle$  ausgedrückt. Letztere Größe läßt sich, bis auf einen Phasenfaktor, aus der Normierung bestimmen:

$$\langle \alpha|\alpha\rangle = \sum_n \langle \alpha|n\rangle \langle n|\alpha\rangle = \sum_n \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} |\langle 0|\alpha\rangle|^2 = e^{|\alpha|^2} |\langle 0|\alpha\rangle|^2$$

Wir können also wählen:

$$\langle 0|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \implies |\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle$$

Die Wahrscheinlichkeit, die "Anregungszahl"  $n$  zu finden, ist gegeben durch

$$W_n = \langle \alpha | n \rangle^2 = e^{-|\alpha|^2} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!}$$

also genau durch eine Poisson-Verteilung.

## 2. Ortsdarstellung

Die Eigenwertgleichung  $a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$  führt in der Ortsdarstellung in der skalierten Variable  $y$  zu

$$\left[ \left( y + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y} \right) - \alpha \right] \psi_\alpha(x) = 0$$

mit der Lösung

$$\psi_\alpha(x) \sim e^{-(y-\alpha)^2}$$

mit i.a. komplexem  $\alpha$ . Wie man leicht zeigt, ist dies genau ein Wellenpaket mit minimalem Unschärfeprodukt. Die Erwartungswerte von  $P$  und  $X$  sind dabei gegeben durch

$$\begin{aligned} \langle \alpha | X | \alpha \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle \alpha | (a + a^\dagger) | \alpha \rangle = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \operatorname{Re} \alpha \\ \langle \alpha | P | \alpha \rangle &= \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} \langle \alpha | (a - a^\dagger) | \alpha \rangle = \sqrt{2\hbar m\omega} \operatorname{Im} \alpha \end{aligned}$$

Man zeigt auch leicht explizit:

$$\langle \Delta^2 X \rangle_\alpha = \frac{\hbar}{2m\omega} \quad ; \quad \langle \Delta^2 P \rangle_\alpha = \frac{\hbar m\omega}{2}$$

## 3. Freie Zeitentwicklung

Aus der Darstellung als Superposition von Eigenzuständen und deren Zeitentwicklung folgt:  
falls

$$|\psi(0)\rangle = |\alpha\rangle$$

dann

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega t} |n\rangle \\ &= e^{-\frac{1}{2}i\omega t} e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_n \frac{(\alpha e^{-i\omega t})^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \\ &= e^{-\frac{1}{2}i\omega t} |\alpha e^{-i\omega t}\rangle \end{aligned}$$

Also: ein kohärenter Zustand bleibt kohärent; die Mittelwerte gehorchen:

$$\begin{aligned}\langle x \rangle_t &= \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \operatorname{Re}(\alpha e^{-i\omega t}) = \langle x \rangle_0 \cos \omega t + \frac{1}{m\omega} \langle p \rangle_0 \sin \omega t \\ \langle p \rangle_t &= \sqrt{2\hbar m\omega} \operatorname{Im}(\alpha e^{-i\omega t}) = \langle p \rangle_0 \cos \omega t - m\omega \langle x \rangle_0 \sin \omega t\end{aligned}$$

Die Mittelwerte benehmen sich also genau so wie Koordinate und Impuls eines klassischen Oszillators. An und für sich ist das nichts aufregendes; es ist einfach eine Folge des Ehrenfestschen Theorems. Das Besondere ist, daß dabei die Form des Wellenpaketes unverändert bleibt, und zwar ein Wellenpaket minimaler Unschärfe. In diesem Sinne sind die kohärenten Zustände so klassisch wie in der Quantenmechanik nur möglich. Sie eignen sich gut um den klassischen Grenzfall eines quantenmechanischen Oszillators zu diskutieren, und wurden schon von Schrödinger zu diesem Zwecke eingeführt. In jüngster Zeit wurden sie vor allem für den Fall der quantenmechanischen Beschreibung des elektromagnetischen Feldes (das ja bekanntlich auch als ein System harmonischer Oszillatoren aufzufassen ist) benutzt, zuerst von Glauber 1963 (Sommerschule Quantum Optics and Electronics, Les Houches 1964).

Schlußbemerkungen:

1. Kohärente Zustände sind eine "Spezialität" des harmonischen Oszillators; für allgemeinere Systeme existieren i.a. keine Wellenpakete mit so einfacher Zeitentwicklung.
2. Am Anfang dieses Abschnitts haben wir nur gezeigt, daß gelten muß  $U(t)|0\rangle = e^{i\phi(t)}|\alpha(t)\rangle$ ; der Phasenfaktor  $\phi(t)$  ist dabei nicht bestimmt worden (außer für  $F(t) = 0$ , wo gilt  $\phi(t) = -\frac{1}{2}\omega t$ ). Weil der Phasenfaktor für fast alle Anwendungen unwichtig ist, werden wir auf seine Bestimmung verzichten (siehe Glauber, loc. cit. für Näheres)

## 7 Quantentheorie des Drehimpulses

### 7.1 Der Drehimpuls als Erzeuger von Drehungen im Ortsraum

Eine infinitesimale Drehung des Ortsvektors  $\vec{r}$  um  $\delta\alpha$  um  $\hat{n}$  wird gegeben durch

$$\vec{r}' = \vec{r} + \delta\alpha \hat{n} \times \vec{r}$$

Die zugehörige Transformation im Zustandsraum wird dementsprechend angesetzt als

$$|\vec{r}'\rangle = D_{\hat{n}, \delta\alpha} |\vec{r}\rangle = |\vec{r} + \delta\alpha \hat{n} \times \vec{r}\rangle$$

oder

$$D_{\hat{n}, \delta\alpha} = \int |\vec{r} + \delta\alpha \hat{n} \times \vec{r}\rangle \langle \vec{r}| d\vec{r}$$

Die Wirkung in der Ortsdarstellung folgt jetzt leicht:

$$\langle \vec{r}' | D_{\hat{n}, \delta\alpha} |\psi\rangle = \langle \vec{r} - \delta\alpha \hat{n} \times \vec{r} | \psi\rangle = \psi(\vec{r} - \delta\alpha \hat{n} \times \vec{r})$$

Nun gilt aber:

$$\psi'(\vec{r}) = \psi(\vec{r} - \delta\alpha \hat{n} \times \vec{r}) = \psi(\vec{r}) - \delta\alpha \hat{n} \times \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \psi(\vec{r})$$

und mit  $\vec{\nabla} \psi = \frac{i}{\hbar} \vec{P} \psi$

$$\psi'(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha (\hat{n} \times \vec{r}) \cdot \vec{P} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha \hat{n} \cdot (\vec{r} \times \vec{P}) \psi(\vec{r})$$

also:

$$\psi'(\vec{r}) = \left[ 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha \hat{n} \cdot \vec{L} \right] \psi(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad \vec{L} = (\vec{r} \times \vec{P})$$

oder abstrakt:

$$|\psi'\rangle = \left[ 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha \hat{n} \cdot \vec{L} \right] |\psi\rangle \quad \text{mit} \quad \vec{L} = (\vec{R} \times \vec{P})$$

Dabei heißt  $\vec{L} = (\vec{R} \times \vec{P})$  der **Drehimpulsoperator**. Er ist das direkte Analogon des klassischen Drehimpulses. Wie beim Spin erzeugt er auch hier die Drehungstransformationen. Für endliche Drehungen gilt, vollkommen analog zum Spinfeld

$$D_{\hat{n}, \alpha} = e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha (\hat{n} \cdot \vec{L})}$$

Die Transformation von Operatoren unter Drehungen erfolgt über

$$\tilde{A} = D_{\hat{n},\alpha} A D_{\hat{n},\alpha}^\dagger$$

wieder analog zum Spinfall (S. 34). Eine besondere Rolle spielen die drehungsinvarianten Operatoren, für die  $\tilde{A} = A$  gilt. Man sieht leicht, daß dies bedeutet, daß  $A$  mit jeder Komponente von  $\vec{L}$  vertauschen muß.

$$\frac{d}{d\alpha} \tilde{A}|_{\alpha=0} = -\frac{i}{\hbar} \hat{n} \cdot \vec{L} A + \frac{i}{\hbar} A \hat{n} \cdot \vec{L} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{n} \cdot \vec{L}, A] = 0$$

für jedes  $\hat{n}$ . Also

$$[\vec{L}, A] = 0$$

Solche Operatoren  $A$  heißen auch **skalare Operatoren**.

Eine weitere interessante Klasse von Operatoren sind die Vektoroperatoren, wie z.B.  $\vec{R}$  und  $\vec{P}$ .

Für diese gilt:

$$[L_i, R_k] = \sum_{l,m} \varepsilon_{ilm} [R_l P_m, R_k] = \sum_{l,m} \varepsilon_{ilm} R_l \delta_{mk} \frac{\hbar}{i} = i\hbar \sum_l \varepsilon_{ikl} R_l$$

bzw.

$$[L_i, P_k] = \sum_{l,m} \varepsilon_{ilm} [R_l P_m, P_k] = -\sum_{l,m} \varepsilon_{ilm} P_m \delta_{lk} \frac{\hbar}{i} = i\hbar \sum_l \varepsilon_{ikl} P_l$$

Allgemein wird ein Vektoroperator charakterisiert durch

$$[L_i, A_k] = i\hbar \sum_l \varepsilon_{ikl} A_l$$

Ein weiteres Beispiel eines Vektoroperators ist  $\vec{L}$  selbst. Z.B. gilt

$$[L_x, L_y] = [L_x, R_z P_x - R_x P_z] = i\hbar (-R_y P_x + R_x P_y) = i\hbar L_z$$

und allgemein:

$$[L_i, L_k] = i\hbar \sum_m \varepsilon_{ikm} L_m \quad (*)$$

also genau die früher für die Komponenten von  $\vec{S}$  gefundenen Beziehungen!

Behauptung:

Falls  $\vec{A}$  ein Vektoroperator ist, ist  $A^2$  ein skalarer Operator.

Beweis:

$$\left[ L_i, \sum_k A_k A_k \right] = i\hbar \sum_{k,l} \{ \varepsilon_{ikl} A_l A_k + A_k \varepsilon_{ikl} A_l \}$$

Umbenennen von  $k$  und  $l$  im zweiten Term ergibt

$$[L_i, A^2] = i\hbar \sum_{k,l} (\varepsilon_{ikl} + \varepsilon_{ilk}) A_l A_k = 0$$

wegen der Antisymmetrie von  $\varepsilon_{ikl}$ .

Beispiele so konstruierbarer skalarer Operatoren sind  $P^2$ ,  $R^2$  und  $L^2$  und aus ihnen gebildeten Funktionen, wie z.B. der Hamiltonoperator für ein zentralsymmetrisches Potential:

$$H_s = \frac{1}{2m} P^2 + V(|\vec{R}|)$$

Die Eigenfunktionen von  $H$  können wegen  $[\vec{L}, H_s] = 0$  unter denjenigen einer willkürlichen Komponente von  $\vec{L}$  gesucht werden; üblicherweise wählt man dafür  $L_z$ .

Weil weiter offensichtlich gilt:

$$[L^2, H_s] = 0 \quad \text{und} \quad [L_z, L^2] = 0$$

können wir sogar gemeinsame Eigenfunktionen von  $L^2$  und  $L_z$  finden, und dann unter denen nach Eigenfunktionen von  $H_s$  suchen.

## 7.2 Das Eigenwertproblem für $J^2$ und $J_z$

Wir verallgemeinern die obige Fragestellung etwas und betrachten drei hermitesche Operatoren  $J_x, J_y, J_z$ , zusammengefaßt zu  $\vec{J}$ , mit den Vertauschungsrelationen

$$[J_i, J_k] = i\hbar \sum_l \varepsilon_{ikl} J_l$$

Man sieht wieder leicht, daß  $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$  mit jedem einzelnen  $J_i$  vertauscht. Wir untersuchen jetzt das Eigenwertproblem für  $J^2$  und  $J_z$ .



Wir betrachten dazu zunächst die Leiteroperatoren  $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$ . Man sieht sofort:  $J_- = J_+^\dagger$  und  $[J_{\pm}, J^2] = 0$ . Weiter gilt

$$[J_z, J_+] = [J_z, J_x] + i[J_z, J_y] = i\hbar(J_y - iJ_x) = \hbar J_+$$

also

$$[J_z, J_+] = \hbar J_+$$

und analog

$$[J_z, J_-] = -\hbar J_-$$

Sei jetzt  $|\chi\rangle$  ein gemeinsamer Eigenzustand von  $J^2$  und  $J_z$  mit

$$J^2 |\chi\rangle = \hbar^2 \lambda |\chi\rangle \quad ; \quad J_z |\chi\rangle = \hbar \mu |\chi\rangle$$

Betrachte jetzt die Zustände  $J_{\pm} |\chi\rangle$ . Es gilt:

$$J^2 J_{\pm} |\chi\rangle = J_{\pm} J^2 |\chi\rangle = \hbar^2 \lambda J_{\pm} |\chi\rangle$$

$$J_z J_{\pm} |\chi\rangle = J_{\pm} J_z |\chi\rangle \pm \hbar J_{\pm} |\chi\rangle = \hbar (\mu \pm 1) J_{\pm} |\chi\rangle$$

also:

$$J_{\pm} |\chi\rangle \text{ ist Eigenzustand. von } J^2 \text{ und } J_z \text{ mit E.W. } \hbar^2 \lambda \text{ und } \hbar (\mu \pm 1)$$

Nun muß aber gelten  $\hbar^2 \lambda = \langle \chi | J^2 | \chi \rangle \geq \langle \chi | J_z^2 | \chi \rangle = \hbar^2 \mu^2$ . Also

$$-\sqrt{\lambda} \leq \mu \leq \sqrt{\lambda}$$

Dies impliziert, daß die von  $J_+, J_+^2, \dots$ , bzw.  $J_-, J_-^2, \dots$  erzeugten "Leitern von Zuständen" nicht willkürlich weitergehen können. Es muß ein "höchster" Zustand  $|\chi_{\max}\rangle$  und ein "niedrigster" Zustand  $|\chi_{\min}\rangle$  bei vorgegebenen  $\lambda$  existieren mit

$$J_+ |\chi_{\max}\rangle = 0 \quad \text{bzw.} \quad J_- |\chi_{\min}\rangle = 0$$

Die Eigenwerte von  $J_z$  in  $|\chi_{\max}\rangle$  und  $|\chi_{\min}\rangle$  seien  $\mu_{\max}$  und  $\mu_{\min}$ . Bilde jetzt:

$$\begin{aligned} J_- J_+ |\chi_{\max}\rangle &= (J_x - iJ_y) (J_x + iJ_y) |\chi_{\max}\rangle \\ &= J_x^2 + J_y^2 + i[J_x, J_y] |\chi_{\max}\rangle \\ &= (J^2 - J_z^2 - \hbar J_z) |\chi_{\max}\rangle \\ &= \hbar^2 (\lambda - \mu_{\max}^2 - \mu_{\max}) |\chi_{\max}\rangle \end{aligned}$$

Das ganze soll verschwinden  $\rightarrow \lambda = \mu_{\max} (\mu_{\max} + 1)$

analog:

$$\begin{aligned} J_+ J_- |\chi_{\min}\rangle &= (J^2 - J_z^2 + \hbar J_z) |\chi_{\min}\rangle \\ &= \hbar^2 (\lambda - \mu_{\min}^2 + \mu_{\min}) |\chi_{\min}\rangle = 0 \end{aligned}$$

also

$$\lambda = \mu_{\min} (\mu_{\min} - 1)$$

Nun gilt aber  $a^2 + a - (b^2 - b) = a^2 + ab - ab - b^2 + a + b = (a + b) (a - b + 1)$ .

Also die beiden obigen Gleichungen können nur dann erfüllt sein, falls gilt:

$$\mu_{\min} = -\mu_{\max} \quad \text{oder} \quad \mu_{\min} = \mu_{\max} + 1$$

Die zweite Möglichkeit entfällt wegen  $\mu_{\max} > \mu_{\min}$ . Umbenennung von  $\mu_{\max} = j$  liefert

$$\lambda = j(j + 1)$$

Die zugehörigen Werte von  $\mu$  sind:  $j, j - 1, j - 2, \dots$  usw.

Unter ihnen muß auf jeden Fall auch der Wert  $-j$  vorkommen. Also muß gelten  $j - (-j) =$  ganze Zahl  $\rightarrow 2j =$  ganze Zahl.

Fazit:

Die Eigenwerte von  $J^2$  sind  $\hbar^2 j(j + 1)$  mit  $2j =$  eine ganze Zahl.

Bei festem  $j$  gibt es  $2j + 1$  Zustände, die Eigenzustände von  $J_z$  sind mit Eigenwerten  $\hbar j_z$ , wobei  $j_z = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j$

Dem Spezialfall  $j = \frac{1}{2}$  sind wir beim Elektronenspin schon begegnet.

Wir werden weiter den gemeinsamen Eigenzustand von  $J^2$  und  $J_z$  mit Eigenwerten  $\hbar^2 j(j+1)$  und  $\hbar j_z$  mit  $|j, j_z\rangle$  andeuten. Zum Schluß dieses Abschnitts bestimmen wir noch explizit die Wirkung von  $J_{\pm}$  auf diese Zustände. Dazu setzen wir an:

$$J_+ |j, j_z\rangle = c |j, j_z + 1\rangle \quad ; \quad \langle j, j_z | J_- = c^* \langle j, j_z + 1 |$$

Weil  $|j, j_z + 1\rangle$  normiert ist, soll gelten

$$|c|^2 = |c|^2 \langle j, j_z + 1 | j, j_z + 1\rangle = \langle j, j_z | J_- J_+ |j, j_z\rangle$$

Wir wissen aber schon:

$$J_- J_+ = J^2 - J_z^2 - \hbar J_z \implies |c|^2 = \hbar^2 [j(j+1) - j_z^2 - j_z]$$

Also mit geeignet gewählter Phase für  $|j, j_z\rangle$ :

$$c = \hbar \sqrt{j(j+1) - j_z(j_z+1)}$$

oder auch

$$\langle j', j'_z | J_+ |j, j_z\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - j_z(j_z+1)} \delta_{j',j} \delta_{j'_z, j_z+1}$$

und analog

$$\langle j', j'_z | J_- |j, j_z\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - j_z(j_z-1)} \delta_{j',j} \delta_{j'_z, j_z-1}$$

### 7.3 Das Eigenwertproblem für $L^2$ und $L_z$ in der Ortsdarstellung

Im vorigen Abschnitt haben wir nur die Vertauschungsregeln zwischen den Komponenten von  $\vec{J}$  ausgenutzt. Für den Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  haben wir noch zusätzliche Information, die wir dazu verwenden können, das Spektrum von  $L^2$  und  $L_z$  weiter einzuschränken. Die Drehoperatoren  $D_{\hat{n}, \alpha} = e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha \hat{n} \cdot \vec{L}}$  wirken auf die Zustände  $|\vec{r}\rangle$  wie die korrespondierenden Drehungen des Koordinatensystems auf die Ortskoordinate  $\vec{r}$ . Insbesondere muß also eine Drehung um einen Winkel  $2\pi$  den Zustand  $|\vec{r}\rangle$  in sich selbst überführen! Dann muß aber für einen Eigenzustand  $|\chi\rangle$  von  $L^2$  und  $L_z$  gelten:

$$\langle \vec{r} | e^{-2\pi i L_z / \hbar} | \chi \rangle = e^{-2\pi i l_z} \langle \vec{r} | \chi \rangle = \langle \vec{r} | \chi \rangle$$

also  $L_z$  hat nur ganzzahlige Eigenwerte. Wir finden also

$$L^2 \text{ und } L_z \text{ haben Eigenwerte } \hbar^2 l(l+1) \text{ und } \hbar m$$

$$\text{mit } l, m \text{ ganzzahlig; } l \geq 0 \text{ und } -l \leq m \leq l$$

Wie in der Literatur üblich, werden wir ab jetzt die sogenannten **Quantenzahlen**  $j$  und  $j_z$  für den Spezialfall des Bahndrehimpulses  $\vec{L}$  mit  $l$  und  $m$  angeben. Eigentlich haben wir noch nicht gezeigt, daß alle  $l \geq 0$  auch wirklich als Eigenwerte vorkommen; dies wird aber aus der gleich folgenden expliziten Konstruktion der Eigenfunktionen folgen.

### Die Drehimpulsoperatoren in der Ortsdarstellung

In der Ortsdarstellung gilt, wie schon gezeigt:  $\vec{L} = \frac{\hbar}{i} \vec{r} \times \vec{\nabla}$ . Wir werden diesen Ausdruck in sphärischen Polarkoordinaten umschreiben:

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad z = r \cos \theta$$

Die Einheitsvektoren dieses Koordinatensystems sind

$$\hat{r} = \sin \theta \cos \phi \hat{x} + \sin \theta \sin \phi \hat{y} + \cos \theta \hat{z} = \frac{\partial \vec{r}}{\partial r}$$

$$\hat{\theta} = \cos \theta \cos \phi \hat{x} + \cos \theta \sin \phi \hat{y} - \sin \theta \hat{z} = \frac{1}{r} \frac{\partial \vec{r}}{\partial \theta}$$

$$\hat{\phi} = -\sin \phi \hat{x} + \cos \phi \hat{y} = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \vec{r}}{\partial \phi}$$

Der Gradientenoperator lautet entsprechend:

$$\vec{\nabla} = \hat{r} \frac{\partial}{\partial r} + \hat{\theta} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \hat{\phi} \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Der Drehimpulsoperator lautet in Polarkoordinaten

$$\vec{L} = \frac{\hbar}{i} \vec{r} \times \vec{\nabla} = \frac{\hbar}{i} r \hat{r} \times \vec{\nabla} = \frac{\hbar}{i} \left( \hat{\phi} \frac{\partial}{\partial \theta} - \hat{\theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (*)$$

Nach Substitution der Ausdrücke für  $\hat{\phi}$  und  $\hat{\theta}$  findet man für die kartesischen Komponenten:

$$\begin{aligned} L_x &= \frac{\hbar}{i} \left( -\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ L_y &= \frac{\hbar}{i} \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ L_z &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned} \quad (**)$$

Der Operator  $L^2$  kann nicht naiv aus (\*) hergeleitet werden, weil  $\hat{\phi}$  und  $\hat{\theta}$  selbst noch von  $\theta$  und  $\phi$  abhängen. Wir können entweder  $L^2$  aus (\*\*) bestimmen durch stures Rechnen, oder das

Ergebnis der Differentialgeometrie benutzen, wonach man bei der Bildung des Quadrats eines Vektor-Differentialoperators naiv rechnen darf, falls man nur im ersten Faktor von  $\vec{L} \cdot \vec{L}$  Differentialoperatoren durch ihre Adjungierten bezüglich des Skalarprodukts

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int \phi^* (r, \theta, \phi) \psi (r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

ersetzt. Dieses liefert

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} \Rightarrow \frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2}{r} \right) \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \theta} \Rightarrow \frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \right) \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \Rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Beide Methoden liefern:

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

oder:

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

### Das Eigenwertproblem für $L^2$ und $L_z$ : $|l, m\rangle$ in der Ortsdarstellung

Aus der obigen Darstellung für  $L_z$  folgen die Eigenfunktionen von  $L_z$  fast direkt. Man prüft leicht nach, daß gilt:

$$L_z e^{im\phi} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} e^{im\phi} = \hbar m e^{im\phi}$$

Eine Eigenfunktion von  $L_z$  zum Eigenwert  $\hbar m$  hat also in der Ortsdarstellung die Form  $f(r, \theta) e^{im\phi}$  mit willkürlichem  $f(r, \theta)$ . Aus dem Ausdruck für  $L^2$  geht hervor, daß dessen Eigenfunktionen noch eine willkürliche Funktion von  $r$  enthalten. Wir werden sie deshalb nur auf der Einheitskugel spezifizieren und setzen an:

$$\langle \hat{r} | l, m \rangle = Y_{lm}(\theta, \phi)$$

mit der Normierungsbedingung

$$\int Y_{lm}^* Y_{l'm'} \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$$

Es wird sich zeigen, daß die  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  mit den in der Vorlesung Elektrodynamik eingeführten Kugelflächenfunktionen identisch sind.

Weiters wird es genügen, die  $Y_{l0}(\theta, \phi)$  zu bestimmen, weil daraus die weiteren  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  durch Anwenden von

$$L_{\pm} = \pm \hbar e^{\pm i\phi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \pm i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

gebildet werden können, z.B.:

$$Y_{l,\pm 1} = \frac{1}{\hbar \sqrt{l(l+1) - 0(0 \pm 1)}} L_{\pm} Y_{l,0}$$

Die Funktionen  $Y_{l0}(\theta, \phi)$  hängen wegen  $L_z Y_{l0}(\theta, \phi) = 0$  nur von  $\theta$  ab und wir schreiben  $Y_{l0} = N_l P_l(\cos \theta)$ , mit  $N_l$  ein noch zu bestimmender Normierungsfaktor. Die Legendrefunktionen  $P_l(\cos \theta)$  genügen  $L^2 P_l = \hbar^2 l(l+1) P_l$ , oder in der Ortsdarstellung

$$\left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + l(l+1) \right] P_l(\cos \theta) = 0$$

Mittels der Substitution  $\xi = \cos \theta$  führt dies zur Legendreschen Differentialgleichung.

$$\left[ \frac{\partial}{\partial \xi} (1 - \xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi} + l(l+1) \right] P_l(\xi) = 0 \quad (*)$$

Für  $l = 0$  ist die Lösung offensichtlich  $P_0(\xi) = 1$ . Wir versuchen jetzt die Konstruktion von Leiteroperatoren. Dazu schreiben wir (\*) in der Form  $[A + l(l+1)]P = 0$ . Aus den Erfahrungen mit dem harmonischen Oszillator vermuten wir, daß die  $P_l$  Polynome vom Grad  $l$  sind. Dementsprechend werden wir versuchen Leiteroperatoren mit den Bausteinen  $(1 - \xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi}$  und  $\xi$  zu konstruieren. Wir bestimmen dazu die Kommutatoren

$$\begin{aligned} \left[ A, (1 - \xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] &= \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} (1 - \xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi}, (1 - \xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] \\ &= \left[ \frac{\partial}{\partial \xi}, (1 - \xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] \left( (1 - \xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \end{aligned}$$

d.h.:

$$\left[ A, (1 - \xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] = -2\xi A \quad ; \quad \left[ A, (1 - \xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] P_l = -2\xi l(l+1) P_l$$

und:

$$\begin{aligned} [A, \xi] &= \left[ \frac{\partial}{\partial \xi}, \xi \right] (1 - \xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \xi} (1 - \xi^2) \left[ \frac{\partial}{\partial \xi}, \xi \right] \\ &= 2(1 - \xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi} - 2\xi \end{aligned}$$

Wir definieren jetzt:

$$a_l^\dagger = - (1 - \xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi} + (l + 1) \xi$$

und erhalten

$$\begin{aligned} [A, a_l^\dagger] P_l &= \left\{ -2(l+1)l\xi + 2(l+1)(1-\xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi} - 2(l+1)\xi \right\} P_l \\ &= -2(l+1) a_l^\dagger P_l \end{aligned}$$

Das so konstruierte  $a_l^\dagger$  erfüllt also die Bedingung für einen Aufsteigeoperator für  $A$ :

$$A a_l^\dagger P_l = a_l^\dagger A P_l - 2(l+1) a_l^\dagger P_l = -(l+1)(l+2) a_l^\dagger P_l$$

d.h.

$$\left[ - (1 - \xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi} + (l + 1) \xi \right] P_l (\xi) = c_l P_{l+1} (\xi) \quad (*)$$

In diesem Ausdruck ist  $c_l$  eine Konstante, die ziemlich belanglos ist, weil wir die  $P_l(\xi)$  ohnehin noch nicht normiert haben. Die konventionelle Normierung lautet  $P_l(1) = 1$ , also  $c_l = l + 1$ . Die ersten paar Legendre-Polynome sind:

$$P_0 = 1$$

$$P_1 = \xi$$

$$P_2 = \frac{1}{2} (3\xi^2 - 1)$$

$$P_3 = \frac{1}{2} (5\xi^3 - 3\xi)$$

Eine andere, äquivalente Darstellung der Legendre-Polynome ist (ohne Beweis):

$$P_l (\xi) = \frac{1}{2^l l!} \frac{\partial^l}{\partial \xi^l} (\xi^2 - 1)^l \quad (**)$$

Aus dieser Darstellung ist sofort klar, wie auch aus (\*), daß  $P_l(\xi)$  ein Polynom  $l$ -ten Grades ist.

Weiter sieht man aus (\*\*), sofort (wie?), daß

$$\int_{-1}^{+1} \xi^m P_l (\xi) d\xi$$

verschwindet für alle  $m < l$ , und daß deshalb die  $P_l(x)$  für verschiedene  $l$  orthogonal sind, wie es sich für Eigenfunktionen von  $A$  zu verschiedenen Eigenwerten gehört. Vollständigkeitshalber geben wir noch (ohne Beweis) die Normierung :

$$\int_{-1}^{+1} P_k(\xi) P_l(\xi) d\xi = \frac{2}{2l+1} \delta_{kl}$$

Daraus folgt sofort die Normierung der Kugelflächenfunktionen  $Y_{l0}$  :

$$Y_{l0} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\theta)$$

Beweis:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l0}^2(\cos\theta) \sin\theta d\theta d\phi = \int_{-1}^{+1} \int_0^{2\pi} Y_{l0}^2(\xi) d\xi dy = \frac{2l+1}{4\pi} \frac{2}{2l+1} 2\pi = 1$$

Die  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  mit  $m \neq 0$  können jetzt, wie oben schon angedeutet, durch Anwenden von  $L_\pm^m$  konstruiert werden. Das Ergebnis ist (ohne Beweis):

$$Y_{lm} = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi}$$

mit

$$P_l^m(\xi) = (1-\xi^2)^{\frac{m}{2}} \frac{\partial^m}{\partial \xi^m} P_l(\xi)$$

Die  $P_l^m(\xi)$  können als Polynome  $l$ -ten Grades in  $\sin\theta$  und  $\cos\theta$  geschrieben werden.

## 7.4 Teilchen mit Spin; Drehimpulskopplung

Bisher haben wir die räumlichen und die Spin-Freiheitsgrade eines Teilchens nur getrennt betrachtet. Allgemein braucht man aber zur Spezifikation des Zustandes eines Teilchens Information über beide. Eine solche Spezifikation wäre z.B.:

$$\begin{aligned} & \text{Ortszustand } |\vec{p}\rangle \quad \text{Spinzustand } |+\rangle \quad \text{Gesamtzustand } |\vec{p}; +\rangle \\ \text{oder} & \quad \text{Ortszustand } |\vec{p}'\rangle \quad \text{Spinzustand } |-\rangle \quad \text{Gesamtzustand } |\vec{p}'; -\rangle \end{aligned}$$

Nach dem Superpositionsprinzip müssen dann auch beliebige Linearkombinationen erlaubte Zustände sein, z.B.:

$$|\psi\rangle = \int \tilde{\psi}_+(\vec{p}) d\vec{p} |\vec{p}; +\rangle + \int \tilde{\psi}_-(\vec{p}') d\vec{p}' |\vec{p}'; -\rangle$$



Falls wir bezüglich des Raumes die Impulsdarstellung, und bezüglich des Spins die  $|+z\rangle, |-z\rangle$ -Darstellung wählen, läßt sich der Gesamtraum als ein Paar von Funktionen darstellen:

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{Darst.}} \begin{pmatrix} \tilde{\psi}_+(\vec{p}) \\ \tilde{\psi}_-(\vec{p}) \end{pmatrix}$$

Gelegentlich werden wir nur bezüglich des Spins zu einer expliziten Darstellung übergehen und schreiben:

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{Darst.}} \begin{pmatrix} |\psi_+\rangle \\ |\psi_-\rangle \end{pmatrix}$$

Operatoren können jetzt sowohl auf den Spinfreiheitsgrad als auch auf die räumlichen Freiheitsgrade wirken. In der obigen "gemischten" Schreibweise sind sie Matrizen, deren Elemente Hilbertraumoperatoren sind. Beispiele:

$$L_z \xrightarrow{\text{Darst.}} \begin{pmatrix} L_z & 0 \\ 0 & L_z \end{pmatrix} ; S_z \xrightarrow{\text{Darst.}} \begin{pmatrix} +\frac{\hbar}{2}I & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2}I \end{pmatrix}$$

Ein weiteres Beispiel ist der Hamiltonoperator für ein Teilchen in einem ortsabhängigen Magnetfeld  $\vec{B}(\vec{r}) = B(\vec{r}) \hat{z}$ :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \gamma_s B(\vec{r}) S_z \xrightarrow{\text{Darst.}} \begin{pmatrix} \frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar}{2} \gamma_s B(\vec{r}) & 0 \\ 0 & \frac{p^2}{2m} - \frac{\hbar}{2} \gamma_s B(\vec{r}) \end{pmatrix}$$

Schließlich betrachten wir noch das Potential für ein sich bewegendes Punktteilchen mit magnetischem Moment  $\vec{M}$  in einem elektrischen Feld  $\vec{E}(\vec{r})$ . Nach der (relativistischen) Elektrodynamik lautet dies

$$\phi = \vec{M} \cdot \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{E}(\vec{r})$$

Für zentralsymmetrisches  $\vec{E}(\vec{r}) = \hat{r}E(\vec{r})$  (z.B. wie in einem H-Atom) führt dies zu

$$\phi = \frac{1}{mc} \vec{M} \cdot \vec{p} \times \hat{r}E(\vec{r}) = -\frac{E(\vec{r})}{mcr} \vec{M} \cdot \vec{L}$$

In der Quantentheorie kann man also einen Beitrag zum Hamiltonoperator vom Typ

$$\vec{L} \cdot \vec{\sigma} = L_x \sigma_x + L_y \sigma_y + L_z \sigma_z \xrightarrow{\text{Darst.}} \begin{pmatrix} L_z & L_- \\ L_+ & -L_z \end{pmatrix}$$

erwarten. Wir untersuchen jetzt die Drehungen im erweiterten Zustandsraum. Die infinitesimale Drehung ist ein Produkt aus infinitesimalen Drehungen für Raum- und Spinfreiheitsgrade:

$$D_{\hat{n}, \delta\alpha} = \left( I - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha \hat{n} \cdot \vec{L} \right) \left( I - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha \hat{n} \cdot \vec{S} \right) = I - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha \hat{n} \cdot \vec{J} + O(\delta\alpha^2)$$

mit  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  der Gesamtdrehimpuls-Operator. Man prüft leicht nach, daß  $\vec{J}$  die charakteristischen Vertauschungsrelationen eines Drehimpulses hat:  $[J_k, J_l] = i\hbar \varepsilon_{klm} J_m$ . Dabei benützt man, daß  $L_i$  und  $S_j$  vertauschen, weil sie auf verschiedenen Freiheitsgraden wirken.

Falls ein Hamiltonoperator Terme wie  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  enthält, vertauscht er nicht länger mit den Komponenten von  $\vec{L}$  und  $\vec{S}$ , wohl aber mit denen von  $\vec{J}$ . Wir werden die Eigenfunktionen von  $H$  deshalb unter denjenigen von z.B.  $J^2$  und  $J_z$  suchen müssen. Weil  $\vec{J}$  mit  $L^2$  kommutiert, müssen diese Eigenzustände Linearkombinationen der Zustände  $|l, m; s_z\rangle$  sein:

$$|l, j, j_z\rangle = \sum_{m, s_z} |l, m; s_z\rangle \langle l, m; s_z | l, j, j_z\rangle$$

Die Entwicklungskoeffizienten  $\langle l, m; s_z | l, j, j_z\rangle$  heißen **Clebsch-Gordon-Koeffizienten**.

Wir werden das Verfahren zur Bestimmung der Clebsch-Gordon-Koeffizienten für einen etwas allgemeineren Fall, nämlich für einen Drehimpulsoperator  $\vec{J}$ , der aus zwei miteinander kommutierenden Teildrehimpulsen  $\vec{J}_1$  und  $\vec{J}_2$  aufgebaut ist, diskutieren. Dabei können  $\vec{J}_1$  und  $\vec{J}_2$  Bahn- oder Spindrehimpuls verschiedener Teilchen sein, oder auch Bahn- und Spindrehimpuls desselben Teilchens. Weil  $J_1^2$  und  $J_2^2$  mit  $\vec{J}$  vertauschen, können wir für die gemeinsamen Eigenvektoren von  $J_1^2, J_2^2, J^2$  und  $J_z$  Linearkombinationen der Zustände  $|j_1, j_{1z}; j_2, j_{2z}\rangle$  ansetzen. Wir werden im weiteren  $j_z, j_{1z}$  und  $j_{2z}$  mit  $m, m_1$  und  $m_2$  andeuten und die Quantenzahlen  $j_1$  und  $j_2$  nicht länger explizit erwähnen. In dieser Kurznotation schreiben wir für die gesuchte Linearkombination

$$|j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |m_1; m_2\rangle \langle m_1; m_2 | j, m\rangle$$

Unsere Aufgabe ist es jetzt, zu bestimmen, welche  $j$  und  $m$  überhaupt vorkommen, und die entsprechenden Linearkombinationen zu konstruieren. (Bemerke, daß wir im alten System die Quantenzahlen mit Strichpunkten, im neuen mit Beistrichen trennen, um den Unterschied anzuzeigen)

Bezüglich  $m$  ist die Frage einfach zu beantworten: weil  $J_z = J_{1z} + J_{2z}$  muß gelten  $m = m_1 + m_2$ .

Weiter gilt für den Zustand  $|j_1; j_2\rangle$  mit maximalen Werten von  $m_1$  und  $m_2$ :

$$J_+ |j_1; j_2\rangle = (J_{1+} + J_{2+}) |j_1; j_2\rangle = 0$$

Der Zustand  $|j_1; j_2\rangle$  ist also ein Zustand mit maximalem  $m$ ; also mit  $m = j$ :

$$|j_1; j_2\rangle = |j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle$$

Wir betrachten nun die Zustände mit  $m = j_1 + j_2 - 1$ . Davon gibt es zwei, nämlich  $|j_1 - 1; j_2\rangle$  und  $|j_1; j_2 - 1\rangle$ . Eine bestimmte Linearkombination erhält man durch Anwenden von  $J_-$  auf den obigen Zustand:

$$J_- |j_1; j_2\rangle = \alpha |j_1 - 1; j_2\rangle + \beta |j_1; j_2 - 1\rangle \quad (*)$$

wobei  $\alpha$  und  $\beta$  die auf S. 80 bestimmten Matrixelemente von  $J_{1-}$  und  $J_{2-}$  sind. Nach Normierung liefert dieser Zustand also den Zustand  $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$ . Für den zu (\*) orthogonalen Zustand gilt

$$J_+ \{-\beta |j_1 - 1; j_2\rangle + \alpha |j_1; j_2 - 1\rangle\} = (\alpha\beta - \beta\alpha) |j_1; j_2\rangle = 0$$

Diese zweite Linearkombination ist also wieder ein Zustand mit maximalem  $m$ , d.h. bis auf die Normierung der Zustand  $|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$ .

Beispiele:  $\vec{J}_1 = \vec{L}$  mit  $j_1 = 1$ ;  $\vec{J}_2 = \vec{S}$

Der "maximale" Zustand wird identifiziert als  $|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle = |1; \frac{1}{2}\rangle$ . Anwendung des Leiteroperators  $J_-$  ergibt

$$\hbar\sqrt{\frac{3}{2}(\frac{3}{2}+1) - \frac{3}{2}(\frac{3}{2}-1)} |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \hbar\sqrt{1(1+1) - 1(1-1)} |0; \frac{1}{2}\rangle + \hbar |1; -\frac{1}{2}\rangle$$

oder  $\sqrt{3} |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{2} |0; \frac{1}{2}\rangle + |1; -\frac{1}{2}\rangle$ , und wir erhalten

$$\begin{aligned} |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |0; \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |1; -\frac{1}{2}\rangle \\ \text{und } |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle &= -\sqrt{\frac{1}{3}} |0; \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |1; -\frac{1}{2}\rangle \end{aligned}$$

wobei das Vorzeichen des zweiten Zustandes eine Konventionssache ist.

**Fortsetzung der allgemeinen Diskussion.** Für den Fall  $j_2 = \frac{1}{2}$  kann man jetzt alle weiteren Zustände durch Anwendung von  $J_-$  aus den soeben konstruierten herleiten. Man erhält

zwei Multiplette mit  $j = j_1 + \frac{1}{2}$  und  $j = j_1 - \frac{1}{2}$ . Die Gesamtzahl der so erhaltenen Zustände stimmt auch:

$$\{2(j_1 + \frac{1}{2}) + 1\} + \{2(j_1 - \frac{1}{2}) + 1\} = 2(2j_1 + 1)$$

Falls sowohl  $j_1$  und  $j_2$  größer als  $\frac{1}{2}$  sind, hat man für  $m = j_1 + j_2 - 2$  drei unabhängige Zustände. Zwei unabhängige Linearkombinationen sind als  $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 2\rangle$  und  $|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2\rangle$  zu identifizieren. Die zu beiden orthogonale Kombination ist dann  $|j_1 + j_2 - 2, j_1 + j_2 - 2\rangle$ , weil sie von  $J_+$  vernichtet wird ( $J_+$  bildet den dreidimensionalen auf einen zweidimensionalen Unterraum ab, muß also einen Nulleigenvektor haben).

Dieses Spiel läßt sich wiederholen bis zu  $m = |j_1 - j_2|$ . Ab dann wächst die Dimension des Unterraumes nicht weiter an mit abnehmendem  $m$ , und die weiteren Zustände können lediglich durch Anwenden von  $J_-$  bestimmt werden.

Beispiel:

$$\begin{aligned} J_- \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} L_- \left| 0; \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} L_- \left| 1; -\frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} S_- \left| 0; \frac{1}{2} \right\rangle \\ \sqrt{\frac{16}{4}} \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{2} \left| -1; \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} \sqrt{2} \left| 0; -\frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 0; -\frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned}$$

also

$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \left| -1; \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 0; -\frac{1}{2} \right\rangle$$

analog

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}} \left| -1; \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} \left| 0; -\frac{1}{2} \right\rangle$$

Nochmaliges Anwenden von  $J_-$  bringt  $\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$  zum Verschwinden und bildet  $\left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$  auf

$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \left| -1; -\frac{1}{2} \right\rangle$$

ab. Allgemein erhalten wir so (für  $j_2 < j_1$ )  $2j_2 + 1$  Multiplette mit  $j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, j_1 - j_2$ .

Die Gesamtzahl der Zustände stimmt auch:

$$\begin{aligned} \sum_{p=0}^{2j_2} \{2(j_1 + j_2 - p) + 1\} &= \frac{1}{2} (2j_2 + 1) [2(j_1 + j_2) + 1 + 2(j_1 - j_2) + 1] \\ &= (2j_2 + 1) (2j_1 + 1) \end{aligned}$$

Die Clebsch-Gordon-Koeffizienten, die im Prinzip für jedes Paar  $(j_1, j_2)$  nach dem obigen Schema berechnet werden können, sind auch ausführlich tabelliert worden. Die hier konstruierten Eigenzustände für das Beispiel  $j_1 = l = 1; j_2 = s = \frac{1}{2}$  zeigen eine Korrelation zwischen Raumrichtung und Spinrichtung auf, z.B. gilt in der Ortsdarstellung:

$$|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -Y_{1,0} \\ \sqrt{2}Y_{11} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} -\cos\theta \\ -\sin\theta e^{i\phi} \end{pmatrix}$$

In diesem Zustand hat man also ein Teilchen, das auf der  $z$ -Achse detektiert wird, mit Sicherheit den Spinzustand  $|+z\rangle$ , ein Teilchen in der Äquatorebene mit Sicherheit den Spinzustand  $| -z\rangle$  usw.

Falls die Teildrehimpulse  $\vec{J}_1$  und  $\vec{J}_2$  Bahndrehimpulse verschiedener Teilchen sind, so wird in den Eigenzuständen von  $J^2$  i.a. eine Korrelation zwischen den Richtungen der einzelnen Teilchen auftreten. In der Kern- und Elementarteilchenphysik ist die Analyse der Winkelkorrelationen von Zerfallsprodukten die wichtigste Methode zur Bestimmung des intrinsischen Drehimpulses eines Kernzustandes, bzw. eines instabilen Elementarteilchens.

## 8 Gebundene Zustände in Zentralkraftfeldern

### 8.1 Das Wasserstoffatom

Wir betrachten die stationäre Schrödingergleichung für ein Elektron im Feld einer Punktladung  $+Ze$ . Der Hamiltonoperator lautet in Ortsdarstellung:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{|r|}$$

Bekanntlich lautet der Laplaceoperator in Polarkoordinaten (siehe auch S. 82)

$$\begin{aligned}\nabla^2 &= \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{2}{r}\right)\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\right)\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \\ &= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{1}{r^2\hbar^2}L^2 \\ &= \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r - \frac{1}{r^2\hbar^2}L^2\end{aligned}$$

Wir können also die Eigenfunktionen von  $H$  unter den Eigenfunktionen von  $L^2$  und  $L_z$  suchen und für  $\psi(\vec{r})$

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

ansetzen. Substitution in  $H\psi = E\psi$  und Wegkürzen der  $Y_{lm}$  liefert die sog. Radialgleichung

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)R(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}R(r) + \frac{2Ze^2m}{\hbar^2}\frac{1}{r}R(r) = -\frac{2mE}{\hbar^2}R(r)$$

Wir können den ersten Term noch etwas weiter vereinfachen mittels der Substitution  $R(r) = u(r)/r$ :

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\frac{u(r)}{r} = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\frac{u(r)}{r} = \frac{1}{r}\frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2}$$

also nach Substitution in der vollen Gleichung und Multiplikation mit  $r$ :

$$\frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}u(r) + \frac{2Ze^2m}{\hbar^2}\frac{u(r)}{r} = -\frac{2mE}{\hbar^2}u(r)$$

Dies hat die Form einer Schrödingergleichung, allerdings mit einem zusätzlichen Potential (Zentrifugalpotential), wie schon aus der Mechanik bekannt. Wir führen jetzt noch skalierte Variablen (mit den auf S.3 angesprochenen "natürlichen" Größen für Atome) ein mittels

$$\begin{aligned}a_B &= \frac{\hbar^2}{me^2} = \text{Bohrradius} & \rho &= r/a_B \\ Ry &= \frac{\hbar^2}{2ma_B^2} = \text{Rydbergenergie} & \varepsilon &= -E/Ry\end{aligned}$$

und erhalten so schließlich:

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} u + 2Z \frac{u}{\rho} = \varepsilon u \quad (*)$$

Dabei müssen wir die zugelassenen Funktionen so wählen, daß der Operator  $\frac{d^2}{d\rho^2}$  auf  $0 < \rho < \infty$  selbstadjungiert ist. Allgemein gilt

$$\int_0^\infty w^*(\rho) \frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} d\rho = \int_0^\infty \frac{d^2 w^*(\rho)}{d\rho^2} u(\rho) d\rho + w^*(0) \frac{du}{d\rho}(0) - u(0) \frac{dw^*}{d\rho}(0)$$

Wir müssen also entweder  $u(0) = 0$  oder  $\frac{du}{d\rho}(0) = 0$  für alle  $u(\rho)$  (und  $w(\rho)$ ) verlangen.

Die erste Bedingung ist physikalisch vernünftig; sie bedeutet, daß  $\psi(\vec{r})$  im Ursprung weniger singularär ist als  $r^{-1}$ ; eine Singularität wie  $r^{-1}$  würde für  $\nabla^2 \psi(\vec{r})$  einen Beitrag proportional zu  $\delta(\vec{r})$  bedeuten, die in Lösungen der Schrödingergleichung nicht auftreten darf. Die Bedingung  $\frac{du}{d\rho}(0) = 0$  schließt solche Lösungen nicht aus, und wir verlangen also  $u(0) = 0$ .

Wir betrachten zunächst die Gleichung (\*) für  $\rho \rightarrow \infty$ . In diesem Grenzfall gilt  $\frac{d^2 u}{d\rho^2} = \varepsilon u$ , also  $u(\rho) = cst \cdot e^{\pm \rho \sqrt{\varepsilon}}$ . Nur die Lösung mit dem Minuszeichen kann normierbar sein. wir setzen also an

$$u(\rho) = v(\rho) e^{-\rho \sqrt{\varepsilon}}$$

wobei  $v(\rho)$  für  $\rho \rightarrow \infty$  schwächer als exponentiell anwachsen soll. Es gilt:

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = e^{-\sqrt{\varepsilon} \rho} \frac{d^2 v}{d\rho^2} - 2\sqrt{\varepsilon} e^{-\sqrt{\varepsilon} \rho} \frac{dv}{d\rho} + \varepsilon v e^{-\sqrt{\varepsilon} \rho}$$

Die Funktion  $v(\rho)$  soll deshalb der Gleichung ( $v' \equiv \frac{dv}{d\rho}$ )

$$v'' - 2\sqrt{\varepsilon} v' - \frac{l(l+1)}{\rho^2} v + 2Z \frac{v}{\rho} = 0 \quad (*)$$

gehörchen. Wir versuchen jetzt den Potenzreihenansatz  $v(\rho) = \rho^\alpha \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu \rho^\nu$ . Die niedrigste Potenz wird bestimmt vom Verhalten im Grenzfall  $\rho \rightarrow 0$ :

$$c_0 \alpha(\alpha-1) \rho^{\alpha-2} - l(l+1) c_0 \rho^{\alpha-2} = 0$$

also:

$$\alpha(\alpha-1) = l(l+1) \implies \alpha = -l \quad \text{oder} \quad \alpha = l+1$$

Wegen der Randbedingung  $u(0) = 0$  ist nur  $\alpha = l + 1$  akzeptabel. Wir setzen also an:

$$v = \rho^{l+1} \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} \rho^{\nu}$$

und substituieren in (\*):

$$\sum_{\nu} c_{\nu} \{(\nu + l + 1)(\nu + l) \rho^{\nu+l-1} - 2\sqrt{\varepsilon}(\nu + l + 1) \rho^{\nu+l} + 2Z \rho^{\nu+l} - l(l + 1) \rho^{\nu+l-1}\} = 0$$

In dieser Summe muß der Koeffizient jeder Potenz von  $\rho$  separat verschwinden:

$$c_{\nu+1} [(\nu + l + 2)(\nu + l + 1) - l(l + 1)] - c_{\nu} [2\sqrt{\varepsilon}(\nu + l + 1) - 2Z] = 0$$

Wir erhalten die Rekursionsbedingung

$$c_{\nu+1} = 2 \frac{(\nu + l + 1) \sqrt{\varepsilon} - Z}{(\nu + l + 2)(\nu + l + 1) - l(l + 1)} c_{\nu} \quad (*)$$

Für  $\nu \rightarrow \infty$  wird das Verhältnis  $c_{\nu+1}/c_{\nu}$  asymptotisch  $\frac{2\sqrt{\varepsilon}}{\nu}$ . Das entspricht dem Koeffizientenverhältnis in der Taylorreihe für  $e^{+2\sqrt{\varepsilon}\rho}$ ; falls die Rekursionsbeziehung nicht abbricht, konstruieren wir also eine Lösung mit dem falschen asymptotischen Verhalten  $e^{+\sqrt{\varepsilon}\rho}$ ! Dies kann nur vermieden werden, falls die Rekursion abbricht für irgend ein  $\nu_m > 0$ , d.h. falls

$$(\nu_m + l + 1) \sqrt{\varepsilon} = Z \implies \varepsilon = \frac{Z^2}{(\nu_m + l + 1)^2} \quad \nu_m \geq 0$$

Die Energieeigenwerte sind also

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} Ry \quad n \geq 1$$

Die Quantenzahl  $\nu_m + l + 1 = n$  (Hauptquantenzahl) kann auf  $n$  verschiedene Weisen aus  $l$  und  $\nu_m$  zusammengesetzt werden, und zwar mit  $0 \leq l \leq n - 1$ . Für jedes  $l$  hat man  $2l + 1$  unabhängige Zustände, also insgesamt  $\sum_0^{n-1} (2l + 1) = \frac{1}{2}n(2n - 1 + 1) = n^2$ . Die Zustände werden charakterisiert durch die Quantenzahlen  $n, l, m$ ; die Wellenfunktionen sind, wie man aus dem Vorhergehenden zusammenlesen kann:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi) r^l e^{-\frac{rZ}{na_B}} Q_{n-l-1}^l(r)$$

wobei  $Q_k^l$  ein Polynom vom Grad  $k$  ist, das man, bis auf die Normierung, durch Lösen der Rekursionsbeziehung erhalten kann. Es ist eng verwandt mit den Laguerre-Polynomen. Die Normierung enthält elementare Integrale vom Typ  $\int_0^{\infty} r^{\alpha} e^{-\beta r} dr$ ; sie ist im Prinzip einfach, aber lästig.





Wir verwenden wieder den Ansatz  $\psi(\vec{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi) \frac{u_l(r)}{r}$ , was zur reduzierten Gleichung

$$\frac{d^2 u_l}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u_l + \frac{4mD}{\hbar^2} \left( \frac{a_0}{r} - \frac{1}{2} \frac{a_0^2}{r^2} \right) u_l = -\frac{2mE}{\hbar^2} u_l$$

führt. Mit den skalierten Variablen

$$\rho = r/a_0 \quad E = -\varepsilon 2ma_0^2/\hbar^2 \quad \gamma^2 = 2mDa_0^2/\hbar^2$$

erhalten wir

$$u_l'' - \frac{l(l+1) + \gamma^2}{\rho^2} u_l + \frac{2\gamma^2}{\rho} u_l = \varepsilon u_l$$

Für  $\rho \rightarrow \infty$  soll die Lösung sich wie  $e^{-\rho\sqrt{\varepsilon}}$  verhalten. Die Substitution  $u_l = v_l e^{-\rho\sqrt{\varepsilon}}$  führt zu

$$v_l'' - 2\sqrt{\varepsilon} v_l' - \frac{l(l+1) + \gamma^2}{\rho^2} v_l + \frac{2\gamma^2}{\rho} v_l = 0$$

Wir machen jetzt den Ansatz

$$v_l(\rho) = \rho^\alpha \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu \rho^\nu$$

Der führende Term folgt aus dem asymptotischen Verhalten für  $\rho \rightarrow 0$ :

$$\alpha(\alpha-1) = l(l+1) + \gamma^2 \implies \alpha = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\gamma^2 + (l + \frac{1}{2})^2}$$

Nur die positive Wurzel ist mit  $u_l(0) = 0$  verträglich.

Für die weiteren  $c_\nu$  erhalten wir wieder eine Rekursionsbeziehung:

$$\sum_{\nu} c_\nu \{ [(\alpha + \nu)(\alpha + \nu - 1) - l(l+1) - \gamma^2] \rho^{\alpha+\nu-2} - 2[\sqrt{\varepsilon}(\alpha + \nu) - \gamma^2] \rho^{\alpha+\nu-1} \} = 0$$

also:

$$c_{\nu+1} = 2 \frac{(\alpha + \nu) \sqrt{\varepsilon} - \gamma^2}{(\alpha + \nu + 1)(\alpha + \nu) - l(l+1) - \gamma^2} c_\nu$$

Das typische asymptotische Verhalten von  $v_l(\rho)$  ist wieder  $e^{+2\sqrt{\varepsilon}\rho}$ , also eine akzeptable Lösung entsteht nur bei Abbruch der Rekursion:

$$\sqrt{\varepsilon} = \frac{-\gamma^2}{\alpha + \nu} \quad \text{mit} \quad \nu > 0$$

oder

$$E_{\nu l} = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \gamma^4 \frac{1}{\left[ \nu + \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + (l + \frac{1}{2})^2} \right]^2}$$

In der Praxis ist  $\gamma^2 \gg 1$  und man kann nach  $\nu$  und  $l$  entwickeln. Dabei zeigt sich, daß  $\nu$  als Vibrationsquantenzahl aufzufassen ist. Aus den höheren Termen geht hervor, daß Vibration und Rotation nicht additiv zur Energie beitragen.

### 8.3 Stückweise konstante Potentiale

Für jedes sphärisch symmetrische Potential kann man mittels der Substitution  $\psi_{lm}(r, \theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi) \frac{u(r)}{r}$  die Radialgleichung

$$\frac{d^2 u}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u = -\frac{2m[E - V(r)]}{\hbar^2} u$$

herleiten. Wir werden jetzt diese Gleichung für stückweise konstante Potentiale  $V(r)$  diskutieren. Für  $l = 0$  sind die Lösungen identisch mit denjenigen des entsprechenden eindimensionalen Problems; man muß aber darauf achten, daß nur Lösungen mit  $u(0) = 0$  auch für das dreidimensionale Problem akzeptabel sind.

Für  $l \neq 0$  kann man jetzt versuchen, Lösungen zu erhalten (jedenfalls lokal) durch Anwenden von Aufsteigeoperatoren. Die erhoffte Relation ist

$$A_{l+1} a_l^\dagger u_l = a_l^\dagger A_l u_l = -\frac{2m[E - V_0]}{\hbar^2} a_l^\dagger u_l$$

mit

$$A_l = \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}$$

Weil der Operator  $\frac{\partial}{\partial r}$  als Baustein für  $a_l^\dagger$  in Frage kommt, berechnen wir zuerst

$$\left[ \frac{\partial}{\partial r}, A_l \right] = \frac{2l(l+1)}{r^3}$$

Dies läßt vermuten, daß  $a_l^\dagger$  neben  $\frac{\partial}{\partial r}$  noch ein Vielfaches von  $r^{-1}$  erhalten soll. Wir berechnen deshalb

$$\left[ \frac{1}{r}, A_l \right] = \left[ \frac{1}{r}, \frac{\partial}{\partial r} \right] \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \left[ \frac{1}{r}, \frac{\partial}{\partial r} \right] = \frac{2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{2}{r^3}$$

und nach einigem Herumprobieren finden wir, daß für

$$a_l^\dagger = \frac{l+1}{r} - \frac{\partial}{\partial r}$$

gilt.

$$\left[ a_l^\dagger, A_l \right] = -\frac{2(l+1)}{r^2} \left[ -\frac{\partial}{\partial r} + \frac{l+1}{r} \right] = (A_{l+1} - A_l) a_l^\dagger$$

also wie erhofft:  $A_{l+1} a_l^\dagger = a_l^\dagger A_l$ . In dieser Weise konstruiert man aus den elementar zu bestimmenden Eigenfunktionen für  $l = 0$  schrittweise welche für  $l > 0$  zum gleichen Eigenwert. Dies gilt aber nur lokal! Die Operatoren  $a_l^\dagger$  erhalten nicht die Stetigkeit der Ableitung an Sprungstellen des Potentials. Das Zusammenstückeln der Lösungen über den Randbedingungen muß für jedes  $l$  neu geschehen. Ehe wir hierauf eingehen, betrachten wir aber die lokalen Lösungen etwas genauer.

Für die mittels  $a_l^\dagger$  konstruierten Lösungen ist die nachfolgende Notation üblich: (sph. steht für sphärisch)

$u_0(r)$ :	$u_l(r)$ :	Name:	Beispiel ( $\rho = kr$ ):
$\sin kr$	$k^{l+1} r j_l(kr)$	sph. Bessel-Fkt.	$j_1(\rho) = \frac{\sin \rho}{\rho^2} - \frac{\cos \rho}{\rho}$
$\cos kr$	$k^{l+1} r n_l(kr)$	sph. Neumann-Fkt.	$n_1(\rho) = \frac{\cos \rho}{\rho^2} + \frac{\sin \rho}{\rho}$
$e^{\pm ikr}$	$k^{l+1} r h_l^\pm(kr)$	sph. Hankel-Fkt. erster und zweiter Art	$h_1^\pm(\rho) = \left( \frac{1}{\rho^2} \mp \frac{i}{\rho} \right) e^{\pm i\rho}$

Die sphärische Besselfunktion ist regulär im Ursprung und verhält sich dort wie  $c_l \rho^l f(\rho^2)$ , wobei  $c_l$  eine Konstante und  $f(\rho^2)$  eine für  $\rho = 0$  reguläre Funktion ist. Diese Struktur ist für  $l = 0$  aus der expliziten Gestalt offensichtlich. Das entsprechende  $u_l(\rho)$  hat die Form  $k^{-1} c_l \rho^{l+1} f(\rho^2)$ , und man sieht, daß Anwenden von  $a_l^\dagger$  die gleiche Struktur in  $u_{l+1}(\rho)$  hervorruft. (Beide Terme in  $a_l^\dagger$  erzeugen für sich Terme der Ordnung  $\rho^l$ , aber diese heben sich auf und der nächste Term, der Ordnung  $\rho^{l+2}$ , wird der führende in  $u_{l+1}(\rho)$ ).

Die Neumannfunktionen, und damit auch die Hankelfunktionen, sind singular im Ursprung, und verhalten sich dort wie  $\rho^{-l-1}$ ; sie ergeben also in der Nähe von  $r = 0$  keine akzeptablen Lösungen, wohl aber im Außenbereich jenseits einer Sprungstelle im Potential.

Das asymptotische Verhalten für  $\rho \rightarrow \infty$  erhält man dadurch, daß man in den Operatoren  $a_l^\dagger$  immer den Anteil  $-\frac{\partial}{\partial \rho}$  herausholt. Für die Hankelfunktionen ergibt dies

$$\rho h_l^\pm(\rho) \sim \left( -\frac{\partial}{\partial \rho} \right)^l e^{\pm i\rho} = (\mp i)^l e^{\pm i(\rho - l\pi/2)}$$

also

$$h_l^\pm(\rho) \sim h_0^\pm(\rho - l\frac{\pi}{2})$$

Weil die  $j_l(\rho)$  und  $n_l(\rho)$  Linearkombinationen der Hankelfunktionen sind, gelten für sie ganz analoge Ausdrücke. Weiters sieht man (durch Hinzuschreiben des Faktors  $e^{-iEt/\hbar}$ ), daß die  $h_l^+$  auslaufende Wellen und die  $h_l^-$  einlaufende Wellen beschreiben.

Bisher haben wir stillschweigend angenommen, daß  $E > V(r)$  ist, und damit  $k$  eine reelle Zahl. Für  $E < V(r)$  erhält man die entsprechenden Funktionen mit imaginärem Argument  $i\kappa r$  mit  $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$ . Zur Vermeidung von Faktoren  $i^l$  führt man die Funktionen  $k^\pm(\rho)$  ein mit

$$\begin{array}{llll}
 u_0(r): & u_l(r): & \text{Beispiel:} & \text{Asymptotik} \\
 e^{\mp \kappa r} & \kappa^{l+1} r k_l^\pm(\kappa r) & k_1^\pm(\rho) = \left(\frac{1}{\rho^2} \pm \frac{1}{\rho}\right) e^{\mp \rho} & k_l^\pm(\rho) \sim (\pm 1)^l k_0^\pm(\rho)
 \end{array}$$

Für  $\rho \rightarrow \infty$  sind die  $k_l^+(\rho)$  exponentiell abklingend und daher für die Konstruktion normierbarer Eigenfunktionen geeignet; die  $k_l^-(\rho)$  wachsen exponentiell an.

Bemerkung: In obiger Übersicht haben wir die Definitionen und Konventionen von Messiah, Quantum Mechanics, übernommen. Andere Autoren verwenden gelegentlich etwas andere Definitionen mit zusätzlichen Faktoren  $-1$  bzw.  $\mp i$  für Neumannfunktionen bzw. Hankelfunktionen.

### Gebundene Zustände für den sphärischen Potentialtopf.

Für das Potential  $V(r) = V_0 \theta(r - a)$  muß offensichtlich der Ansatz

$$\begin{array}{ll}
 r^{-1} u_l(r) = A j_l(kr) & \text{für } x < a \quad (\hbar^2 k^2 / 2m = E) \\
 r^{-1} u_l(r) = B k_l^+(\kappa r) & \text{für } x > a \quad (\hbar^2 \kappa^2 / 2m = V_0 - E)
 \end{array}$$

gewählt werden. Die Stetigkeitsbedingung für  $r^{-1}u(r)$  in  $r = a$  liefert (bis auf Normierung)

$$A = k_l^+(\kappa a) \quad ; \quad B = j_l(ka)$$

Stetigkeit der Ableitung liefert dann die Bedingung

$$k \cdot k_l^+(\kappa a) \cdot j_l'(ka) = \kappa \cdot j_l(ka) \cdot k_l^{+\prime}(\kappa a)$$

Aus dieser Bedingung folgen die Eigenwerte für  $k$ , und damit für  $E$ . Für  $l = 0$  erhält man

$$k \cdot e^{-\kappa a} \cdot \cos ka = -\kappa \cdot e^{-\kappa a} \cdot \sin ka \implies -\cot ka = \frac{\kappa}{k}$$

also die schon auf S. 56 bestimmte Eigenwertgleichung für die ungeraden Eigenfunktionen des

eindimensionalen Problems. Auch für die höheren  $l$  findet man Bedingungen vom Typ

$$\cot ka = f_l(k, \kappa, a)$$

die man, wie auf S. 56 für  $l = 0$ , grafisch lösen kann, nachdem man  $\kappa$  als Funktion von  $k$  ausgedrückt hat.

Das hier besprochene Modell kann als Ausgangspunkt für das Schalenmodell eines Kerns verwendet werden. Allerdings braucht man dann noch zusätzlich eine Spin-Bahn-Wechselwirkung von Typ

$$H_{LS} = -g\vec{L} \cdot \vec{S} \quad (g > 0)$$

Dieser Operator hat die Eigenwerte des Gesamtdrehimpulses als Eigenzustände mit Eigenwerten bestimmt durch

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$$

also die Eigenwerte

$$-\frac{1}{2}g\hbar^2 [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

im Speziellen  $-\frac{1}{2}g\hbar^2 l$  für  $j = l + \frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{2}g\hbar^2 (l+1)$  für  $j = l - \frac{1}{2}$  (und  $l \neq 0$ ).

## 9 Quantentheorie der Streuprozesse

### 9.1 Die Eigenfunktionen für $E > 0$

In diesem Kapitel werden wir uns mit den Eigenfunktionen für  $E > 0$  eines zentralsymmetrischen Potentials, welches für  $r > a$  verschwindet, beschäftigen. Physikalisch spielen diese Eigenfunktionen eine Rolle bei der Beschreibung von Streuexperimenten. Dem eindimensionalen Analogon sind wir schon im Abschnitt 5.2 begegnet. Als Einführung diskutieren wir das Problem deshalb nochmals in einem etwas allgemeineren Rahmen. Gegeben sei ein Potential  $V(x) = V(-x)$  mit  $V(x) = 0$  für  $|x| > a$ . Es gibt dann zwei symmetrieangepaßte Lösungen, eine gerade und eine ungerade, die im Außengebiet wie folgt aussehen. [Wir haben die Funktionen  $\psi_g(x)$  und  $\psi_u(x)$  reell gewählt. Dies darf man immer machen, weil aus der Realität von  $V(x)$  folgt, daß mit  $\psi(x)$  auch  $\text{Re } \psi(x)$  der Gleichung  $H\psi = E\psi$  genügt.]

$$\begin{array}{ll} x > a & x < -a \\ \psi_g & A_+ e^{ikx} + A_+^* e^{-ikx} \quad A_+ e^{-ikx} + A_+^* e^{ikx} \\ \psi_u & A_- e^{ikx} + A_-^* e^{-ikx} \quad -A_- e^{-ikx} - A_-^* e^{ikx} \end{array}$$

Die Koeffizienten  $A_+$  und  $A_-$  werden durch das Anpassen an die Lösung im Innengebiet  $|r| < a$  bestimmt. Die physikalisch relevante Lösung soll aber die Form haben:

$$\psi_s(x > a) = t \cdot e^{ikx} \quad ; \quad \psi_s(x < -a) = e^{ikx} + r \cdot e^{-ikx}$$

wobei  $|r|^2$  und  $|t|^2$  als Reflexions- und Transmissionskoeffizienten in einem Streuexperiment zu deuten sind. Die Lösung  $\psi_s$  ist jetzt als Linearkombination von  $\psi_g$  und  $\psi_u$  zu konstruieren:

$$\begin{aligned} \psi_s &= \alpha \psi_g + \beta \psi_u \quad \text{mit:} \quad \alpha A_+^* + \beta A_-^* = 0 \\ & \quad \alpha A_+^* - \beta A_-^* = 1 \end{aligned}$$

Lösung dieser Gleichungen ergibt

$$\alpha = \frac{1}{2A_+^*} \quad ; \quad \beta = \frac{-1}{2A_-^*}$$

und damit:

$$\begin{aligned} t &= \alpha A_+ + \beta A_- = \frac{\text{Im}(A_+ A_-^*)}{A_+^* A_-^*} \\ r &= \alpha A_+ - \beta A_- = \frac{\text{Re}(A_+ A_-^*)}{A_+^* A_-^*} \end{aligned}$$

Im Ergebnis fallen zwei Sachen auf:

1. Die Wahrscheinlichkeitserhaltung  $|r|^2 + |t|^2 = 1$  ist automatisch erfüllt.
2. Bestimmend für  $|r|^2$  und  $|t|^2$  ist nur die **Phase** der Amplituden  $A_{\pm}$  in den Symmetrie-angepaßten Lösungen. Dies beruht letztendlich auf der Realität von  $\psi_g$  und  $\psi_u$  und damit auf der Realität von  $V(x)$ .

**Das dreidimensionale Problem.** In drei Dimensionen haben die Symmetrie-angepaßten Lösungen für  $r > a$  die Form

$$\psi_{lm}(\vec{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi) [A_l h_l^+(kr) + A_l^* h_l^-(kr)]$$

Dabei ist die Phase von  $A_l$  dadurch bestimmt, daß die Lösung in  $r = a$  glatt anschließen soll an die Lösung im Innengebiet, die der Randbedingung

$$\lim_{r \rightarrow 0} r \psi_{lm}^{(i)}(\vec{r}) = 0$$

genügt. Wegen der Radialsymmetrie können die  $A_l$  unabhängig von  $m$  gewählt werden. Wir können die  $\psi_{lm}(\vec{r})$  noch etwas umschreiben unter Benutzung der Beziehungen auf S. 97:

$$\psi_{lm}(\vec{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi) [-2 \operatorname{Im} A_l j_l(kr) + 2 \operatorname{Re} A_l n_l(kr)]$$

Wir werden die Funktionen  $\psi_{lm}(\vec{r})$  jetzt dadurch normieren, daß wir ansetzen:

$$-2 \operatorname{Im} A_l \equiv \cos \delta_l, \quad 2 \operatorname{Re} A_l \equiv \sin \delta_l, \quad A_l = \frac{1}{2i} e^{i\delta_l}$$

Einsetzen liefert

$$\psi_{lm}(\vec{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi) \frac{1}{2i} [h_l^{(+)}(kr) e^{i\delta_l} - h_l^{(-)}(kr) e^{-i\delta_l}] \quad (r > a)$$

Die Größe  $\delta_l$  heißt **Phasenverschiebung**. Die Phasenverschiebungen  $\delta_l$  geben für das Außengebiet den Einfluß des Streupotentials wieder. Wir haben unsere Definition so gewählt, daß für verschwindendes Potential  $V(r) = 0$  auch sämtliche  $\delta_l$  verschwinden.

**Die physikalisch relevante Lösung.** Analog zum eindimensionalen Problem suchen wir jetzt eine physikalische Lösung, die zusammengesetzt ist aus:

Einfallende Ebene Welle + Auslaufende Streuwelle



Aus der Analogie mit dem elektrodynamischen Streuproblem vermuten wir, daß asymptotisch für große  $r$  gelten muß

$$\psi(\vec{r}) \sim A \left( e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right) \quad (*)$$

Falls wir die  $z$ -Achse entlang  $\vec{k}$  legen, hat das Problem Rotationssymmetrie um die  $z$ -Achse und es muß gelten  $f = f(\theta)$ , also

$$\psi(\vec{r}) \sim A \left( e^{ikr \cos \theta} + f(\theta) \frac{1}{r} e^{ikr} \right)$$

Aus dem allgemeinen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitsstromdichte

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{i\hbar}{2m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)$$

geht hervor, daß der erste Term einen Strom in der  $z$ -Richtung vom Betrag

$$\vec{j}_e = \frac{i\hbar}{2m} |A|^2 (-i\vec{k} - i\vec{k}) = \frac{\hbar\vec{k}}{m} |A|^2$$

pro Flächeneinheit senkrecht zur  $\vec{k}$ -Richtung trägt. Der zweite Term trägt einen Strom in Radialrichtung

$$\begin{aligned} j_r(\theta) &= \frac{i\hbar}{2m} |A|^2 |f(\theta)|^2 \left\{ \frac{e^{ikr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{e^{-ikr}}{r} - \frac{e^{-ikr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{e^{ikr}}{r} \right\} \\ &\sim \frac{\hbar\vec{k}}{m} |A|^2 \frac{|f(\theta)|^2}{r^2} \end{aligned}$$

Durch ein Flächenelement mit Raumwinkel  $d^2\Omega$  und Radius  $R$  geht also ein nach außen gerichteter Strom

$$j_{d^2\Omega} = \frac{\hbar\vec{k}}{m} |A|^2 |f(\theta)|^2 \quad (\text{also unabhängig von } R)$$

Wir definieren jetzt den **differentiellen Streuquerschnitt**  $d^2\sigma$  mittels:

$$d^2\sigma = \frac{\text{Streustrom/Raumwinkeleinheit}}{\text{Primärstrom/Flächeneinheit}} \cdot d^2\Omega$$

Einsetzen liefert jetzt sofort:

$$d^2\sigma = |f(\theta)|^2 \cdot d^2\Omega$$

Die Amplitude  $f(\theta)$  in (\*) hat also eine direkte physikalische Interpretation.

**Konstruktion des Streuzustandes aus den  $\psi_{l0}$ .** Wir versuchen jetzt eine Linearkombination der  $\psi_{lm}(r, \theta, \phi)$  zu konstruieren, die asymptotisch mit (\*) zusammenfällt. Dazu brauchen wir wegen der Rotationssymmetrie um die  $z$ -Achse nur die Zustände  $\psi_{l0}$ . Die Aufgabe ist also, Koeffizienten  $c_l$  zu bestimmen, so daß gilt:

$$\sum_l c_l \psi_{l0}(r, \theta, \phi) \sim A \left( e^{ikr \cos \theta} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \right) \quad (**)$$

Dabei ist auch die Streuamplitude  $f(\theta)$  noch zu bestimmen; sie soll letztendlich durch die Phasenverschiebungen  $\delta_l$  ausgedrückt werden, weil letztere alle Information über das Streupotential enthalten. Dazu benötigen wir zuerst das asymptotische Verhalten der in den  $\psi_{l0}$  enthaltenen Hankelfunktionen. Auf S. 97 wurde schon berechnet

$$h_l^\pm(\rho) \sim (\mp i)^l \frac{1}{r} e^{\pm i\rho}$$

also:

$$\sum_l c_l \psi_{l0}(r, \theta, \phi) \sim \sum_l c_l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta) \frac{1}{2ikr} \left[ (-i)^l e^{i\delta_l} e^{ikr} - (i)^l e^{-i\delta_l} e^{-ikr} \right]$$

Als Nächstes müssen wir die einfallende Welle umschreiben. Dazu benutzen wir die mathematische Identität (ohne Beweis)

$$e^{i\rho \cos \theta} = \sum_l (2l+1) i^l j_l(\rho) P_l(\cos \theta)$$

Durch Einsetzen der asymptotischen Entwicklung der  $j_l(\rho)$  erhalten wir damit

$$A e^{ikr \cos \theta} \sim \frac{A}{2ikr} \sum_l (2l+1) \left[ e^{ikr} - (-1)^l e^{-ikr} \right] P_l(\cos \theta)$$

Substitution aller dieser Ergebnisse in (\*) führt zu:

$$A f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} = \frac{1}{2ikr} \sum_l P_l(\cos \theta) \left\{ \left[ \tilde{c}_l (-i)^l e^{i\delta_l} - (2l+1) A \right] e^{ikr} - \left[ \tilde{c}_l (i)^l e^{-i\delta_l} - (-1)^l (2l+1) A \right] e^{-ikr} \right\}$$

mit  $\tilde{c}_l = \frac{2l+1}{4\pi} c_l$ . Die zweiten Terme in den geschweiften Klammern sind einlaufende Wellen, die im Streuteil der Gesamtlösung nicht auftreten dürfen. Weiters sind die  $P_l(\cos \theta)$  bezüglich

$\theta$  unabhängige Funktionen, was zu Folge hat, daß in der Summe über  $l$  die Koeffizienten von  $P_l(\cos\theta) e^{-ikr}$  einzeln verschwinden müssen. Dies bedeutet:

$$\tilde{c}_l = (i)^l (2l+1) e^{i\delta_l} A$$

Substitution in den obigen Ausdruck für  $f(\theta)$  führt jetzt zu:

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_l (2l+1) (e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos\theta)$$

Wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, nehmen für niedrige Energien die  $\delta_l$  mit wachsendem  $l$  rasch ab, und die obige Reihe kann durch wenige Terme angenähert werden. Der physikalisch beobachtete Streuquerschnitt  $\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2$  wird durch eine Doppelsumme gegeben:

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{k^2} \sum_{l,l'} (2l+1)(2l'+1) e^{i(\delta_l - \delta_{l'})} \sin\delta_l \sin\delta_{l'} P_l(\cos\theta) P_{l'}(\cos\theta)$$

Der über den Winkeln integrierte totale Streuquerschnitt  $\sigma_{tot}$  wird wieder relativ einfach wegen

$$\int_0^\pi \sin\theta d\theta P_l P_{l'} = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}$$

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin^2 \delta_l \quad (*)$$

## 9.2 Streuung an einer harten Kugel

Als Anwendung der Theorie im vorhergehenden Abschnitt betrachten wir die Streuung an einem stückweise konstanten Potential

$$V = V_0 > 0 \quad \text{für } r < a$$

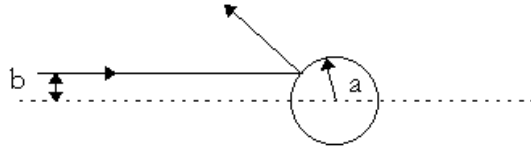
$$V = 0 \quad \text{für } r > a$$

und zwar im Grenzfall  $V_0 \gg E$ . In diesem Fall kann man zeigen, daß die Wellenfunktion kaum ins verbotene Gebiet hineindringt und die Randbedingung  $\psi(r=a) = 0$  erfüllt.

[Im eindimensionalen Analogon, S. 59, sieht man, daß  $\psi$  am Potentialsprung für großes  $\kappa = \sqrt{2mV_0/\hbar^2}$  der Ordnung  $k/\kappa$  ist, und deshalb im Grenzfall  $\kappa \rightarrow \infty$  verschwindet].

Mit Hilfe der Formel  $\psi_{lm} = Y_{lm}(\theta, \phi) j_l(kr + \delta_l)$  sehen wir, daß sich die Phasenverschiebung bestimmen lassen aus:

$$\cos\delta_l j_l(ka) + \sin\delta_l n_l(ka) = 0$$



oder auch:

$$\tan \delta_l = -\frac{j_l(ka)}{n_l(ka)}$$

Für  $l = 0$  liefert dies:  $\tan \delta_0 = -\tan ka$  also

$$\delta_0 = -ka$$

Der Beitrag zum Gesamtquerschnitt (\*) der  $l = 0$ -Streuung (weiterhin:  $s$ -Streuung) alleine beträgt

$$\sigma_0 = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 ka = 4\pi a^2 \quad \text{für } k \downarrow 0.$$

Für  $l = 1$  errechnet man die Phasenverschiebung aus

$$\tan \delta_1 = -\frac{\sin ka - ka \cos ka}{\cos ka + ka \sin ka} = \frac{ka - \tan ka}{1 + ka \tan ka} \simeq -\frac{1}{3}k^3 a^3 \quad \text{für } ka \ll 1$$

Für sehr niedrige Energie ist also der  $p$ -Beitrag zu  $f(\theta)$  gegenüber dem  $s$ -Beitrag vernachlässigbar.

Für höheres  $l$  kann man aus den Reihenentwicklungen für  $j_l(\rho)$  und  $\rho^{l+1}n_l(\rho)$  schließen, daß  $\delta_l$  sich für niedrige Werte von  $ka$  verhält wie

$$\tan \delta_l \simeq \delta_l = \frac{-(ka)^{2l+1}}{(2l+1)!!(2l-1)!!} \left( 1 - \frac{(2l+1)k^2 a^2}{(2l+3)(2l-1)} + \dots \right)$$

mit  $(2l+1)!! = (2l+1) \cdot (2l-1) \cdot (2l-3) \dots 3 \cdot 1$ . Für  $ka < 1$  nehmen die  $\delta_l$  also rasch ab. Der Gesamtquerschnitt im Grenzfall  $k \downarrow 0$  beträgt also genau  $4\pi a^2$ , also das 4-fache des klassischen Wertes  $\sigma_{kl} = \pi a^2$ . Der Beitrag der  $l$ -ten "Partialwelle" zum Streuquerschnitt wird bedeutend, sobald  $k$  so weit angewachsen ist, daß  $ka$  in der Nähe der ersten Nullstelle von  $n_l$  gelangt. Diese Nullstelle liegt in etwa bei  $ka = l + \frac{1}{2}$ .

In der klassischen Mechanik gibt es genau die gleiche Grenze für die Drehimpulswerte, die in einem Stoß eine Rolle spielen können. Der klassische Drehimpuls für ein Teilchen mit Stoßparameter

$b$  ist gleich  $L_{kl} = bp$ , also  $L_{kl}^{\max} = ap$ . Mit den Korrespondenzregeln

$$L_{kl} \iff \hbar\sqrt{l(l+1)} = \hbar\left(l + \frac{1}{2} + O(l^{-1})\right) \quad ; \quad p \iff \hbar k$$

liefert dies  $l = ka - \frac{1}{2}$  für den maximalen klassisch noch beteiligten Drehimpuls. Eine grobe Abschätzung für  $\sigma_{tot}$  finden wir dadurch, daß wir  $\sin^2 \delta_l$  gleich Null setzen für  $l > ka - \frac{1}{2}$  und gleich  $\frac{1}{2}$  für  $l < ka - \frac{1}{2}$ . Dies liefert:

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{l_{\max}} (2l+1) \frac{1}{2} = \frac{2\pi}{k^2} (l_{\max} + 1)^2 \simeq \frac{2\pi}{k^2} \left(ka + \frac{1}{2}\right)^2 \simeq 2\pi a^2$$

also genau zweimal der klassische Wert. Eine sorgfältigere asymptotische Analyse bestätigt obiges Ergebnis für  $\sigma_{tot}$  im Grenzfall hoher Energie. Diese Abschätzung ist nicht auf Streuung an harten Kugeln beschränkt, und gilt für ein beliebiges Streupotential, das eine räumliche Ausdehnung  $a$  hat (Dominanz des Zentrifugalterms im effektiven Potential aus 5.1).

### 9.3 Die Bornsche Näherung

Für hohe Energien, wo viele Partialwellen  $\psi_{lm}(\theta, \phi)$  für die Konstruktion der Streulösung benötigt werden, wird die Behandlung mittels der Phasenverschiebungen rasch sehr kompliziert. In diesem Falle empfiehlt sich ein von Born vorgeschlagenes Näherungsverfahren, das auf einer iterativen Lösung der Schrödingergleichung beruht. Wir schreiben dazu die stationäre Schrödingergleichung in der Form

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = \frac{2m}{\hbar^2} V \psi, \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

Falls für einen typischen Wert  $\bar{V}$  von  $V(\vec{r})$  gilt  $k^2 \gg \frac{2m}{\hbar^2} \bar{V}$ , so kann man für  $\psi$  eine Reihenentwicklung

$$\psi = \psi_0 + \psi_1 + \psi_2 + \dots$$

ansetzen, in der  $\psi_n$  den Beitrag  $n$ -ter Ordnung in  $V$  bezeichnet. Falls wir diese Reihe in die obige Schrödingergleichung einsetzen und nach Ordnungen in  $\bar{V}$  sortieren, erhalten wir eine Reihe von

Gleichungen:

$$\nabla^2 \psi_0 + k^2 \psi_0 = 0$$

$$\nabla^2 \psi_1 + k^2 \psi_1 = \frac{2m}{\hbar^2} V \psi_0$$

$$\nabla^2 \psi_2 + k^2 \psi_2 = \frac{2m}{\hbar^2} V \psi_1$$

usw.

die wir sukzessive lösen können unter Berücksichtigung der für das physikalische Ausgangsproblem gültigen Randbedingungen. So wählen wir für  $\psi_0$  die einfallende Welle

$$\psi_0(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \quad \vec{k}_0 = k\hat{z}$$

Substitution in die Gleichung für  $\psi_1$ ,

$$\nabla^2 \psi_1 + k^2 \psi_1 = \frac{2m}{\hbar^2} V e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \quad (*)$$

liefert eine inhomogene Helmholtzgleichung. Wir suchen eine Lösung die nur auslaufende Wellen enthält. Eine solche Lösung konstruiert man mit Hilfe der Greenschen Funktion. Die Greensche Funktion  $G(\vec{r} - \vec{r}')$  ist eine Lösung der Gleichung

$$(\nabla^2 + k^2) G(\vec{r} - \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

Eine solche Lösung, welche die Randbedingungen unseres Streuproblems erfüllt, ist

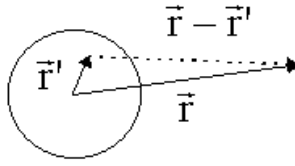
$$G(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

(siehe VL Elektromagnetismus). Die Lösung der Gleichung (\*) erhält man durch Faltung von  $G(\vec{r} - \vec{r}')$  mit der Inhomogenität:

$$\psi_1(\vec{r}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} V(\vec{r}') e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} d\vec{r}'$$

Wir bestimmen jetzt das asymptotische Verhalten von  $\psi_1(\vec{r})$  weit weg von dem Gebiet, wo  $V(\vec{r}')$  von Null verschieden ist, und zwar im Punkt  $\vec{r} = r\hat{n}$ . Es gilt dann

$$\begin{aligned} |\vec{r} - \vec{r}'| &\simeq \sqrt{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} \simeq r \sqrt{1 - \frac{2\vec{r}' \cdot \vec{r}}{r^2} + \dots} \\ &\simeq r \left( 1 - \frac{\vec{r}' \cdot \hat{n}}{r} + \dots \right) \end{aligned}$$



Wir ersetzen nun im obigen Integral die Größe  $|\vec{r} - \vec{r}'|$  im Nenner durch  $r$ , und im Exponenten, wo sie noch mit der großen Zahl  $k$  multipliziert wird, durch zwei Terme der obigen Taylor-Reihe. Das Ergebnis ist

$$\psi_1(\vec{r}') \sim -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int V(\vec{r}') e^{i(\vec{k}_0 - k\hat{n}) \cdot \vec{r}} d\vec{r}'$$

Falls wir jetzt noch einführen

$$\vec{q} = \vec{k}_0 - k\hat{n} \quad ; \quad \hbar\vec{q} = \text{Impulsübertrag}$$

so läßt sich dieses Ergebnis schreiben als

$$\psi_1(\vec{r}') \sim \frac{e^{ikr}}{r} f(\theta) \quad \text{mit} \quad f(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int V(\vec{r}') e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r}'$$

Dabei ist  $\theta$  der Winkel zwischen  $\vec{k}_0$  und  $\hat{n}$ . In der ersten Bornschen Näherung ist also die Streuamplitude  $f(\theta)$  der Fouriertransformierten des Streupotentials, mit dem Impulsübertrag als Fouriervariable, proportional.

Nach Bedarf kann man jetzt höhere Bornsche Näherungen dadurch konstruieren, daß man  $\psi_2, \psi_3$ , usw. aus den Gleichungen

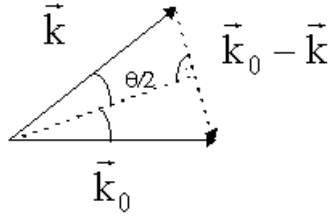
$$(\nabla^2 + k^2) \psi_n = \frac{2m}{\hbar^2} V \psi_{n-1}$$

mit

$$\psi_n(\vec{r}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} V(\vec{r}'') \psi_{n-1}(\vec{r}'') d\vec{r}''$$

mit Hilfe der Greenschen Funktion bestimmt, und aus ihrem asymptotischen Verhalten sukzessive Korrekturen zu  $f(\theta)$  berechnet. In der Praxis begnügt man sich aber meistens mit der ersten Bornschen Näherung. Das Kriterium für deren Güte ist:

$$\psi_1 \ll \psi_0 \quad \text{im Bereich des Streupotentials}$$



also z.B. für  $r = 0$ :

$$|\psi_1(0)| = \left| -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ikr'}}{r'} V(r') e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} d\vec{r}' \right| = \frac{2m}{k\hbar^2} \left| \int_0^a e^{ikr'} \sin kr' V(r') dr' \right| \ll 1$$

Die erste Bornsche Näherung (und überhaupt die Entwicklung, auf der sie beruht) ist also gut für schwaches Potential oder hohe Energie. Die naive Abschätzung  $2m\bar{V}/\hbar^2 k^2 \ll 1$  sollte aber eher durch  $2m\bar{V}a/\hbar^2 k \ll 1$  ersetzt werden.

**Beispiel: das (abgeschirmte) Coulomb-Potential.**

Als Anwendung betrachten wir die Streuung an dem Potential

$$V(r) = V_0 \frac{e^{-\alpha r}}{\alpha r} \quad (*)$$

Dieses Potential enthält im Grenzfall  $\alpha \rightarrow 0, V_0 \rightarrow 0, V_0/\alpha = e_1 e_2$  das reine Coulomb-Potential; der Fall  $\alpha \neq 0$  beschreibt in guter Näherung das Potential eines Kerns, das abgeschirmt wird durch die Elektronenhülle. Das Potential (\*) mit  $\alpha = m_\pi c/\hbar$  gleich der Compton-Wellenzahl der  $\pi$ -Mesonen, wird auch als Wechselwirkungspotential zwischen Nukleonen angesetzt und heißt dann Yukawa-Potential. Wir berechnen zuerst die Fourier-Transformierte

$$\begin{aligned} V(\vec{q}) &= \int e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} V(r) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\ &= \int e^{iqr\xi} V(r) r^2 d\xi dr d\phi = \frac{4\pi}{q} \int V(r) r \sin qr \cdot dr \\ &= \frac{4\pi V_0}{\alpha q} \int_0^\infty e^{-\alpha r} \sin qr \cdot dr = \frac{4\pi V_0}{2i\alpha q} \left[ \frac{1}{\alpha - iq} - \frac{1}{\alpha + iq} \right] \\ &= \frac{4\pi V_0}{\alpha (q^2 + \alpha^2)} \end{aligned}$$

Jetzt setzen wir ein:  $f(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} V(\vec{q})$  und  $|\vec{q}| = |\vec{k}_0 - \vec{k}| = 2k \sin \frac{\theta}{2}$  und erhalten so

$$f_B(\theta) = -\frac{2mV_0}{\hbar^2 \alpha} \frac{1}{4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} + \alpha^2}$$



Für den Fall reiner Coulomb-Streuung reduziert sich das zu

$$f_{BC}(\theta) = -\frac{m e_1 e_2}{2 \hbar^2 k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}}$$

Alle diese Ergebnisse gelten zuerst nur in der ersten Bornschen Näherung. Es stellt sich aber heraus, daß das exakte Ergebnis für den Coulomb-Fall sich nur um einen ( $\theta$ -abhängigen) Phasenfaktor vom obigen Ergebnis unterscheidet:

$$f_C^{ex}(\theta) = f_{BC}(\theta) \cdot e^{-i\gamma \ln(\sin^2 \frac{\theta}{2}) + i\sigma_0} \quad \text{mit } \gamma = \frac{m e_1 e_2}{\hbar^2 k}$$

und  $\sigma_0$  eine  $\theta$ -unabhängige Konstante. Der physikalisch beobachtbare Streuquerschnitt  $d^2\sigma = |f(\theta)|^2$  wird also von der ersten Bornschen Näherung schon exakt vorhergesagt; dies ist aber für ein allgemeineres  $V(r)$  durchaus nicht zu erwarten. Falls wir  $\sigma(\theta)$  statt in  $k$  in der Energie  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$  ausdrücken, stimmt der Streuquerschnitt

$$d^2\sigma = \frac{e_1^2 e_2^2}{16 E^2 \sin^4 \frac{\theta}{2}} d^2\Omega$$

sogar genau mit dem klassischen Rutherford'schen Ergebnis überein.

## 10 Näherungsmethoden für gebundene Zustände

### 10.1 Nichtentartete Störungstheorie

Nur in den wenigsten Fällen läßt sich die stationäre Schrödingergleichung exakt lösen. Wir werden deshalb in diesem Kapitel einige Näherungsverfahren diskutieren, mit denen man wenigstens Abschätzungen für die Eigenwerte und Eigenvektoren für viele praktische Probleme finden kann.

Das erste Verfahren dieser Art ist die Störungstheorie, die man anwenden kann, falls der betrachtete Hamiltonoperator  $H$  sich nur wenig von einem Hamiltonoperator  $H_0$ , dessen Eigenwerte und Eigenvektoren bekannt sind, unterscheidet:

$$H_\varepsilon = H_0 + \varepsilon W \quad (\varepsilon \text{ reell, } H_0 \text{ und } W \text{ hermitesch})$$

$$H_0 |\psi_{n0}\rangle = E_{n0} |\psi_{n0}\rangle$$

Wir nehmen zuerst einfachheitshalber an, daß die Eigenwerte  $E_{n0}$  alle verschieden (im Jargon: nichtentartet) sind. Unser Ansatz ist jetzt, daß die Eigenwerte und Eigenvektoren von  $H_\varepsilon$  sich als Potenzreihen in  $\varepsilon$  darstellen lassen:

$$H_\varepsilon |\psi_n(\varepsilon)\rangle = E_n(\varepsilon) |\psi_n(\varepsilon)\rangle \quad (*)$$

mit

$$E_{n\varepsilon} = E_{n0} + \varepsilon E_{n1} + \varepsilon^2 E_{n2} + \dots$$

$$|\psi_n(\varepsilon)\rangle = |\psi_{n0}\rangle + \varepsilon |\psi_{n1}\rangle + \varepsilon^2 |\psi_{n2}\rangle + \dots$$

Wir setzen diesen Ansatz in (\*) ein und verlangen, daß jede Ordnung in  $\varepsilon$  separat verschwindet.

Dies führt dann zu einer sukzessiven Bestimmung der Terme in beiden Reihen.

Die Terme nullter Ordnung in  $\varepsilon$  liefern:

$$H_0 |\psi_{n0}\rangle = E_{n0} |\psi_{n0}\rangle$$

was laut Annahme immer erfüllt ist.

Die Terme erster Ordnung in  $\varepsilon$  liefern:

$$H_0 |\psi_{n1}\rangle + W |\psi_{n0}\rangle = E_{n0} |\psi_{n1}\rangle + E_{n1} |\psi_{n0}\rangle$$

Wir multiplizieren diese Gleichung jetzt von links skalar mit  $\langle \psi_{n0} |$ . Wegen  $\langle \psi_{n0} | H_0 = \langle \psi_{n0} | E_{n0}$  fallen zwei Terme gegeneinander weg und wir erhalten

$$E_{n1} \langle \psi_{n0} | \psi_{n0} \rangle = E_{n1} = \langle \psi_{n0} | W | \psi_{n0} \rangle$$

Als Kurzschreibweise führen wir ein:  $\langle \psi_{m0} | W | \psi_{n0} \rangle \equiv W_{mn}$ . In dieser Notation gilt also:

$$E_{n1} = W_{nn}.$$

Zur Bestimmung von  $|\psi_{n1}\rangle$  multiplizieren wir die Gleichung erster Ordnung von links skalar mit  $\langle \psi_{m0} |$ . Das liefert

$$E_{m0} \langle \psi_{m0} | \psi_{n1} \rangle + W_{mn} = E_{n0} \langle \psi_{m0} | \psi_{n1} \rangle + E_{n1} \delta_{mn}$$

Für  $m \neq n$  schließen wir

$$\langle \psi_{m0} | \psi_{n1} \rangle = \frac{W_{mn}}{E_{n0} - E_{m0}}$$

Für  $m = n$  erhalten wir eine Identität, die es uns nicht erlaubt  $\langle \psi_{n0} | \psi_{n1} \rangle$  zu bestimmen. In der Entwicklung von  $|\psi_{n1}\rangle$  nach dem vollständigen Satz  $|\psi_{m0}\rangle$  bleibt also der Koeffizient von  $|\psi_{n0}\rangle$  zuerst unbestimmt:

$$|\psi_{n1}\rangle = \alpha_{n1} |\psi_{n0}\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{W_{mn}}{E_{n0} - E_{m0}} |\psi_{m0}\rangle$$

[Dabei läuft die Summe über alle Eigenzustände von  $H_0$ , also nicht nur die gebundenen, sondern gegebenenfalls auch diejenigen des kontinuierlichen Spektrums. Die Summe ist dabei zu lesen als: Summe über das diskrete + Integral über das kontinuierliche Spektrum.]

Wir müssen aber zusätzlich noch verlangen, daß  $|\psi_n(\varepsilon)\rangle$  ein normierter Zustand ist:

$$[\langle \psi_{n0} | + \varepsilon \langle \psi_{n1} | + \dots] [|\psi_{n0}\rangle + \varepsilon |\psi_{n1}\rangle + \dots] = 1$$

Bis zur Ordnung  $\varepsilon$  liefert das :

$$1 + \alpha_{n1} + \alpha_{n1}^* = 1 \quad \implies \quad \text{Re } \alpha_{n1} = 0$$

Jetzt nützen wir noch aus, daß  $|\psi_n(\varepsilon)\rangle$  ohnehin nur bis auf einen Phasenfaktor bestimmt ist: mit  $|\psi_n(\varepsilon)\rangle$  ist auch  $e^{i\phi(\varepsilon)} |\psi_n(\varepsilon)\rangle$  eine Lösung der stationären Schrödingergleichung. Wir können

diese Freiheit dadurch ausnützen, daß wir  $|\psi_n(\varepsilon)\rangle$  immer reell halten. Dies heißt insbesondere:

$$\alpha_{n1} \text{ reell, also } \alpha_{n1} = 0 \quad !$$

Man kann das Verfahren jetzt beliebig weiter führen. Wir werden uns hier auf die Berechnung von  $E_{n2}$  beschränken. Dazu sammeln wir zuerst die Terme der Ordnung  $\varepsilon^2$  aus (\*):

$$H_0 |\psi_{n2}\rangle + W |\psi_{n1}\rangle = E_{n2} |\psi_{n0}\rangle + E_{n1} |\psi_{n1}\rangle + E_{n0} |\psi_{n2}\rangle$$

und multiplizieren wieder von links skalar mit  $\langle \psi_{n0} |$ :

$$E_{n0} \langle \psi_{n0} | \psi_{n2} \rangle + \langle \psi_{n0} | W | \psi_{n1} \rangle = E_{n2} + E_{n1} \langle \psi_{n0} | \psi_{n1} \rangle + E_{n0} \langle \psi_{n0} | \psi_{n2} \rangle$$

Der erste und der letzte Term fallen gegeneinander weg, und wie wir soeben gefunden haben, sind  $|\psi_{n0}\rangle$  und  $|\psi_{n1}\rangle$  orthogonal. Substitution von  $|\psi_{n1}\rangle$  ergibt:

$$E_{n2} = \sum_{m \neq n} \frac{W_{nm} W_{mn}}{E_{n0} - E_{m0}}$$

Wir bemerken noch, daß für den Grundzustand wegen  $W_{nm} = W_{mn}$  und  $E_{m0} > E_{00}$  der Beitrag zweiter Ordnung die Energie immer erniedrigt.

## 10.2 Störungstheorie für entartete oder fast entartete Niveaus

Das obige Schema bricht im allgemeinen zusammen, falls es Entartung gibt, d.h. falls es vorkommen kann, daß gilt  $E_{n0} = E_{m0}$ . Auch in höheren Ordnungen treten immer wieder Nenner vom Typ  $[E_{n0} - E_{m0}]$  auf, mit  $|\psi_{n0}\rangle$  und  $|\psi_{m0}\rangle$  verschiedene Eigenzustände von  $H_0$ . Gelegentlich funktioniert unser Schema trotzdem, nämlich falls die Störung  $W$  zwischen den entarteten Zuständen keine von Null verschiedenen Matrixelemente hat. Das passiert z.B. für ein sphärisch symmetrisches Problem, falls die einzige Entartung die  $m$ -Entartung ist, und die Störung mit  $L_z$  vertauscht. Allgemeiner treten, jedenfalls in niedrigster Ordnung, gerade dann keine Schwierigkeiten auf, wenn die Matrixelemente von  $W$  zwischen Zuständen gleicher Energie verschwinden.

Letzteres läßt sich aber immer erreichen durch Ausnützung der Freiheit, die man bei der Wahl der Eigenvektoren im Falle der Entartung ohnehin hat. Nehmen wir an, zum Eigenwert  $E_{n0}$  von

$H_0$  gehören  $p$  zueinander orthogonale Eigenzustände  $|\psi_{n0k}\rangle$ :

$$H_0 |\psi_{n0k}\rangle = E_{n0} |\psi_{n0k}\rangle \quad k = 1, 2, \dots, p$$

$$\langle \psi_{n0k} | \psi_{n0l} \rangle = \delta_{kl}$$

Statt der  $|\psi_{n0k}\rangle$  könnte man aber auch einen willkürlichen Satz von Linearkombinationen als "die Eigenvektoren zum Eigenwert  $E_{n0}$ " betrachten. Sei  $U_{k\lambda}^{(n)}$  irgendeine unitäre (in der Praxis vorzugsweise reell-unitäre, also orthogonale)  $p \times p$  Matrix, so erfüllen auch die Vektoren

$$|\psi_{n0\lambda}\rangle = \sum_k U_{k\lambda}^{(n)} |\psi_{n0k}\rangle$$

das obige Paar von Beziehungen. Wir wählen jetzt die Matrix  $U_{k\lambda}^{(n)}$  so, daß sie die  $p$ -dimensionale hermitesche Matrix  $W_{kl}^{(n)}$  definiert als

$$W_{kl}^{(n)} = \langle \psi_{n0k} | W | \psi_{n0l} \rangle$$

auf Diagonalform bringt:

$$\sum_{k,l} U_{\lambda k}^{(n)\dagger} W_{kl}^{(n)} U_{l\mu}^{(n)} = \delta_{\lambda\mu} w_\lambda^{(n)}$$

Falls wir dieses Programm für sämtliche entartete Eigenwerte von  $H_0$  ausführen, so hat  $W$  keine Matrixelemente  $\neq 0$  mehr zwischen  $|\psi_{n0\lambda}\rangle$  mit gleichem  $n$ .

Im Falle der Entartung besteht die Durchführung der Störungsrechnung also aus zwei Schritten.

1. Vorbereitung: Bestimmung der "richtigen ungestörten Zustände" durch Lösung der endlich-dimensionalen Eigenwertprobleme (eins für jedes benötigte  $n$ )

$$\sum_l W_{kl}^{(n)} U_{l\lambda}^{(n)} = w_\lambda^{(n)} U_{k\lambda}^{(n)}$$

2. Durchführung der Störungsrechnung wie im vorherigen Abschnitt, aber mit den Eigenzuständen  $|\psi_{n0\lambda}\rangle = \sum_k U_{k\lambda}^{(n)} |\psi_{n0k}\rangle$ .

Dabei finden wir insbesondere in der ersten Ordnung

$$H_0 |\psi_{n0\lambda}\rangle + W |\psi_{n1\lambda}\rangle = E_{n1\lambda} |\psi_{n0\lambda}\rangle + E_{n0} |\psi_{n1\lambda}\rangle$$

und nach skalarer Multiplikation mit  $\langle \psi_{n0\lambda} | = \sum_l U_{\lambda l}^{(n)\dagger} \langle \psi_{n0l} |$

$$E_{n1\lambda} = w_\lambda^{(n)}$$

Falls die  $w_\lambda^{(n)}$  alle verschieden sind, wird die Entartung durch die Störung aufgehoben. Wir werden die Störungsrechnung hier nicht weiter verfolgen (siehe Messiah, Bd. II, für nähere Details), aber begnügen uns mit der Bemerkung, daß man für  $E_{n2\lambda}$  jetzt einen endlichen Ausdruck erhält.

Zum Schluß dieses Abschnitts bemerken wir noch, daß man auch dann in Schwierigkeiten gerät, falls  $E_{m0} - E_{n0}$  zwar nicht verschwindet, aber von der gleichen Größenordnung ist wie  $\varepsilon W_{nm}$ . Dann ist auch  $\varepsilon^2 E_{n2}$  von der gleichen Größenordnung wie  $\varepsilon E_{n1}$ , und es ist nicht länger gewährleistet, daß das Abbrechen der Störungsreihe nach endlich vielen Termen etwas Vernünftiges liefert. Dies ist der Fall der **Fastentartung**. In der Praxis läßt sich dieser Fall meistens vermeiden durch eine vernünftige Aufspaltung von  $H$  in  $H_0 + \varepsilon W$ .

**Beispiel:** Atom mit einem Leuchtelektron im Magnetfeld. Die Hamiltonfunktion für das Leuchtelektron läßt sich, unter Mitnahme der Spin-Bahn-Kopplung, schreiben in der Form

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) + \frac{e}{2mc} \vec{B} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) + g(r) \vec{L} \cdot \vec{S}$$

Nehmen wir an, die Eigenzustände von  $\frac{p^2}{2m} + V(r)$  seien bekannt. Falls  $\vec{B}$  konstant ist, kann man die  $z$ -Achse entlang  $\vec{B}$  wählen; in den Zuständen  $\psi_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) |\pm z\rangle$  mit dem Spinzustand  $|\pm z\rangle$  ist jetzt  $\vec{B} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S})$  auch scharf bestimmt, und man könnte die ersten drei Terme in  $H$  als  $H_0$  wählen und den  $\vec{L} \cdot \vec{S}$ -Term mittels Störungsrechnung behandeln. Für nicht zu großes  $\vec{B}$  würde man damit aber genau in den Fall der Fastentartung geraten. Dies läßt sich hier leicht vermeiden: man wähle

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad \varepsilon W = \frac{e}{2mc} \vec{B} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) + g(r) \vec{L} \cdot \vec{S}$$

und die Komplikation tritt nicht auf.

### 10.3 Beispiel: Der Stark-Effekt

Als Hauptanwendung betrachten wir den Einfluß eines konstanten elektrischen Feldes auf die Energieeigenwerte eines Teilchens. Falls wir die  $z$ -Achse entlang der Feldrichtung legen, erhalten wir für die Störung:

$$\varepsilon W = eEz$$

Wir betrachten jetzt zuerst den Fall, daß die ungestörten Energieniveaus neben der  $m$ -Entartung keine weitere Entartung zeigen:  $E_{nl} \neq E_{n'l'}$  falls  $l \neq l'$  (Beispiel: das Kratzer-Modell oder ein Teilchen in einem stückweise konstanten sphärisch symmetrischen Potential). Weil  $\varepsilon W$  mit  $L_z$  vertauscht, hat  $W$  keine Matrixelemente zwischen entarteten Eigenzuständen von  $H_0$ , und wir können nichtentartete Störungsrechnung anwenden. (Etwas anders gesagt: Dadurch, daß wir als Eigenzustände von  $H_0$  die gemeinsamen Eigenzustände mit  $L_z$  gewählt haben, haben wir schon die "richtigen ungestörten Eigenzustände" gefunden).

Wir können ohne explizite Rechnung noch etwas über die Matrixelemente  $z_{nm}$  des Operators  $z$  herausfinden. In Polarkoordinaten gilt:  $z = r\xi$  mit  $\xi = \cos\theta$ . Auf S. 84 haben wir für den Aufsteigeoperator des Gesamtdrehimpulses gefunden:

$$a_l^\dagger = -(1 - \xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi} + (l + 1) \xi$$

Auf ähnliche Weise findet man für den Absteigeoperator  $a_l^-$  (Die Notation ist vielleicht etwas verwirrend: man sieht leicht, daß gelten muß  $(a_l^\dagger)^\dagger = a_{l+1}^-$ , und nicht  $a_l^-$ : die Adjungierte von  $a_l^\dagger$  soll von  $l + 1$  nach  $l$  führen.)

$$a_l^- = (1 - \xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi} + l\xi$$

Es gilt also:

$$\xi = (2l + 1)^{-1} (a_l^\dagger + a_l^-)$$

oder, mit Berücksichtigung der Normierungen

$$\xi Y_{lm} = \sqrt{\frac{(l + 1 + m)(l + 1 - m)}{(2l + 1)(2l + 3)}} Y_{l+1,m} + \sqrt{\frac{(l + m)(l - m)}{(2l + 1)(2l - 1)}} Y_{l-1,m}$$

Wir sehen also:

$$\langle \psi_{nlm0} | z | \psi_{n'l'm'0} \rangle = 0 \quad \begin{array}{l} \text{falls: } l' \neq l \pm 1 \\ \text{oder: } m' \neq m \end{array}$$

Beziehungen dieses Typs heißen **Auswahlregeln**. Insbesondere gilt immer:

$$W_{nn} = \langle \psi_{nlm0} | \frac{eEz}{\varepsilon} | \psi_{nlm0} \rangle = 0 \implies E_{n1} = 0$$

In Abwesenheit weiterer Entartung tritt also in erster Ordnung in  $E$  keine Verschiebung der Energieniveaus auf.

Wir berechnen jetzt die zweite Ordnung (Der Parameter  $\varepsilon$  ist nachträglich gleich eins gewählt)

$$E_{n2} = \varepsilon^2 E^2 \sum_{m \neq n} \frac{z_{mn}^2}{E_{n0} - E_{m0}}$$

In zweiter Ordnung tritt also eine Energieverschiebung auf, der quadratische Stark-Effekt. Wir können das Ergebnis auch schreiben als

$$E_{n2} = -\frac{1}{2} \alpha_n E^2$$

wobei  $\alpha_n$  die elektrische Polarisierbarkeit des Atoms im Zustand  $n$  ist.

Die Berechnung von  $\alpha_n$  erfordert die Bestimmung unendlich vieler Terme und ist meistens nicht in geschlossener Form möglich. Eine Ausnahme bildet der Grundzustand des  $H$ -Atoms. Zuerst geben wir eine grobe Abschätzung von  $\alpha_0$ . Dazu benützen wir die Tatsache, daß verglichen mit dem  $n = 0$ -Niveau die sonstigen Niveaus relativ kleine  $E_{m0}$  haben. Wir können deshalb in erster Näherung  $E_{m0}$  gegenüber  $E_{00}$  vernachlässigen. Man erhält so

$$\alpha_0 \simeq \frac{-2\varepsilon^2}{E_{00}} \sum_{m \neq 0} \langle 0|z|m\rangle \langle m|z|0\rangle = \frac{-2\varepsilon^2}{E_{00}} \left[ \langle 0|z^2|0\rangle - \langle 0|z|0\rangle^2 \right]$$

Wegen  $\langle 0|z|0\rangle = 0$ ,  $E_{00} = -\hbar^2/2ma_B^2$ ,  $a_B = \hbar^2/m\varepsilon^2$ , läßt sich dies auch schreiben als

$$\alpha_0 \simeq \frac{4m\varepsilon^2 a_B^2}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{3} \langle 0|r^2|0\rangle = 4a_B \cdot \frac{1}{3} \langle r^2 \rangle_0 = 4a_B^3$$

wegen  $\langle \rho^2 \rangle_0 = \int \rho^2 \cdot 4e^{-2\rho} \rho^2 d\rho = 4 \int \rho^4 e^{-2\rho} d\rho = 3$ , also  $\langle r^2 \rangle_0 = 3a_B^2$ , wobei wir die auf S. 94 gegebene Form für  $\psi_{000}(r)$  benutzt haben. Die grobe Abschätzung liefert also:  $\alpha_0 \simeq 4a_B^3$ . Für den hier betrachteten Spezialfall läßt sich der Ausdruck für  $\alpha_0$  auch exakt auswerten (Merzbacher, §17.4) mit dem Ergebnis:  $\alpha_0 = 4,5a_B^3$ .

### Die angeregten Zustände des Wasserstoffatoms

Für die angeregten Zustände des  $H$ -Atoms tritt zusätzlich zur  $m$ -Entartung noch eine weitere Entartung auf. Als Beispiel betrachten wir die  $n = 2$ -Zustände. Die Störung  $\varepsilon E z$  hat ein nicht-verschwindendes Matrixelement zwischen dem  $2s$ -Zustand und dem Zustand  $2p, m = 0$ . Einsetzen



der Ausdrücke von S. 94 und S. 84 ergibt (mit  $a = a_B$ )

$$\begin{aligned}\psi_{200} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{1}{2a}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-r/2a} \\ \psi_{210} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{1}{2a}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \cos \theta\end{aligned}$$

also:

$$\begin{aligned}\langle 2, 0, 0 | r \cos \theta | 2, 1, 0 \rangle &= \frac{1}{4\pi} \frac{1}{8a^4} \iiint r^4 \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-r/a} \cos^2 \theta \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= \frac{2\pi}{4\pi} \frac{1}{8a^4} \frac{3}{2} \int \left(2r^4 - \frac{r^5}{a}\right) e^{-r/a} dr \\ &= \frac{1}{24a^4} a^5 (2 \cdot 4! - 5!) = -3a\end{aligned}$$

Die Matrix  $W_{kl}^{(2)}$  ist also die  $2 \times 2$ -Matrix (proportional zur Paulimatrix  $\sigma_x$ )

$$W_{kl}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & -3aeE \\ -3aeE & 0 \end{pmatrix}$$

Sie hat die Eigenwerte

$$w_{\pm}^{(2)} = \pm 3aeE$$

mit den Eigenvektoren

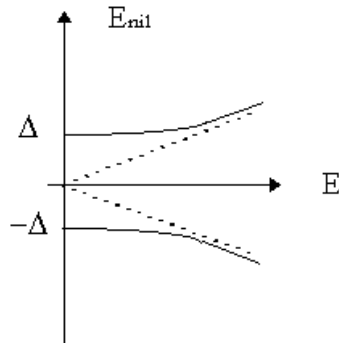
$$|\psi\rangle_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} [|2, 0, 0\rangle \mp |2, 1, 0\rangle]$$

In den angeregten Zuständen des  $H$ -Atoms wird also die Entartung schon in erster Ordnung in  $E$  teilweise aufgehoben (linearer Stark-Effekt).

Bei etwas genauerer Betrachtung sieht man, daß eigentlich ein Fall der Fastentartung vorliegt. Das  $2p$ -Niveau wird durch die Spin-Bahn-Kopplung in  $J = \frac{1}{2}$  und  $J = \frac{3}{2}$  aufgespalten, wobei letzteres etwa  $10^{-4}eV$  niedriger liegt. (Der Effekt ist hier nur aus der relativistischen Theorie errechenbar.)

Feldtheoretische Effekte führen zu einer noch um eine Größenordnung kleineren Aufspaltung zwischen dem  $2s$ -Niveau und dem  $2p_{\frac{1}{2}}$ -Niveau. Falls wir diese Aufspaltung mit  $2\Delta$  bezeichnen, erhalten wir für  $W^{(2)}$ :

$$W^{(2)} = \begin{pmatrix} -\Delta & -3aeE \\ -3aeE & +\Delta \end{pmatrix}$$



mit den Eigenwerten  $w_{\pm}^{(2)} = \pm \sqrt{\Delta^2 + (3aeE)^2}$ . Abbildung 20 gibt diese Eigenwerte als Funktion des Feldes  $E$ . Man sieht bei  $\Delta \simeq 2aeE$  einen Übergang von einem quadratischen in einen linearen Effekt. Für noch größere Werte von  $E$  wird auch der  $2p_{\frac{3}{2}}$ -Zustand eine Rolle spielen; wir werden diesen Fall aber hier nicht weiter diskutieren.

#### 10.4 Die Ritzsche Variationsmethode

Störungstheorie ist nur dann anwendbar, wenn der untersuchte Hamiltonoperator in der Nähe eines exakt lösbaren Hamiltonoperators liegt. Falls das nicht der Fall ist, kann man gelegentlich wenigstens über den Grundzustand mittels der **Variationsmethode** etwas genauer aussagen. Diese Methode beruht auf dem Lemma:

$$\text{für jedes normierte } \psi \text{ gilt: } \langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_0$$

Beweis:

$$\text{Sei } |\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \text{ mit } |\psi_n\rangle \text{ den Eigenzuständen von } H \text{ und } \sum |c_n|^2 = 1.$$

$$\text{Es gilt dann } \langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 \langle \psi_n | H | \psi_n \rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n \geq E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0$$

**Erste Anwendung:** Sei  $V_1(\vec{r}) \geq V_2(\vec{r})$  für alle  $\vec{r}$ . Dann gilt für die Grundzustandsenergien  $E_{i0}$  von  $H_i = \frac{p^2}{2m} + V_i(\vec{r})$ :  $E_{10} \geq E_{20}$ .

Beweis: Wähle im obigen Lemma  $H = H_2$  und  $|\psi\rangle = |\psi_{10}\rangle$ . Es gilt dann

$$\begin{aligned} E_{20} &\leq \langle \psi_{10} | H_2 | \psi_{10} \rangle \\ &= \langle \psi_{10} | H_1 | \psi_{10} \rangle + \int d\vec{r} |\psi_{10}(\vec{r})|^2 [V_2(\vec{r}) - V_1(\vec{r})] \\ &\leq E_{10} \end{aligned}$$

Diese Aussage kann gelegentlich verwendet werden, um die Grundzustandsenergie abzuschätzen; man könnte z.B. das Potential  $V(\vec{r})$  einschließen zwischen zwei Potentiale  $V_+$  und  $V_-$  mit bekanntem Grundzustand (z.B. stückweise konstante Potentiale).

### Hauptanwendung:

Man wählt für  $|\psi\rangle$ , in der Ortsdarstellung, eine Wellenfunktion  $\psi(\alpha_1, \dots, \alpha_n; \vec{r})$ , im weiteren "Versuchsfunktion" genannt, die noch von einigen Parametern  $\alpha_1, \dots, \alpha_n$  abhängt. Jetzt berechnet man

$$\begin{aligned} E(\alpha_1, \dots, \alpha_n) &= \int d\vec{r} \psi^*(\alpha_1, \dots, \alpha_n; \vec{r}) H \psi(\alpha_1, \dots, \alpha_n; \vec{r}) \\ N(\alpha_1, \dots, \alpha_n) &= \int d\vec{r} |\psi(\alpha_1, \dots, \alpha_n; \vec{r})|^2 \end{aligned}$$

Es gilt dann:

$$E_0 \leq \min_{\alpha_1, \dots, \alpha_n} \left[ \frac{E(\alpha_1, \dots, \alpha_n)}{N(\alpha_1, \dots, \alpha_n)} \right]$$

Dieses Minimum ist unter den Lösungen des Gleichungssystems

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_i} - \lambda \frac{\partial N}{\partial \alpha_i} = 0 \quad ; \quad i = 1, \dots, n$$

enthalten. Dabei ist  $\lambda$  ein Lagrange-Multiplikator, der nachher so gewählt werden muß, daß  $N = 1$  ist. Falls das Gleichungssystem mehrere Lösungen hat, soll diejenige mit dem niedrigsten  $E$  gewählt werden; diese wird mit  $E_{var}$  angedeutet; es gilt immer  $E_{var} > E_0$ .

**Beispiel:** Das eindimensionale Potential  $V(x) = -U\delta(x)$ . Die exakte Lösung ist bekannt:  $\psi_0(x) \simeq e^{-\kappa|x|}$ ;  $\kappa = mU/\hbar^2$ , also:  $E_0 = -U^2 m/2\hbar^2$ . Als Versuchswellenfunktion nehmen wir jetzt:

$$\psi_\alpha(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{3\alpha}{2}} (1 - \alpha|x|) & \text{für } |x| < \alpha^{-1} \\ 0 & \text{für } |x| > \alpha^{-1} \end{cases}$$

Diese Funktion ist schon korrekt normiert, also  $N(\alpha) = 1$ . Weiters gilt:

$$E(\alpha) = \frac{3\alpha}{2} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} 2\alpha - U \right]$$

$$\frac{\partial E(\alpha)}{\partial \alpha} = \frac{3}{2} \left[ 4 \frac{\hbar^2}{2m} \alpha - U \right]$$

Das Minimum wird angenommen für  $\alpha = mU/2\hbar^2$ , und wir finden  $E_{var} = -3mU^2/8\hbar^2 = \frac{3}{4}E_0$ .

Eine andere mögliche Versuchsfunktion wäre die Grundzustandsfunktion eines harmonischen Oszillators mit Frequenz  $\omega$ :

$$\psi_\omega(x) = \left( \frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2} \quad \text{gleichfalls mit } N(\omega) = 1$$

$$E(\omega) = \frac{1}{4}\hbar\omega - U \left( \frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{\partial E}{\partial \omega} = \frac{1}{4}\hbar - \frac{U}{2} \left( \frac{m}{\pi\hbar\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \implies \omega_m = \frac{4mU^2}{\pi\hbar^3}$$

also:

$$E_{var} = \frac{mU^2}{\pi\hbar^2} - \frac{2mU^2}{\pi\hbar^2} = -\frac{mU^2}{\pi\hbar^2} = \frac{2}{\pi}E_0 = 0,637 \dots E_0$$

Fast jede Versuchsfunktion gibt also die richtige Größenordnung; wir erhalten aber bessere Ergebnisse, falls wir wenigstens einige Aspekte der exakten Lösung, z.B. den Knick bei  $x = 0$ , schon richtig in die Versuchsfunktion einbauen.

Das Erraten von geeigneten Versuchswellenfunktionen ist eine Kunst, wofür sich kaum Vorschriften formulieren lassen. Das Ergebnis ist aber sehr wohl zu bewerten: Definitionsgemäß hat derjenige die beste Versuchsfunktion, der den niedrigsten Wert für  $E_{var}$  erreicht hat. Grundzustandswellenfunktionen können durch Variationsrechnung sehr viel weniger genau bestimmt werden; weil  $E_{var} - E_0$  quadratisch von  $\psi_{var} - \psi_0$  abhängt, kann auch eine relativ schlechte Versuchswellenfunktion zu einem relativ guten Wert der Grundzustandsenergie führen.

## 11 Zeitabhängige Störungstheorie

### 11.1 Übergangswahrscheinlichkeiten; das Wechselwirkungsbild

In diesem Kapitel betrachten wir Lösungen der zeitabhängigen Schrödingergleichung für eine zeitabhängige Hamiltonfunktion vom Typ

$$H(t) = H_0 + \varepsilon W(t)$$

Zur Zeit  $t = 0$  sei das System in einem Eigenzustand  $|\psi_{n0}\rangle$  von  $H_0$  und wir fragen, mit welcher Wahrscheinlichkeit das System zur Zeit  $t = t_1$  in dem Zustand  $|\psi_{m0}\rangle$  detektiert werden kann. Einer Fragestellung dieses Typs sind wir schon im Abschnitt 3.4 begegnet. Die hier vorzuführende Theorie ist denn auch eine direkte Verallgemeinerung der dort durchgeführten Rechnung.

Eine formale Lösung der Schrödingergleichung wird gegeben durch

$$|\psi(t)\rangle = U(t) |\psi(0)\rangle \quad \text{mit} \quad \frac{d}{dt} U(t) = -\frac{i}{\hbar} (H_0 + \varepsilon W) U(t)$$

Die gesuchte Wahrscheinlichkeit wird deshalb gegeben durch

$$w_{mn}(t) = |\langle \psi_{m0} | U(t) | \psi_{n0} \rangle|^2$$

und wird **Übergangswahrscheinlichkeit** genannt. Wir werden  $U(t)$  mittels eines iterativen Verfahrens, der sog. Diracschen Störungstheorie, berechnen. Ehe wir dieses Verfahren diskutieren, führen wir noch eine Transformation der Grundgleichungen durch; wir setzen an

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \hat{U}(t)$$

Durch Einsetzen prüft man leicht nach, daß gilt:

$$\frac{d}{dt} \hat{U}(t) = -\frac{i}{\hbar} \varepsilon \hat{W}(t) \hat{U}(t) \quad \text{mit} \quad \hat{W}(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} W(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \quad (*)$$

Die oben durchgeführte Transformation heißt Transformation ins **Wechselwirkungsbild**. Letzteres ist eine Art Kompromiß zwischen dem Schrödinger- und dem Heisenberg-Bild. Für Operatoren im Wechselwirkungsbild erhält man aus (\*) die Bewegungsgleichung:

$$\frac{d}{dt} \hat{W}(t) = \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}(t) + \frac{i}{\hbar} [H_0, \hat{W}(t)]$$

wobei  $\frac{\partial}{\partial t}$  eine Differentiation nach der explizit vorkommenden Variablen darstellt, z.B.:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\hat{X} \cos \omega t] = -\omega \hat{X} \sin \omega t$$

Wir stellen noch einmal die Grundformel der drei Bilder nebeneinander:

$$\begin{aligned} \text{S.-B.:} \quad & \frac{d}{dt} W(t) = \frac{\partial}{\partial t} W(t) & \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle &= -\frac{i}{\hbar} H |\psi\rangle \\ \text{H.-B.:} \quad & \frac{d}{dt} \tilde{W}(t) = \frac{\partial}{\partial t} \tilde{W}(t) + \frac{i}{\hbar} [H, \tilde{W}(t)] & \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\psi}\rangle &= 0 \\ \text{WW.-B.:} \quad & \frac{d}{dt} \hat{W}(t) = \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}(t) + \frac{i}{\hbar} [H_0, \hat{W}(t)] & \frac{\partial}{\partial t} |\hat{\psi}\rangle &= -\frac{i}{\hbar} \varepsilon \hat{W}(t) |\hat{\psi}\rangle \end{aligned}$$

Wichtig ist, daß die Zeitentwicklung eines Matrixelements  $\langle \psi_1 | A(t) | \psi_2 \rangle$  in den drei Bildern identisch ist!

Nach diesem Exkurs kehren wir zurück zur Bewegungsgleichung für den Evolutionsoperator  $\hat{U}(t)$ . Wir setzen an

$$\hat{U}(t) = \hat{U}_0(t) + \varepsilon \hat{U}_1(t) + \varepsilon^2 \hat{U}_2(t) + \dots$$

und lösen die Bewegungsgleichung  $\frac{d}{dt} \hat{U}(t) = -\frac{i}{\hbar} \varepsilon \hat{W}(t) \hat{U}(t)$  iterativ mit der Anfangsbedingung  $\hat{U}(0) = I$ :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{U}_0(t) &= 0 \quad \implies \quad \hat{U}_0(t) = I \\ \frac{d}{dt} \hat{U}_1(t) &= -\frac{i}{\hbar} \hat{W}(t) \hat{U}_0(t) = -\frac{i}{\hbar} \hat{W}(t) \end{aligned}$$

Die rechte Seite ist ein von  $\hat{U}_1(t)$  unabhängiger Operator, und die Gleichung kann durch Quadratur gelöst werden:

$$\hat{U}_1(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{W}(t') dt'$$

Die nächste Ordnung liefert

$$\frac{d}{dt} \hat{U}_2(t) = -\frac{i}{\hbar} \hat{W}(t) \hat{U}_1(t) \quad \implies \quad \hat{U}_2(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \hat{W}(t') \hat{W}(t'')$$

und auch die höheren Ordnungen sind leicht hinzuschreiben.

Wir werden uns aber weiter nur mit der ersten Näherung befassen, und berechnen die in

$w_{mn}(t)$  enthaltene Übergangsamplitude

$$\begin{aligned} c_{mn} &\equiv \langle \psi_{m0} | \varepsilon U_1(t) | \psi_{n0} \rangle = \varepsilon \langle \psi_{m0} | e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \hat{U}_1(t) | \psi_{n0} \rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{m0} t} \varepsilon \int_0^t \langle \psi_{m0} | e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t'} W(t') e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t'} | \psi_{n0} \rangle dt' \\ &= -\frac{i}{\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{m0} t} \varepsilon \int_0^t e^{\frac{i}{\hbar} (E_{m0} - E_{n0}) t'} W_{mn}(t') dt' \end{aligned}$$

Wir schreiben zunächst  $W(t')$  als Fourierintegral:

$$W(t') = \frac{1}{2\pi} \int W(\omega) e^{-i\omega t'} d\omega$$

und erhalten:

$$c_{mn} = -\frac{i\varepsilon}{2\pi\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{m0} t} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^t d\omega dt' W_{mn}(\omega) e^{i(\omega_{mn} - \omega)t'}$$

wobei wir die Übergangsfrequenz  $\omega_{mn} = \frac{1}{\hbar} (E_{m0} - E_{n0})$  eingeführt haben.

Ausführung der  $t'$ -Integration liefert

$$c_{mn} = -\frac{i\varepsilon}{2\pi\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{m0} t} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega W_{mn}(\omega) \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{mn} - \omega)} \quad (*)$$

Im Grenzfall großer Zeiten kann diese Formel mittels

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin \omega t}{\omega} = \delta(\omega)$$

noch weiter vereinfacht werden:

$$c_{mn} = -\frac{i\varepsilon}{\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{m0} t} W_{mn}(\omega_{mn}) \implies w_{mn} = \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} |W_{mn}(\omega_{mn})|^2$$

Dabei sind wir davon ausgegangen, daß  $W_{mn}(\omega)$  existiert, was i.a. nur der Fall ist, wenn  $W(t)$  nur endlich lang wirksam ist.

## 11.2 Monochromatische Störung; die goldene Regel

Das obige Verfahren ist nicht ohne weiteres durchführbar, falls gilt  $W(t) = W e^{-i\omega_0 t}$ , also  $W(\omega) = 2\pi W \delta(\omega - \omega_0)$ . In diesem Fall erhalten wir aber trotzdem eine handliche Formel, falls der Endzustand im kontinuierlichen Spektrum liegt, was z.B. beim Photoeffekt der Fall ist. Wir können

die Übergangsamplitude genau so wie im vorigen Abschnitt berechnen, falls der Endzustand ein uneigentlicher Zustand  $|\xi\rangle$  im kontinuierlichen Spektrum ist; mit  $W(\omega) = 2\pi W \delta(\omega - \omega_0)$

$$c_{\xi n}(t) = -\frac{i\varepsilon}{\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} E(\xi)t} W_{\xi n} \frac{e^{i(\omega_{\xi n} - \omega_0)t} - 1}{i(\omega_{\xi n} - \omega_0)} - \frac{2i\varepsilon}{\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} E(\xi)t} W_{\xi n} e^{\frac{i}{2}(\omega_{\xi n} - \omega_0)t} \frac{\sin \frac{1}{2}(\omega_{\xi n} - \omega_0)t}{(\omega_{\xi n} - \omega_0)}$$

Dies liefert für die Übergangswahrscheinlichkeit:

$$w_{\xi n}(t) = \frac{4\varepsilon^2}{\hbar^2} |W_{\xi n}|^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{\xi n} - \omega_0)t}{(\omega_{\xi n} - \omega_0)^2}$$

Mit wachsendem  $t$  erhält die Funktion  $[\sin^2 \frac{1}{2}\Delta\omega t]/\Delta\omega^2$  ein immer schärferes Maximum bei  $\Delta\omega = 0$  mit Höhe  $\frac{1}{4}t^2$  und Breite  $\sim t^{-1}$ . Die Fläche unter der Kurve wächst also linear mit  $t$  an und es erscheint vernünftig, die **Rate** (Wsch. pro Zeit)  $R_{\xi n} = \frac{d}{dt} w_{\xi n}$  zu betrachten:

$$R_{\xi n} = \frac{4\varepsilon^2}{\hbar^2} |W_{\xi n}|^2 \frac{\sin \frac{1}{2}(\omega_{\xi n} - \omega_0)t \cdot \cos \frac{1}{2}(\omega_{\xi n} - \omega_0)t}{(\omega_{\xi n} - \omega_0)}$$

oder, mit  $2 \sin \frac{1}{2}x \cos \frac{1}{2}x = \sin x$

$$R_{\xi n} = \frac{2\varepsilon^2}{\hbar^2} |W_{\xi n}|^2 \frac{\sin(\omega_{\xi n} - \omega_0)t}{(\omega_{\xi n} - \omega_0)}$$

Für  $t \rightarrow \infty$  erscheint hier wieder die  $\delta$ -Funktion:

$$R_{\xi n} = \frac{2\pi\varepsilon^2}{\hbar^2} |W_{\xi n}|^2 \delta(\omega_{\xi n} - \omega_0)$$

oder, nach Substitution von  $\omega_{\xi n} = \frac{1}{\hbar} [E(\xi) - E_{n0}]$

$$R_{\xi n} = \frac{2\pi\varepsilon^2}{\hbar} |W_{\xi n}|^2 \delta(E(\xi) - E_{n0} - \hbar\omega_0)$$

Jetzt erinnern wir uns, daß der Endzustand  $|\xi\rangle$  ein uneigentlicher Zustand ist. Man kann also experimentell nie feststellen, daß der Endzustand genau  $|\xi\rangle$  ist, nur daß die Observablen, die den Zustand  $|\xi\rangle$  festlegen, in irgendeinem Toleranzbereich um die für  $|\xi\rangle$  charakteristischen Werten liegen. Der obige Ausdruck muß also immer über dem Toleranzbereich integriert werden.

Beispiel: Sei  $|\xi\rangle$  charakterisiert durch den Impuls eines Teilchens (das entweichende Teilchen in einem Streuzustand). Es sei der Toleranzbereich  $d^3\vec{p} = p^2 dp d\Omega$ . Die Übergangsrate ist dann:

$$R_{\vec{p}n} d^3\vec{p} = \frac{2\pi\varepsilon^2}{\hbar} |W_{\vec{p}n}|^2 \delta(E(\vec{p}) - E_n - \hbar\omega) p^2 dp d\Omega$$



Wir können die  $p$ -Integration ausführen:

$$Rd^2\Omega = \frac{2\pi\varepsilon^2}{\hbar} |W_{\vec{p}n}|^2 \rho(E) d^2\Omega$$

mit  $\rho(E)$  definiert durch:  $p^2 dp = \rho(E) dE$ . Mit  $E = \frac{p^2}{2m}$  ergibt dies  $\rho(E) = p^2 \left[ \frac{dE}{dp} \right]^{-1} = mp = m\sqrt{2mE} \Rightarrow \rho(E) = m\sqrt{2mE}$ . Die Größe  $\rho(E)$  heißt auch **Zustandsdichte**. Ausgangspunkt ist immer die Spektralzerlegung des Operators  $H_0$ . Falls  $H_0$  diskrete Eigenzustände  $|n\rangle$  mit den Eigenwerten  $E_{n0}$  und uneigentliche "Eigenzustände"  $|\xi\rangle$  mit den Eigenwerten  $E(\xi)$  hat, so gilt:

$$H_0 = \sum_n E_{n0} |n\rangle \langle n| + \int d\xi E(\xi) |\xi\rangle \langle \xi|$$

wobei die  $|\xi\rangle$  so normiert sind, daß gilt:  $\langle \xi | \xi' \rangle = \delta(\xi - \xi')$ . Jetzt führen wir im  $\xi$ -Raum eine Koordinatentransformation durch, so daß  $E$  eine der neuen Koordinaten wird; die weiteren Koordinaten fassen wir zu einem Entartungsparameter  $\alpha$  zusammen;  $d\xi = \rho(E, \alpha) dE d\alpha$  [im obigen Beispiel:  $\alpha = \vec{p}$ ,  $\rho(E, \alpha) = m\sqrt{2mE}$ , unabhängig von  $\alpha$ ]. Der allgemeine Ausdruck für  $Rd\alpha$  wird dann

$$Rd\alpha = \frac{2\pi\varepsilon^2}{\hbar} |W_{E\alpha, n}|^2 \rho(E, \alpha) d\alpha$$

Diese Regel heißt **Fermis Goldene Regel**: Übergangsrate =  $\frac{2\pi}{\hbar} \times$  [Matrixelement der Störung] $^2 \times$  Zustandsdichte. Die Regel setzt voraus, daß das Matrixelement über dem Toleranzbereich für  $\xi$  nur schwach von  $E$  abhängt.

### 11.3 Anwendung: Ein Atom in einem klassischen Strahlungsfeld

Als Anwendung betrachten wir ein Atom in einem klassischen Strahlungsfeld. Das Strahlungsfeld sei beschrieben durch das Vektorpotential  $\vec{A}$  (in Coulombbeichung, d.h. mit  $\text{div } \vec{A} = 0$ ). Wie schon früher erwähnt (S. 51) erhält man den Hamiltonoperator in Anwesenheit des Strahlungsfeldes aus demjenigen ohne Strahlungsfeld mittels der Substitution

$$\vec{P} \quad \Longrightarrow \quad \vec{P} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{R}, t)$$

Wir erhalten so für den Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} \left[ \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{R}, t) \right]^2 + V(\vec{R}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{R}) - \frac{\hbar e}{2mci} \left[ \vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \right] + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 \end{aligned}$$

Wegen  $\operatorname{div} \vec{A} = 0$  können wir die beiden Terme in den eckigen Klammern zusammennehmen; weiters können wir für genügend schwache Felder den  $A^2$ -Term vernachlässigen und erhalten so

$$H \simeq H_0 - \frac{e}{mc} \vec{A}(\vec{R}, t) \cdot \vec{P}$$

mit  $H_0 = \frac{P^2}{2m} + V(\vec{R})$ . Wir haben also die Störung in die im ersten Abschnitt dieses Kapitels behandelte Form gebracht mit

$$\varepsilon W(t) = -\frac{e}{mc} \vec{A}(\vec{R}, t) \cdot \vec{P}$$

Wir werden jetzt annehmen,  $\vec{A}(\vec{R}, t)$  sei eine Superposition harmonischer ebener Wellen mit Fortpflanzungsrichtung  $\hat{n}$ :

$$\vec{A}(\vec{R}, t) = \frac{1}{2\pi} \int \vec{A}(\omega) e^{-i\omega(t - \hat{n} \cdot \vec{R}/c)} d\omega$$

Aus der Realität von  $\vec{A}(\vec{R}, t)$  folgt  $A^*(\omega) = A(-\omega)$ .

Betrachte jetzt ein Atom, das sich zur Zeit  $t = 0$  im Eigenzustand  $|n\rangle$  von  $H_0$  mit Energieeigenwert  $E_{n0}$  befindet. Mit Hilfe des allgemeinen Ausdrucks auf S. 124 finden wir für die Übergangsamplitude zum Zustand  $|m\rangle$  mit der Energie  $E_{m0}$ :

$$\begin{aligned} c_{mn} &= -\frac{i\varepsilon}{\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{m0} t} W_{mn}(\omega_{mn}) \\ &= -\frac{i\varepsilon}{mc\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{m0} t} \vec{A}(\omega_{mn}) \cdot \langle m | e^{i\omega_{mn} \hat{n} \cdot \vec{R}/c} \vec{P} | n \rangle \end{aligned}$$

und für die Übergangswahrscheinlichkeit

$$w_{mn} = \frac{e^2}{m^2 c^2 \hbar^2} \left| \vec{A}(\omega_{mn}) \right|^2 \cdot \left| \langle m | e^{i\omega_{mn} \hat{n} \cdot \vec{R}/c} \vec{P} | n \rangle \right|^2 \quad (*)$$

Aus der obigen Beziehung zwischen  $\vec{A}^*(\omega)$  und  $\vec{A}(-\omega)$  folgt sofort  $w_{mn} = w_{nm}$ : Die Übergänge  $n \rightarrow m$  und  $m \rightarrow n$  sind gleich wahrscheinlich.

Wir betrachten jetzt das Matrixelement in (\*) etwas näher. Falls der betrachtete Übergang mit einer Frequenz im sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums korrespondiert, so ist die Wellenlänge  $[\omega_{mn}/c]^{-1}$  groß gegenüber der räumlichen Ausdehnung der Wellenfunktionen  $\langle \vec{r} | m \rangle$  und  $\langle n | \vec{r} \rangle$ . Wir können dann die Exponentialfunktion ersetzen durch den niedrigsten Term in ihrer Taylorreihe, der einen nichtverschwindenden Beitrag liefert. Der erste Term in der Entwicklung

ist  $\langle m | \vec{P} | n \rangle$ . Wegen  $\frac{\vec{P}}{m} = \frac{i}{\hbar} [H_0, \vec{R}]$  können wir auch schreiben

$$\langle m | \vec{P} | n \rangle = \frac{im}{\hbar} \langle m | [H_0, \vec{R}] | n \rangle = im \frac{E_{m0} - E_{n0}}{\hbar} \langle m | \vec{R} | n \rangle$$

oder

$$\langle m | \vec{P} | n \rangle = im\omega_{mn} \langle m | \vec{R} | n \rangle$$

In niedrigster Ordnung erhalten wir also nur dann einen Übergang, falls  $\vec{R}$ , oder auch der Operator für das elektrische Dipolmoment  $\vec{d} = -e\vec{R}$ , ein nichtverschwindendes Matrixelement zwischen den Zuständen  $|m\rangle$  und  $|n\rangle$  hat. Ein solcher Übergang wird als **elektrischer Dipolübergang** bezeichnet und heißt auch **dipolerlaubt**. Aus unserer Diskussion des Starkeffekts wissen wir, daß  $\vec{d}$  nur dann ein nichtverschwindendes Matrixelement hat, falls für die Gesamtdrehimpulse  $l_m$  und  $l_n$  der Zustände  $|m\rangle$  und  $|n\rangle$  gilt:

$$|l_m - l_n| = 1$$

Weiter gelten noch, abhängig von der Polarisation des Feldes  $\vec{A}$ , Auswahlregeln für die  $z$ -Komponente des Drehimpulses:

$$\vec{A}(\omega_{mn}) = A(\omega_{mn}) \hat{z} \quad : \quad m_m - m_n = 0$$

$$\vec{A}(\omega_{mn}) = A(\omega_{mn}) (\hat{x} + i\hat{y}) \quad : \quad m_m - m_n = 1$$

$$\vec{A}(\omega_{mn}) = A(\omega_{mn}) (\hat{x} - i\hat{y}) \quad : \quad m_m - m_n = -1$$

Diese zusätzlichen Auswahlregeln kommen insbesondere dann zum Tragen, falls sich das Atom in einem zusätzlichen statischen Magnetfeld befindet. Die Absorptionslinie bei  $\omega_{mn}$  wird dann aufgespalten in verschiedene Zeemankomponenten, und mit Hilfe der oben hergeleiteten Ausdrücke kann man Lage und Intensität der Komponenten in Abhängigkeit der Polarisation des ausfallenden Lichtes (dessen Schwächung gemessen wird) bestimmen.

Falls für ein Paar Zustände  $|m\rangle$  und  $|n\rangle$  das Matrixelement  $\langle m | \vec{R} | n \rangle$  verschwindet, so heißt der Übergang **verboten**. Der Übergang kann trotzdem stattfinden, aber man braucht dann im Matrixelement höhere Terme aus der Taylorentwicklung der Exponentialfunktion. Der nächste Term in dieser Taylorentwicklung ergibt das Matrixelement

$$\frac{1}{c} \langle m | i\omega_{mn} \vec{R} \cdot \hat{n} \vec{P} | n \rangle = -m \frac{\omega_{mn}^2}{2c} \langle m | \vec{R} \cdot \hat{n} \vec{R} | n \rangle$$

welches mit dem elektrischen Quadrupolmoment zusammenhängt. Die Auswahlregeln sind hier  $|l_m - l_n| = 2$  oder  $0$ , wie man leicht nachprüft. Der assoziierte Übergang heißt Quadrupolübergang. Wegen der Transversalität des Strahlungsfeldes gilt  $\hat{n} \cdot \vec{A} = 0$ , so daß nur nichtdiagonale Elemente des Quadrupoltensors  $\vec{R} \circ \vec{R}$  zum Tragen kommen. Insbesondere bedeutet dies, daß keine Übergänge auftreten für  $l_m = l_n = 0$ : mit  $\hat{n}$  in der  $z$ -Richtung enthält das Matrixelement Winkelbeiträge von Typ  $\iint \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi} \sin \theta d\theta d\phi$ , die alle verschwinden. Auch in höheren Ordnungen werden  $s$ - $s$ -Übergänge vermittelt: Sämtliche Integrale vom Typ  $\iint f(\cos \theta) \sin^2 \theta e^{\pm i\phi} d\theta d\phi$  verschwinden wegen der  $\phi$ -Integration;  $s$ - $s$ -Übergänge sind absolut verboten in erster Ordnung Störungstheorie. Sie treten in höherer Ordnung oder mittels des hier vernachlässigten  $A^2$ -Terms auf. Dabei sind dann aber i.a. mehrere Frequenzen des Strahlungsfeldes im Spiel und der Übergang führt nicht zu einer scharfen Absorptionslinie.

Zum Abschluß dieses Abschnittes betrachten wir noch kurz den Fall eines fast-monochromatischen Feldes. In Abwesenheit zufälliger Entartung wird nie mehr als ein einziges Niveau aus einem vorgegebenen Ausgangszustand heraus angeregt. Man nehme jetzt weiter an, der entsprechende Übergang sei dipolerlaubt und einer der beteiligten Zustände sei ein  $s$ -Zustand; der zweite Zustand ist dann notwendigerweise ein  $p$ -Zustand. Falls das Strahlungsfeld weiter noch vollständig polarisiert ist, so wird von den drei entarteten  $p$ -Zuständen immer nur ein bestimmter Zustand, oder eine bestimmte Linearkombination, mit dem  $s$ -Zustand gekoppelt. (Beispiel: bei linearer Polarisation in  $z$ -Richtung der  $m = 0$ -Zustand). Unter den oben angegebenen Umständen verhält sich ein Atom im Lichtfeld also in guter Näherung wie ein Zwei-Niveau-System. Bis auf eine Konstante lautet die effektive Hamiltonfunktion (mit  $|m\rangle = |\alpha\rangle$  und  $|n\rangle = |\beta\rangle$ )

$$H_{eff} = \frac{1}{2} \hbar \omega_{mn} \sigma_z - \frac{i \omega_{mn}}{c} d_{mn} A(0, t) \sigma_x$$

Wegen  $\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t}$  und  $A(\vec{r}, t) = e^{-i\omega_{mn}t} A(\vec{r}, 0)$  führt dies zu

$$H_{eff} = \frac{1}{2} \hbar \omega_{mn} \sigma_z - d_{mn} E(0, t) \sigma_x$$

einer Form, der wir schon auf S. 42 begegnet sind (dort mit der Notation  $p$  für das relevante Dipolmatrixelement).

## 11.4 Die semiklassische Theorie des photoelektrischen Effekts

Wir betrachten jetzt wieder ein Atom in einem klassischen Strahlungsfeld, aber mit einer Frequenz  $\omega > |E_0|$ , sodaß Übergänge in Zustände im kontinuierlichen Teil des Spektrums erzeugt werden. Weiters setzen wir für das Strahlungsfeld eine monochromatische, ebene, linear polarisierte Welle an:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{c}{\omega} E_0 \hat{x} \cos \left[ \omega \left( t - \frac{z}{c} \right) \right]$$

Für das atomare System wählen wir ein Wasserstoffatom, das sich zur Zeit  $t = 0$  im Grundzustand befindet. Der Endzustand ist ein Zustand im Kontinuum. Eigentlich müßten wir dazu einen der im Kapitel 9 erwähnten Streuzustände wählen. Zur Vereinfachung der Rechnung werden wir diese aber durch eine ebene Welle ersetzen. Wie wir in unseren Betrachtungen über die Bornsche Näherung sahen, ist dies eine akzeptable Näherung für nicht zu niedrige Energien im Endzustand. Wir werden weiter noch die Dipolnäherung verwenden. Der resonante Anteil von  $\varepsilon W(t)$  ist dann gegeben durch

$$\varepsilon W(t) = -\frac{e}{mc} \frac{c}{\omega} \frac{1}{2} E_0 \hat{x} e^{-i\omega(t-\frac{z}{c})} \cdot \vec{p} \simeq -\frac{e}{2m\omega} E_0 e^{-i\omega t} P_x$$

wobei wir die Dipolnäherung ausgenützt haben. Das Matrixelement für einen Übergang in den Zustand  $|\vec{p}\rangle$  lautet

$$-\frac{e}{2m\omega} E_0 p_x \langle \vec{p} | 0 \rangle = -\frac{e p_x E_0}{2m\omega} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \frac{2}{\sqrt{4\pi a^{\frac{3}{2}}}} \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-r/a} d^3\vec{r}$$

der Betrag von  $\vec{p}$  hängt mit  $\omega$  zusammen über  $\frac{p^2}{2m} = \hbar\omega - |E_0|$ ; weiters ist  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ .

Das Integral kann in Polarkoordinaten ausgewertet werden:

$$\iiint e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-r/a} r^2 dr d\mu d\phi = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty \sin kr \cdot e^{-r/a} dr = \frac{4\pi}{k} \frac{2ka^3}{(1+k^2a^2)^2} \quad (*)$$

was für das Matrixelement schließlich zu

$$\frac{\sqrt{2}ep_x}{\pi m\omega} \left(\frac{a}{\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{(1+k^2a^2)^2} E_0 = \frac{\sqrt{2}e\hbar k_x}{\pi m\omega} \left(\frac{a}{\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{(1+k^2a^2)^2} E_0$$

führt. Weil die Annäherung des Endzustandes durch eine ebene Welle ohnehin nur gerechtfertigt ist für  $ka \gg 1$ , können wir das Ergebnis noch weiter vereinfachen zu

$$\text{Matrixelement} = \frac{ek_x E_0}{\pi m\omega k^4} \left(\frac{2}{\hbar a^5}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{eE_0}{\pi m\omega k^3} \sin\theta \cos\phi \left(\frac{2}{\hbar a^5}\right)^{\frac{1}{2}}$$

mit den  $\hat{k}$ -Winkelkoordinaten  $\theta$  und  $\phi$ .

Dieses Ergebnis setzen wir jetzt in Fermis Goldene Regel ein: Gesucht wird die Rate, mit der Übergänge stattfinden, wobei das entweichende Elektron in einem Raumwinkel  $d^2\Omega$  emittiert wird. Die entsprechende Zustandsdichte ist, wie auf S. 126 berechnet:

$$\rho(E) d^2\Omega = mp d^2\Omega = m\hbar k d^2\Omega$$

Das endgültige Ergebnis wird also:

$$d^2R = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot |\text{Matrixelement}|^2 \cdot \rho(E) d^2\Omega$$

oder

$$\begin{aligned} d^2R &= \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \left| \frac{eE_0}{\pi m \omega k^3} \sin\theta \cos\phi \left( \frac{2}{\hbar a^5} \right)^{\frac{1}{2}} \right|^2 \cdot m\hbar k d^2\Omega \\ &= \frac{4e^2 E_0^2 \sin^2\theta \cos^2\phi}{\hbar \pi m \omega^2 k^5 a^5} d^2\Omega \end{aligned}$$

Es ist üblich, diese Rate auf die einfallende Energiestromdichte zu normieren. Für diese Größe wissen wir aus der Elektrodynamik

$$S = \frac{c}{8\pi} E_0^2$$

Wir erhalten also für die normierte Rate (pro Energiestromdichte)

$$d^2R_S = \frac{32e^2}{\hbar m c \omega^2 k^5 a^5} \sin^2\theta \cos^2\phi d^2\Omega$$

Wir betonen nochmals, daß  $\omega$  und  $k$  keine unabhängigen Variablen sind, sondern über  $\hbar^2 k^2 / 2m = \hbar\omega - |E_0|$  miteinander verknüpft sind. Für großes  $\omega$  nimmt die Rate also sehr rasch mit  $\omega$  ab, nämlich wie  $\omega^{-9/2}$ . Dieses Ergebnis ist nicht spezifisch für das Wasserstoffatom; das zu (\*) korrespondierende Integral weist, zumindest für  $s$ -Zustände, eine ähnliche Skalierung mit  $k$  für  $k \rightarrow \infty$  auf. Auch die Winkelverteilung der Photoelektronen (mit dem  $\cos^2$  des Winkels zwischen Feldrichtung und Impuls des Photoelektrons) wird immer gefunden, falls das Elektron aus einem  $s$ -Zustand herausgeworfen wird, wie aus der Herleitung leicht nachzuprüfen ist.

In der obigen Rechnung wird das Strahlungsfeld als klassische Größe betrachtet. Falls wir das Strahlungsfeld als Photonenstrom auffassen (siehe Kap. 13), so kann man aus  $R_S$  den Streuquerschnitt für Absorption eines Photons unter gleichzeitiger Emission eines Photoelektrons herleiten:

$d^2\sigma = d^2R_S \cdot \hbar\omega$ . Der so erhaltene Ausdruck folgt auch aus einer voll-quantenmechanischen Behandlung des Strahlungsfeldes.

## 12 Mehrteilchensysteme

### 12.1 Der Zustandsraum für ein Mehrteilchensystem

Schon in Kapitel 7 sind wir Systemen mit zwei Teilchen begegnet. Wir werden in diesem Abschnitt die dort eingeführte Behandlung etwas systematischer wiederholen. Grundlegend ist wieder der Begriff eines quantenmechanischen Zustandes. Ein Zustand korrespondiert mit einer Präparationsweise des Systems, oder, etwas abstrakter, mit der Spezifizierung der Werte eines maximalen Satzes miteinander vertauschenden Operatoren. (Maximal heißt hier, daß es keinen weiteren Operator gibt, der mit sämtlichen Operatoren des Satzes kommutiert, natürlich mit Ausnahme des Einheitsoperators). Ein Beispiel für einen solchen Satz für das System von zwei Spin- $\frac{1}{2}$  Teilchen ohne weiteren inneren Freiheitsgraden ist:

Die Operatoren  $\vec{R}_1$  und  $\vec{R}_2$  für die Teilchen 1 und 2

Die  $z$ -Komponenten der Spins,  $S_{1z}$  und  $S_{2z}$

Einen solchen Basiszustand werden wir mit  $|\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2\rangle$  angeben; dabei nimmt  $s_1$  bzw.  $s_2$  die Werte  $\pm 1$  an für den Zustand in dem  $S_{1z} = \frac{1}{2}\hbar s_1$ , bzw.  $S_{2z} = \frac{1}{2}\hbar s_2$ . Der allgemeine Zustand ist eine Linearkombination dieser (uneigentlichen) Basiszustände:

$$|\psi\rangle = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \psi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) |\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2\rangle$$

Dabei soll  $\psi$  der Normierungsbedingung

$$\sum_{s_1} \sum_{s_2} \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 |\psi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2)|^2 = 1$$

genügen. Das Betragsquadrat von  $\psi$  hat die inzwischen vertraute Wahrscheinlichkeitsinterpretation:

$|\psi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2)|^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$  ist gleich der Wahrscheinlichkeit  
das Teilchen 1 im Volumen  $d^3\vec{r}_1$  um  $\vec{r}_1$  mit Spin  $\frac{1}{2}\hbar s_1$  und zugleich  
das Teilchen 2 im Volumen  $d^3\vec{r}_2$  um  $\vec{r}_2$  mit Spin  $\frac{1}{2}\hbar s_2$  anzutreffen.

Statt der Operatoren  $\vec{R}_1, \vec{R}_2, S_{1z}$  und  $S_{2z}$  könnte man natürlich einen beliebigen anderen maximalen Satz zu verwenden. In der Atomphysik bietet es sich an, statt  $\vec{R}_1$  die Operatoren  $H_1, L_1^2$



und  $L_{1z}$  zu wählen, wobei  $H_1$  der Hamiltonoperator für ein Teilchen im Potentialfeld des Kerns ist. Der Index 1 erinnert daran, daß in  $H, L^2$  und  $L_z$  die Operatoren  $\vec{R}$  und  $\vec{P}$  durch  $\vec{R}_1$  und  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_1}$  zu ersetzen sind. Die so erhaltenen Basiszustände sind

$$|n_1 l_1 m_1 s_1; n_2 l_2 m_2 s_2\rangle = \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_2 \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) |\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2\rangle$$

Zustände von diesem Typ heißen **Produktzustände**. Die Wellenfunktionen faktorisieren; es gibt Einteilchenfunktionen  $\psi_1$  und  $\psi_2$ , so daß

$$\psi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) = \psi(\vec{r}_1, s_1) \psi(\vec{r}_2, s_2)$$

und die oben spezifizierte Wahrscheinlichkeit läßt sich ausdrücken als Produkt von Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen Teilchen: in einem Produktzustand sind die Positionen und Spins der einzelnen Teilchen völlig unkorreliert. Hieraus alleine geht schon hervor, daß die Produktzustände zwar mathematisch bequem sind, aber daß kaum zu erwarten ist, daß sie physikalisch z.B. als Grundzustände eines Systems aus wechselwirkenden Teilchen realisiert sind. So werden in einem System zweier negativ geladener Teilchen die Teilchen "versuchen sich aus dem Wege zu gehen". Dies läßt sich nur erreichen, falls die Wellenfunktion eine Linearkombination von Produktzuständen ist, also vom Typ

$$\psi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) = \sum_{j,k} c_{jk} \psi_j(\vec{r}_1, s_1) \psi_k(\vec{r}_2, s_2)$$

Das oben angegebene Verfahren für ein 2-Teilchen-System läßt sich mühelos auf ein System aus  $N$  Teilchen verallgemeinern; der allgemeine Zustand ist dann, in der  $\{\vec{R}_i, S_{zi}\}$ -Darstellung

$$|\psi_N\rangle = \sum_{s_1 \dots s_N} \int d^3 \vec{r}_1 \dots \int d^3 \vec{r}_N \psi(\vec{r}_1, s_1; \dots; \vec{r}_N, s_N) |\vec{r}_1, s_1; \dots; \vec{r}_N, s_N\rangle$$

mit völlig analoger Wahrscheinlichkeitsinterpretation und Normierungsvorschrift. Auch hier kann man auf andere Darstellungen übergehen, z.B. auf die Impulsdarstellung

$$\tilde{\psi}(\vec{p}_1, s_1; \dots; \vec{p}_N, s_N) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N/2}} \int d^3 \vec{r}_1 \dots \int d^3 \vec{r}_N e^{-\frac{i}{\hbar}(\vec{p}_1 \cdot \vec{r}_1 + \dots + \vec{p}_N \cdot \vec{r}_N)} \psi(\vec{r}_1, s_1; \dots; \vec{r}_N, s_N)$$

oder eine Darstellung mit den stationären Zuständen eines geschickt gewählten Einteilchensystems.

## 12.2 Vertauschungssymmetrie

Eine besondere Stellung nehmen Mehrteilchensysteme aus identischen Teilchen ein, z.B. ein System aus zwei Elektronen. Für ein solches System ist es nicht sinnvoll danach zu fragen, wo sich "das Teilchen 1" befindet (Einstein: "Man kann ein Elektron nicht rot anstreichen"). Eine sinnvolle Frage ist:

Mit welcher Wahrscheinlichkeit ist von den  $N$  vorhandenen Teilchen eines im Bereich  $d^3\vec{r}$  um  $\vec{r}$  anzutreffen.

Bei vorgegebenen  $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  (Spinfreiheitsgrade unterdrückt) ist die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$W(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}_1 \dots \int d^3\vec{r}_N |\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 \sum_{\nu=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_\nu)$$

also der Erwartungswert des symmetrischen Operators  $\sum_{\nu} \delta(\vec{r} - \vec{r}_\nu)$ . Allgemein sind nur symmetrische Observablen physikalisch sinnvolle Observablen. Etwas mathematischer ausgedrückt: eine sinnvolle Observable soll mit dem Vertauschungoperator für jedes Paar von Teilchen kommutieren. Diesen Vertauschungoperator definieren wir am Beispiel zweier Teilchen: Der Vertauschungoperator  $P_{12}$  ist definiert durch

$$P_{12} |\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2\rangle = |\vec{r}_2, s_2; \vec{r}_1, s_1\rangle$$

Er vertauscht also die Koordinaten und Spins der beiden Teilchen. Die Verallgemeinerung ist offensichtlich:

$$P_{ik} |\vec{r}_1, s_1; \dots; \vec{r}_i, s_i; \dots; \vec{r}_k, s_k; \dots; \vec{r}_N, s_N\rangle = |\vec{r}_1, s_1; \dots; \vec{r}_k, s_k; \dots; \vec{r}_i, s_i; \dots; \vec{r}_N, s_N\rangle$$

Auch die Wirkung von  $P_{12}$  auf die Wellenfunktion eines Produktzustandes ist leicht errechenbar:

$$P_{12} \psi_j(\vec{r}_1, s_1) \psi_k(\vec{r}_2, s_2) = \psi_j(\vec{r}_2, s_2) \psi_k(\vec{r}_1, s_1)$$

Jetzt nützen wir aus, daß jedes Meßinstrument auch als Präparationsinstrument verwendet werden kann und umgekehrt: Ein System aus mehreren identischen Teilchen läßt sich nur als Eigenzustand

eines Satzes von vertauschungssymmetrischen Operatoren präparieren. Auch jeder vernünftige Hamiltonoperator muß mit sämtlichen  $P_{ij}$  vertauschen.

Fazit : Falls ein Mehrteilchensystem irgendwann in einem Eigenzustand des Vertauschungsoperators  $P_{ij}$  war, so kommt es aus dem entsprechenden Unterraum des Hilbertraums niemals mehr heraus.

Wegen  $P_{ij}^2 = I$  sind die möglichen Eigenwerte von gleich  $\pm 1$ . Zustände mit  $P_{ij}|\psi\rangle = |\psi\rangle$  heißen **symmetrisch**, solche mit  $P_{ij}|\psi\rangle = -|\psi\rangle$  **antisymmetrisch** unter Vertauschung von  $i$  und  $j$ .

Um zu entscheiden, welche dieser Möglichkeiten in der Natur realisiert ist, brauchen wir eine Theorie, in der man auch die Entstehung (und Vernichtung) von Teilchen beschreiben kann. Dies ist in der bisher beschriebenen Quantenmechanik nicht der Fall, wohl aber in der (relativistischen) Quantenfeldtheorie. Dort läßt sich aus sehr allgemeinen Prinzipien herleiten, daß Erzeugungs- und Vernichtungsprozesse so ablaufen, daß gilt:

1. Mehrteilchensysteme aus Teilchen mit ganzzahligem Spin (Photonen, Pionen,  ${}^4He$ -Atome) kommen nur in symmetrischen Zuständen vor. Diese Art Teilchen heißt auch **Bosonen** oder Bose-Teilchen.
2. Mehrteilchensysteme aus Teilchen mit halbzahligem Spin (Elektronen, Protonen, Neutronen,  ${}^3He$ -Atome) kommen nur in antisymmetrischen Zuständen vor. Diese Teilchen heißen auch **Fermionen** oder Fermi-Teilchen.

Innerhalb der gewöhnlichen Quantenmechanik muß man dieses Ergebnis der Quantenfeldtheorie als zusätzliches Postulat einführen, ein Postulat, dessen Folgerungen experimentell bestätigt worden sind. (Das Postulat ist auch historisch viel älter als der feldtheoretische Beweis.)

Auf Grund des eben erwähnten Postulats sind für ein System aus identischen Teilchen die Produktzustände keine akzeptablen Basiszustände mehr. Statt dessen hat man:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_j(\vec{r}_1, s_1) \psi_k(\vec{r}_2, s_2) + \psi_j(\vec{r}_2, s_2) \psi_k(\vec{r}_1, s_1)] & \text{ Bosonenzustand} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_j(\vec{r}_1, s_1) \psi_k(\vec{r}_2, s_2) - \psi_j(\vec{r}_2, s_2) \psi_k(\vec{r}_1, s_1)] & \text{ Fermionenzustand} \end{aligned}$$

Für Mehrteilchensysteme kann der entsprechende Fermionenzustand in der Form einer Determinante geschrieben werden

$$\psi_{j_1}, \dots, \psi_{j_N} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{j_1}(\vec{r}_1, s_1) & \psi_{j_1}(\vec{r}_2, s_2) & \cdots & \psi_{j_1}(\vec{r}_N, s_N) \\ \psi_{j_2}(\vec{r}_1, s_1) & \psi_{j_2}(\vec{r}_2, s_2) & \cdots & \psi_{j_2}(\vec{r}_N, s_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{j_N}(\vec{r}_1, s_1) & \psi_{j_N}(\vec{r}_2, s_2) & \cdots & \psi_{j_N}(\vec{r}_N, s_N) \end{vmatrix}$$

eine solche Determinante heißt auch **Slater-Determinante**.

Sowohl der Zweiteilchenzustand als auch die Slater-Determinante verschwindet identisch, falls zwei der verwendeten Einteilchenfunktionen  $\psi_j(\vec{r}, s)$  gleich sind. Für ein Fermionensystem gibt es also keine physikalisch akzeptablen Zustände, in denen sich zwei Teilchen im selben Einteilchenzustand befinden. Diese Regel ist unter dem Namen **Pauli-Verbot** oder **Pauli-Prinzip** bekannt und ist z.B. wichtig in der Theorie des Atombaus.

Eine weitere Konsequenz ist, daß  $\psi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2)$  eine Nullstelle haben muß für  $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$  und  $s_1 = s_2$ : zwei Fermionen mit gleichem Spin können nicht an der selben Stelle sein. Das Pauli-Prinzip bewirkt eine rein kinematische Abstoßung zwischen Fermionen mit parallelem Spin.

### 12.3 Die Austauschwechselwirkung

Der Vertauschungsoperator  $P_{12}$  für zwei Fermionen kann geschrieben werden als Produkt von Vertauschungsoperatoren für Orts- und Spinkoordinaten:  $P_{12} = P_r P_s$  mit

$$P_r |\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2\rangle = |\vec{r}_2, s_1; \vec{r}_1, s_2\rangle$$

$$P_s |\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2\rangle = |\vec{r}_1, s_2; \vec{r}_2, s_1\rangle$$

Diese Aufspaltung ist hilfreich für Systeme, deren Hamiltonoperator nicht von den Spins abhängt, wie z.B.

$$H = H_1 + H_2 + V_{12} \left( \left| \vec{R}_1 - \vec{R}_2 \right| \right)$$

mit

$$H_1 = \frac{P_1^2}{2m} + V(R_1) \quad ; \quad H_2 = \frac{P_2^2}{2m} + V(R_2)$$

Dieser Hamiltonoperator vertauscht nicht nur mit  $P_{12}$ , sondern auch mit  $P_r$  und  $P_s$  separat. Die Eigenzustände von  $H$  sind also unter den gemeinsamen Eigenzuständen von  $P_r$  und  $P_s$  zu suchen. Die Eigenfunktionen von  $P_s$  kann man sofort hinschreiben:

$$P_s = +1 : |+; +\rangle, |-; -\rangle \text{ und } \frac{1}{\sqrt{2}} [|+; -\rangle + |-; +\rangle]$$

$$P_s = -1 : \frac{1}{\sqrt{2}} [|+; -\rangle - |-; +\rangle]$$

Man zeigt leicht, daß die Zustände mit  $P_s = +1$  gerade die Eigenzustände von  $S^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2$  zum Eigenwert  $2\hbar^2$  sind (Gesamtspin 1, oder **Triplettzustände**), während der Zustand mit  $P_s = -1$  Eigenzustand von  $S^2$  zum Eigenwert 0 ist (**Singulettzustand**). Wir finden also für  $P_s$  die explizite Darstellung:

$$P_s = \frac{1}{\hbar^2} S^2 - I \quad \text{oder} \quad P_s = \frac{1}{2} [I + \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2]$$

Kehren wir jetzt zurück zum Hauptproblem. Es gibt zwei Arten, um einen Zustand  $|\psi\rangle$  mit  $P_{12}|\psi\rangle = -|\psi\rangle$  zu konstruieren, der zugleich Eigenzustand von  $P_r$  und  $P_s$  ist:

$$P_s = -1, P_r = +1 : \text{ Singulettzustand } \times \text{ symm. Ortszustand}$$

$$P_s = +1, P_r = -1 : \text{ Triplettzustand } \times \text{ antisymm. Ortszustand}$$

Die Energieeigenzustände mit symmetrischen Eigenfunktionen werden i.a. Eigenwerte haben, die von denjenigen mit antisymmetrischen Eigenfunktionen verschieden sind. Abhängig von den weiteren Umständen kann es also für die zwei Elektronen "vorteilhaft" sein, ihre Spins entweder parallel oder antiparallel einzustellen: es gibt einen Beitrag zur Gesamtenergie des Systems, der sogar für spinunabhängige Hamiltonoperatoren von den relativen Spinrichtungen abhängt. Dieser Beitrag zur Gesamtenergie wird mit **Austauschwechselwirkung** bezeichnet. Die Austauschwechselwirkung ist der physikalische Grund für das Auftreten von Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus in den meisten Materialien. Obwohl sie allgemeiner definiert werden kann, werden wir sie an Hand einer störungstheoretischen Berechnung erläutern.

Wir betrachten dazu in  $H = H_1 + H_2 + V_{12} \left( \left| \vec{R}_1 - \vec{R}_2 \right| \right)$  den letzten Term als Störung. Wir nehmen an, das Eigenwertproblem für  $H_1$  und  $H_2$  (die ja bis auf Umbenennung der Koordinaten identisch sind) sei gelöst:

$$H_i \phi_j(\vec{r}_i) = E_j \phi_j(\vec{r}_i) \quad i = 1, 2$$

Einfachheitshalber nehmen wir an, es gibt keine Entartung. Die ungestörten Eigenfunktionen von  $H_1 + H_2$  haben jetzt die Form

$$\begin{aligned}\psi_{ij}^{(s)}(\vec{r}_1, s_2; \vec{r}_2, s_1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) + \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)] \chi_s(s_1, s_2) \\ \psi_{ij}^{(t,m)}(\vec{r}_1, s_2; \vec{r}_2, s_1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) - \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)] \chi_t^m(s_1, s_2)\end{aligned}\quad (*)$$

wobei  $\chi_s(s_1, s_2)$  der Singulett-Spinzustand ist und  $\chi_t^m$  ( $m = 0, \pm 1$ ) einer der drei Triplett-Spinzustände. Für  $i = j$  verschwindet  $\psi_{ii}^{(t)}$ . Insbesondere ist also der Grundzustand immer ein Singulettzustand. Die Störung führt hier lediglich zu einer Verschiebung des Energieeigenwertes. Für  $i \neq j$  wird die Entartung zwischen Singulett- und Triplettzuständen aufgehoben: Es gilt

$$\begin{aligned}\langle \psi_{ij}^{(s)} | V_{12} | \psi_{ij}^{(s)} \rangle &= U_{ij} + A_{ij} \\ \langle \psi_{ij}^{(t,m)} | V_{12} | \psi_{ij}^{(t,m')} \rangle &= \delta_{mm'} [U_{ij} + A_{ij}]\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}U_{ij} &= \iint d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 |\phi_j(\vec{r}_2)|^2 V_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ A_{ij} &= \iint d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) V_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1)\end{aligned}$$

Diese Ergebnisse lassen sich leicht herleiten durch Substitution von (\*) und Umbenennung der Variablen  $\vec{r}_1$  und  $\vec{r}_2$  in einigen der auftretenden Terme. Man nennt  $U_{ij}$  die **direkte Wechselwirkung** und  $A_{ij}$  die **Austauschwechselwirkung**. Wegen der Spinunabhängigkeit von  $V_{12}$  hat dieser Operator keine Matrixelemente zwischen Singulett- und Triplettzuständen. Bis zur ersten Ordnung Störungstheorie gilt also für die Energieeigenwerte:

$$\begin{aligned}E_{ij}^{(s)} &= E_i + E_j + U_{ij} + A_{ij} \\ E_{ij}^{(t)} &= E_i + E_j + U_{ij} - A_{ij}\end{aligned}$$

Im von den Zuständen (\*) aufgespannten Teilraum kann man den effektiven Hamiltonoperator

$$\begin{aligned}H_{ij}^{eff} &= E_i + E_j + U_{ij} - P_s A_{ij} \\ &= E_i + E_j + U_{ij} - \frac{1}{2} A_{ij} [I + \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j]\end{aligned}\quad (**)$$

eingeführen. Effektive Hamiltonoperatoren dieses Typs werden häufig in der Theorie des Magnetismus benutzt. Dabei wählt man für  $\phi_i(\vec{r})$  und  $\phi_j(\vec{r})$  Einteilchenzustände für benachbarte Atome.

Die Theorie wird etwas komplizierter, weil diese Zustände nicht mehr Eigenzustände von  $H_1 + H_2$  sind, und weiters nicht streng orthogonal zueinander, sodaß die Zustände (\*) nicht korrekt normiert sind, wie wir im nächsten Abschnitt für ein analoges System zeigen werden. Trotz dieser Komplikationen läßt sich letztendlich aber eine effektive Hamiltonfunktion vom Typ (\*\*) herleiten.

Eine wichtige Anwendung der oben skizzierten Theorie ist die Berechnung des Spektrums des Heliumatoms. Man erhält dabei separate Spektren für Singulett- und Triplettzustände. Übergänge zwischen beiden sind recht schwach, da die meisten Wechselwirkungen spinunabhängig sind. Die zwei Arten von Zuständen verhalten sich gewissermaßen wie zwei unterschiedliche chemische Substanzen; man nennt sie

Singulett-Zustände:    Para-Helium

Triplett-Zustände:    Ortho-Helium

Explizite Rechnungen ergeben, daß die Ortho-Zustände immer etwas tiefer liegen als die korrespondierenden Para-Zustände, im Einklang mit dem experimentellen Befund. (Die Aufspaltung beträgt  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{3}{4}eV$ ).

## 12.4 Die Heitler-London-Näherung für das Wasserstoffmolekül

Die auf S.134-136 beschriebene Methode ist für die tatsächliche Berechnung der magnetischen Eigenschaften, oder mehr allgemein für die Berechnung von Wechselwirkungseffekten, weniger geeignet: In der Praxis sind die Eigenwerte und Eigenfunktionen von  $H_1$  (eine Hamiltonfunktion mit zwei Kernen oder Ionenrümpfen) nur im seltensten Fall bekannt. Andererseits sind für die Wellenfunktionen eines einzelnen Kerns im allgemeinen verlässliche Näherungen verfügbar. Wir werden eine solche Näherung, die auf Heitler und London zurückgeht, für den Fall des Wasserstoffmoleküls etwas näher diskutieren. Wir betrachten die Kerne als fest und konstruieren ungestörte Wellenfunktionen (in Analogie mit der Rechnung auf S.59 für das eindimensionale Modell) aus den Grundzustandswellenfunktionen  $\psi(\vec{r}_a) \sim |a\rangle$  und  $\psi(\vec{r}_b) \sim |b\rangle$  für Wasserstoffatome mit Kernen in  $\vec{r}_a$  bzw.  $\vec{r}_b = -\vec{r}_a$ , wobei in der Praxis der "Bohr'sche Radius"  $a_B$  noch als zusätzlicher Variationsparameter benutzt werden kann (siehe Flügge, Problem 163).

Als Ansatz für die Singulett- und Tripletzustände des Wasserstoffmoleküls nehmen wir

$$\psi_s(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2)] \chi_{sing}(s_1, s_2)$$

$$\psi_t(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} [\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) - \psi_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2)] \chi_{trip}(s_1, s_2).$$

Dabei sind  $\psi_a(\vec{r})$  und  $\psi_b(\vec{r})$  die um die Mittelpunkte  $\vec{r}_a$  und  $\vec{r}_b$  (Position der beiden Kerne) zentrierten Grundzustandsfunktionen des Wasserstoffatoms und  $S(R)$  das Überlappintegral:

$$S(R) = \int d^3\vec{r} \psi_a(\vec{r})\psi_b(\vec{r}) = \left(1 + \frac{R}{a_B} + \frac{R^2}{3a_B^2}\right) e^{-R/a_B}; \quad R := |\vec{r}_a - \vec{r}_b|$$

Für den Erwartungswert des Hamiltonoperators

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2) - e^2 \left[ \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_a|} + \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_a|} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_b|} + \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_b|} \right] + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|}$$

in den obigen Zuständen erhält man

$$\varepsilon_{s,t} = \langle H \rangle_{s,t} = \frac{1}{1 \mp S^2} [\langle ab|H|ab \rangle \mp \langle ab|H|ba \rangle]$$

wobei  $\langle ab|H|ab \rangle = 2E_0 + Q$  mit  $E_0$  die Grundzustandsenergie der Wasserstoffatome und  $Q$  die Coulombenergie darstellen und

$$\langle ab|H|ba \rangle = 2E_0 S^2 + A$$

mit  $A$  der Austauschenergie.

Zusammenfassend erhält man also

$$\varepsilon_{s,t} = 2E_0 + \frac{U \mp A}{1 \mp S^2}$$

Für explizite Ausdrücke von  $U$  und  $A$  siehe Schwabl, S.250 oder Flüge. Wir bemerken nur, daß  $A$ , wie auch  $S$ , für  $r \rightarrow \infty$  exponentiell wie  $e^{-2r/a_B}$  abnimmt.

Verglichen mit dem Ausdruck auf S.136 enthalten  $U$  und  $A$  noch einige Zusatzterme; der wichtigste Unterschied ist aber der Nenner  $1 \mp S^2$ , der damit zusammenhängt, daß die Basisfunktionen keine Eigenfunktionen der Einteilchen-Hamiltonfunktion sind (die Terme  $e^2/|\vec{r} - \vec{r}_b|$ ) sind für die Eigenfunktion um  $\vec{r}_a$  Teil der Störung!),



Am Ende der Rechnung muß der Abstand  $|\vec{r}_a - \vec{r}_b|$  so gewählt werden, daß die Grundzustandsenergie minimal wird. In dieser Näherung findet man durch Auswerten der Integrale  $R_0 = 0.77\text{\AA}$  (experimentell:  $R_0 = 0.742\text{\AA}$ ). Für die Bindungsenergie (Dissoziationsenergie) findet man  $3,75\text{eV}$  (experimentell:  $4,45\text{eV}$ ); dabei muß auch noch die Nullpunktsenergie der Molekülschwingung in Rechnung gebracht werden ( $\hbar\omega = 0,54\text{eV}$ , genau der experimentelle Wert); sie kann aus einer Parabelnäherung für  $E_0(R)$  bestimmt werden.

**Magnetismus in Festkörpern** In einem Festkörper kann man ähnlich vorgehen; allerdings werden dort die  $\psi_A(\vec{r})$  durch Orbitale oder durch Wannier-Funktionen (auf einen Gitterplatz konzentrierte Funktionen, die durch "Fourier-Rücktransformation" der Blochfunktionen erhalten werden) ersetzt.

## 13 Quantentheorie des elektromagnetischen Strahlungsfeldes

### 13.1 Die freien Maxwellgleichungen und die Feldoszillatoren

Die Maxwellgleichungen in Vakuum lauten bekanntlich

$$\begin{aligned}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} &= c \operatorname{rot} \vec{B} & \operatorname{div} \vec{E} &= 0 \\ \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} &= -c \operatorname{rot} \vec{E} & \operatorname{div} \vec{B} &= 0\end{aligned}$$

Wir betrachten jetzt spezielle Lösungen vom Typ

$$\begin{aligned}\vec{E}(\vec{r}, t) &= \vec{e}(\vec{r}) q(t) \\ \vec{B}(\vec{r}, t) &= \vec{b}(\vec{r}) p(t)\end{aligned}$$

Einsetzen in die Maxwellgleichungen liefert:

$$\vec{e} \frac{dq}{dt} = c p \operatorname{rot} \vec{b} \quad \text{und} \quad \vec{b} \frac{dp}{dt} = -c q \operatorname{rot} \vec{e} \quad (*)$$

Diese Gleichungen implizieren, daß  $\frac{1}{p} \frac{dq}{dt}$  und  $\frac{1}{q} \frac{dp}{dt}$  Konstanten sein müssen:

$$\frac{dp}{dt} = -\alpha q \quad \text{und} \quad \frac{dq}{dt} = \beta p \quad (**)$$

und die Größen  $p$  und  $q$  erfüllen die Oszillatorgleichungen

$$\ddot{p} = -\omega^2 p \quad \text{und} \quad \ddot{q} = -\omega^2 q \quad \text{mit } \omega^2 = \alpha \beta$$

Die möglichen Werte von  $\omega^2$  bestimmt man aus den Gleichungen

$$\begin{aligned}\beta \vec{e} &= c \operatorname{rot} \vec{b} \\ \alpha \vec{b} &= c \operatorname{rot} \vec{e}\end{aligned}$$

die aus (\*) durch Einsetzen von (\*\*) folgen. Mit Hilfe der Formel  $\operatorname{rot} \operatorname{rot} = \operatorname{grad} \operatorname{div} - \nabla^2$  und  $\operatorname{div} \vec{e} = \operatorname{div} \vec{b} = 0$  folgt jetzt

$$\begin{aligned}\nabla^2 \vec{e} &= -\frac{\omega^2}{c^2} \vec{e} \\ \nabla^2 \vec{b} &= -\frac{\omega^2}{c^2} \vec{b}\end{aligned}$$

Diese Eigenwertgleichungen sind der zeitunabhängigen Schrödingergleichung für ein freies Teilchen sehr ähnlich, und wir wissen schon, daß es nur Lösungen gibt mit  $\omega^2 > 0$ , was unsere Notation im nachhinein rechtfertigt. Welche Werte von  $\omega^2$  tatsächlich auftreten, hängt von den dem System auferlegten Randbedingungen ab. Weiter sind nur solche Lösungen zulässig, die den Nebenbedingungen  $\operatorname{div} \vec{e} = \operatorname{div} \vec{b} = 0$  gehorchen.

Die obige Eigenwertgleichung legt nur das Produkt  $\omega^2 = \alpha\beta$  fest. Die einzelnen Faktoren  $\alpha$  und  $\beta$  sind gewissermaßen frei wählbar: man kann im Ansatz  $\vec{E} = q\vec{e}$  immer einen konstanten Faktor von  $q$  auf  $\vec{e}$  hinüberwälzen. Wir werden die "symmetrische" Wahl  $\alpha = \beta = \omega$  verwenden. Dies bedeutet insbesondere, daß die Funktionen  $\vec{e}$  und  $\vec{b}$  zusammenhängen über

$$\begin{aligned}\vec{b} &= \frac{c}{\omega} \operatorname{rot} \vec{e} \\ \vec{e} &= \frac{c}{\omega} \operatorname{rot} \vec{b}\end{aligned}$$

Dies heißt, daß  $\vec{b}$  aus  $\vec{e}$  bestimmt werden kann. Wir erhalten also ein vollständiges Lösungssystem der Maxwellgleichungen im Vakuum dadurch, daß wir ein vollständiges Lösungssystem der Eigenwertgleichung  $\nabla^2 \vec{e} = -\lambda \vec{e}$  mit der Nebenbedingung  $\vec{\nabla} \cdot \vec{e} = 0$  und den zutreffenden Randbedingungen angeben. Ein solches vollständiges System heißt auch **Modensystem**; wir werden die Modenfunktionen mit  $\vec{e}_k(\vec{r})$  bezeichnen.

Beispiele von Modensystemen sind:

1. **Stehende Wellen in einem Hohlraumresonator** mit ideal leitenden Wänden (TE und TM Typen): siehe Vorlesung Elektrodynamik.
2. **Stehende Wellen in Laserresonatoren**: ein für viele Anwendungen wichtiges Beispiel. Die Lasermoden sind keine exakte Lösungen der Maxwellgleichungen (Beugungsverluste an den Spiegeln werden vernachlässigt), aber die Fehler sind für viele praktische Rechnungen meist unerheblich.
3. **Ebene Wellen im freien Raum**. Hier hat man einen kontinuierlichen Modenindex  $\vec{k}$ , den Wellenvektor, und einen zusätzlichen Polarisationsindex, der zwei Werte annehmen kann. Dazu wählt man sich zwei Basisvektoren  $\hat{e}_{1k}$  und  $\hat{e}_{2k}$ , die mit  $\hat{k}$  ein orthogonales

rechtshändiges Achsensystem bilden. Es gilt in diesem Fall selbstverständlich  $\omega_{\vec{k}} = c|\vec{k}|$ .

4. Zur Vermeidung eines kontinuierlichen Modenindex führt man gelegentlich **periodische Randbedingungen** auf einem Kubus ein:

$$\vec{e}(x + na, y + ma, z + pa) = \vec{e}(x, y, z) \quad \text{für alle } n, m, p$$

(und normiert auf dem Kubus  $0 \leq x, y, z \leq a$ ). Man erhält so diskrete Lösungen vom Typ

$$\vec{e}_n(\vec{r}) \sim \hat{e}_{i\vec{k}_n} e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} \quad \text{mit } \vec{k}_n = \frac{\pi}{a}(n_x, n_y, n_z) ; \omega = c|\vec{k}_n|$$

$n_x, n_y, n_z$  durchlaufen alle ganzen Zahlen.

Die Einführung periodischer Randbedingungen ist ein Kunstgriff, um mit diskreten Modensystemen rechnen zu können; am Ende soll immer der Limes  $a \rightarrow \infty$  genommen werden.

**Normierung:** Aus der Beziehung zwischen  $\vec{b}$  und  $\vec{e}$  folgt:

$$\begin{aligned} \int \vec{b}_k^*(\vec{r}) \cdot \vec{b}_k(\vec{r}) d^3\vec{r} &= \frac{c^2}{\omega^2} \int_V \text{rot } \vec{e}_k^* \cdot \text{rot } \vec{e}_k d^3\vec{r} \\ &= \frac{c^2}{\omega^2} \int_V \vec{e}_k^* \cdot \text{rot rot } \vec{e}_k d^3\vec{r} + \text{Randterm} \end{aligned}$$

Der Randterm ist proportional zu  $\oint \vec{S} \cdot d\vec{O}$ , wobei  $\vec{S}$  den Poyntingvektor (Energierohdichte) darstellt. Bei sämtlichen Beispielen verschwindet entweder  $\vec{S}$  selbst (Hohlleiter) oder das Integral (periodische Randbedingungen). Der Randterm entfällt daher, und mit  $\text{div } \vec{e} = 0$  findet man  $\text{rot rot } \vec{e}_k = \nabla^2 \vec{e}_k = -\frac{\omega^2}{c^2} \vec{e}_k$ , d.h.

$$\int \vec{b}_k^*(\vec{r}) \vec{b}_k(\vec{r}) d^3\vec{r} = \int \vec{e}_k^*(\vec{r}) \cdot \vec{e}_k(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

Wir wählen jetzt als Normierung für die Modenfunktionen

$$\begin{aligned} \int \vec{e}_k^*(\vec{r}) \cdot \vec{e}_{k'}(\vec{r}) d^3\vec{r} &= 4\pi\omega_k \delta_{kk'} \quad (\text{diskretes } k) \\ \text{bzw. } \int \vec{e}_k^*(\vec{r}) \cdot \vec{e}_{k'}(\vec{r}) d^3\vec{r} &= 4\pi\omega_k \delta(k - k') \quad (\text{kontinuierliches } k) \end{aligned}$$

Man kann nun eine willkürliche Lösung der freien Maxwellgleichungen nach Modenfunktionen entwickeln. Der Einfachheit halber werden wir ab jetzt den Fall diskreter Moden mit reellen Modenfunktionen diskutieren (der Fall kontinuierlicher Moden ist nur formal verschieden)..

Es gilt

$$\begin{aligned}\vec{E}(\vec{r}, t) &= \sum_k \vec{e}_k(\vec{r}) q_k(t) & \text{mit} & \quad q_k(t) = \frac{1}{4\pi\omega_k} \int \vec{E} \cdot \vec{e}_k d^3\vec{r} \\ \vec{B}(\vec{r}, t) &= \sum_k \vec{b}_k(\vec{r}) p_k(t) & \text{mit} & \quad p_k(t) = \frac{1}{4\pi\omega_k} \int \vec{B} \cdot \vec{b}_k d^3\vec{r}\end{aligned}$$

Für die im Feld enthaltene Energie gilt:

$$\begin{aligned}W &= \frac{1}{8\pi} \int d^3\vec{r} [E^2 + B^2] \\ &= \frac{1}{8\pi} \sum_{kk'} \left\{ q_k q_{k'} \int_V d^3\vec{r} \vec{e}_k \cdot \vec{e}_{k'} + p_k p_{k'} \int_V d^3\vec{r} \vec{b}_k \cdot \vec{b}_{k'} \right\}\end{aligned}$$

woraus mit den obigen Normierungsbedingungen folgt:

$$W = \sum_k \frac{1}{2} \omega_k (p_k^2 + q_k^2)$$

Wir können  $W$  auch als eine Hamiltonfunktion  $W = H(\{p_k, q_k\})$  interpretieren, aus der die obigen Bewegungsgleichungen hergeleitet werden können:

$$\begin{aligned}\dot{p}_k &= -\frac{\partial H}{\partial q_k} = -\omega_k q_k \\ \dot{q}_k &= \frac{\partial H}{\partial p_k} = \omega_k p_k\end{aligned}$$

Die elektrischen und magnetischen Modenamplituden können also aufgefaßt werden als Koordinaten und Impulse eines Systems ungekoppelter Feldoszillatoren.

Der Vollständigkeit halber diskutieren wir noch die Bewegungsgleichung in Anwesenheit eines vorgegebenen klassischen Stromes  $\vec{J}(\vec{r}, t)$ . Die erste Maxwellgleichung ändert sich dann zu

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = c \operatorname{rot} \vec{B} + 4\pi \vec{J}$$

Durch skalare Multiplikation mit  $\vec{e}_k(\vec{r})$  und Integration über  $\vec{r}$  erhält man hieraus (mit Hilfe von  $\operatorname{rot} \vec{b} = \frac{\omega}{c} \vec{e}$ )

$$\dot{q}_k = \omega_k p_k + g_k(t) \quad \text{mit} \quad g_k(t) = \frac{1}{\omega_k} \int d\vec{r} \vec{J}(\vec{r}, t) \cdot \vec{e}_k(\vec{r})$$

was auf einen Zusatzterm im Hamiltonoperator  $H_1 = \sum_k p_k g_k(t)$  schließen läßt. Die Feldoszillatoren führen erzwungene Schwingungen aus. Der Wechselwirkungsterm kann umgeschrieben

werden zu

$$\begin{aligned} H_1 &= \int d\vec{r} \vec{J}(\vec{r}, t) \cdot \sum_k p_k(t) \frac{1}{\omega_k} \vec{e}_k(\vec{r}) \\ &= \frac{1}{c} \int d\vec{r} \vec{J}(\vec{r}, t) \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

mit  $\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_k \frac{c}{\omega_k} p_k(t) \vec{e}_k(\vec{r})$ . Es läßt sich leicht nachprüfen, daß für das so definierte  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  die Beziehungen

$$\text{rot } \vec{A} = \vec{B} \quad \text{und} \quad -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = \vec{E}$$

gelten.

### 13.2 Quantisierung der Feldoszillatoren

In voller Analogie mit dem Vorgehen bei der Quantisierung eines "materiellen" Oszillators werden wir jetzt die Zahlen  $p_k$  und  $q_k$  durch Operatoren  $P_k$  und  $Q_k$  ersetzen, für die wir die Vertauschungsrelationen

$$[P_k, Q_k] = \frac{\hbar}{i} \delta_{kk'}$$

postulieren. Der Hamiltonoperator für eine einzelne Mode lautet jetzt

$$H_k = \frac{1}{2} \omega_k (P_k^2 + Q_k^2) \quad ; \quad H_{1k} = P_k g_k(t)$$

Zur Diskussion des Spektrums führen wir wieder Leiteroperatoren ein:

$$\begin{aligned} a_k &= (2\hbar)^{-1/2} (Q_k + iP_k) & a_k^\dagger &= (2\hbar)^{-1/2} (Q_k - iP_k) \\ Q_k &= \sqrt{\hbar/2} (a_k + a_k^\dagger) & P_k &= -i\sqrt{\hbar/2} (a_k - a_k^\dagger) \end{aligned}$$

Der Hamiltonoperator für die freie Feldmode läßt sich jetzt umschreiben als

$$H_k = \hbar\omega_k \left( a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \right) \quad ; \quad [a_k, a_k^\dagger] = 1$$

und das Eigenwertproblem kann genau so wie in Kap. 6 gelöst werden:

$$H_k |n_k\rangle = E_{nk} |n_k\rangle \quad E_{nk} = \left( n_k + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_k$$

Wir nennen jetzt die Zahl  $n_k$  die Zahl der Lichtquanten oder **Photonen** in der Mode  $k$ . Offensichtlich trägt ein Lichtquant die Energie  $\hbar\omega_k$ . Der Grundzustand  $|0_k\rangle$  heißt auch das  $k$ -Vakuum;

der Zustand  $|n_k\rangle$  wird daraus gebildet mittels

$$|n_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_k!}} (a_k^\dagger)^{n_k} |0_k\rangle$$

Neben den Zuständen  $|n_k\rangle$  mit fester Quantenzahl sind auch die kohärenten Zustände von Bedeutung; letztere werden definiert als

$$|\alpha_k\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha_k|^2} \sum \frac{1}{\sqrt{n_k!}} \alpha_k^{n_k} |n_k\rangle$$

Ganz analog zu den Rechnungen in Kap. 6 kann man zeigen, daß solche Zustände erzeugt werden, falls die Mode  $k$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  im Vakuumzustand ist und eine Zeit lang mit einem klassischen Strom  $\vec{J}(\vec{r}, t)$  wechselwirkt.

### Der Zustandsraum für das gesamte Strahlungsfeld

Wir können jetzt ein System von Basiszuständen dadurch charakterisieren, daß wir für jede Mode die Besetzungszahl festlegen. Ein solcher Zustand wird charakterisiert durch den unendlichen Satz von Zahlen  $\{n_k\}$ ; der Vakuumzustand ist  $|\{0_k\}\rangle$  und es gilt offensichtlich:

$$|\{n_k\}\rangle = \prod_{k=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{\sqrt{n_k!}} (a_k^\dagger)^{n_k} \right\} |\{0_k\}\rangle$$

Der von den Zuständen  $|\{n_k\}\rangle$  aufgespannte Raum heißt auch **Fock-Raum**. Gelegentlich werden wir statt des ganzen Satzes  $\{n_k\}$  nur diejenigen  $n_k$  angeben, die von Null verschieden sind.

Wie schon immer sind nicht nur die Zustände  $|\{n_k\}\rangle$  akzeptable physikalische Zustände, sondern auch ihre Linearkombinationen. Wir können diese Freiheit insbesondere dazu ausnützen, daß wir Zustände mit einem Photon mit wohldefiniertem Impuls und/oder Spin konstruieren. Die bisher verwendeten Modenfunktionen  $\vec{e}_k(\vec{r})$  waren reell, d.h. sie entsprachen stehenden Wellen mit linearer Polarisation. Wie wir schon im einführenden Kap. 2 sahen, korrespondiert aber mit einem wohldefinierten Impuls eine laufende Welle und mit einem wohldefinierten Spin ein komplexer Polarisationsvektor (zirkuläre Polarisation). Wegen der Vollständigkeit der Modenfunktionen  $\vec{e}_k(\vec{r})$  läßt sich aber die gesuchte Feldamplitude nach den Modenfunktionen zerlegen:

$$\text{const.} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{e}_{\vec{k}\sigma} = \sum_j c_{\vec{k}\sigma;j} \vec{e}_j(\vec{r})$$

Falls wir jetzt die ebene Welle so normieren, daß gilt

$$\sum_j \left| c_{\vec{k}\sigma;j} \right|^2 = 1 \text{ bzw. } \sum_j c_{\vec{k}\sigma;j}^* c_{\vec{k}'\sigma';j} = \delta(\vec{k} - \vec{k}') \delta_{\sigma\sigma'} \quad (*)$$

so können wir

$$a_{\vec{k}\sigma}^\dagger = \sum_j c_{\vec{k}\sigma;j} a_j^\dagger$$

als Erzeuger für ein Photon im Zustand  $\vec{k}\sigma$  betrachten, und den Operator

$$n_{\vec{k}\sigma} = a_{\vec{k}\sigma}^\dagger a_{\vec{k}\sigma} \quad \text{mit} \quad a_{\vec{k}\sigma} = \sum_j c_{\vec{k}\sigma;j}^* a_j$$

als Zähloperator für die Anzahl der Photonen im Zustand  $\vec{k}\sigma$ .

Beweis: Für den Operator  $N = \sum_k n_k = \sum_k a_k^\dagger a_k$  gilt:

$$\left[ \sum_l a_l^\dagger a_l \right] \left[ \sum_j c_{\vec{k}\sigma;j} a_j^\dagger \right] |0_k\rangle = \left[ \sum_j c_{\vec{k}\sigma;j} a_j^\dagger \right] \left[ \sum_l a_l^\dagger a_l \right] |0_k\rangle + \left[ \sum_j c_{\vec{k}\sigma;j} a_j^\dagger \right] |0_k\rangle$$

Der Zustand  $|1_{\vec{k}\sigma}\rangle = a_{\vec{k}\sigma}^\dagger |\{0\}\rangle$  ist also Eigenzustand von  $N = \sum_k n_k$  zum Eigenwert 1. Die Bedingung (\*) sorgt dafür, daß der Zustand  $|1_{\vec{k}\sigma}\rangle$  korrekt normiert ist. Ob der Zustand  $|1_{\vec{k}\sigma}\rangle$  auch noch Eigenzustand des Hamiltonoperators des freien Feldes ist, hängt von den für die Konstruktion des Modensystems  $\vec{e}_k(\vec{r})$  verwendeten Randbedingungen ab.

### Bemerkungen:

1. Die klassischen Größen  $\vec{E}(\vec{r}, t)$ ,  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  und  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  werden in einer voll-quantenmechanischen Theorie ersetzt durch die Operatoren

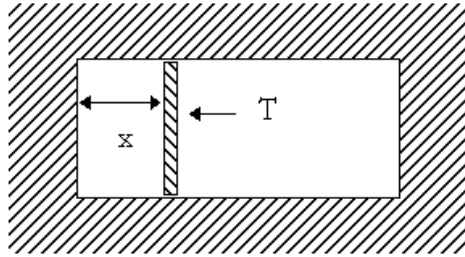
$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_k Q_k(t) \vec{e}_k(\vec{r})$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \sum_k P_k(t) \vec{b}_k(\vec{r})$$

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_k \frac{c}{\omega_k} P_k(t) \vec{e}_k(\vec{r})$$

Alle diese Operatoren sind als Heisenbergoperatoren aufzufassen. Sie bestehen aus einem Erzeugungsanteil, eine Linearkombination von  $a_k^\dagger$ , und einem Vernichtungsanteil, eine Linearkombination von  $a_k$ . Die Anwendung jedes dieser Operatoren auf einen Fockraumzustand wird also die Gesamtzahl der im Zustand vorhandenen Photonen um genau eins erhöhen oder erniedrigen.





2. Der Hamiltonoperator des freien Feldes  $H = \sum_k \hbar\omega_k (n_k + \frac{1}{2})$  enthält den konstanten, aber divergenten, Term  $\sum_k \frac{1}{2}\hbar\omega_k$ . Weil  $H$  ohnehin nur bis auf eine Konstante bestimmt ist, läßt man diesen unästhetischen Term oft weg. Die Nullpunktsenergie hat aber sehr wohl eine physikalische Bedeutung. Ein Beispiel ist der **Casimir-Effekt**:

In einem Hohlraum hat man zusätzlich eine idealleitende bewegliche Trennwand T. Die Summe  $\sum_k \frac{1}{2}\hbar\omega_k$  hängt jetzt von der Lage  $x$  der Trennwand ab. Die mit einer Änderung  $\delta x$  von  $x$  korrespondierende Variation  $\delta \sum_k \frac{1}{2}\hbar\omega_k$  ist konvergent und führt dazu, daß T eine Anziehung zur nächstgelegenen Wand des Hohlraumes empfindet. Auch die van-der-Waals Kräfte zwischen makroskopischen dielektrischen Körpern lassen sich herleiten aus einem Potential, das der Nullpunktsenergie des Feldes entspricht.

### 13.3 Das Strahlungsfeld in Wechselwirkung mit Atomen

Aus der semiklassischen Theorie von Kap. 11, Abschnitte 3 und 4 können wir eine voll-quantenmechanische Theorie erhalten, indem wir das klassische Feld  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  durch den Operator  $\vec{A}(\vec{R}, t)$  aus dem vorherigen Abschnitt ersetzen. Dabei soll  $\vec{R}$  als der Ortsoperator für das Leuchtelektron des Atoms aufgefaßt werden. Als Basiszustände für das kombinierte System können wir die Zustände  $|m; \{n_k\}\rangle$  wählen;  $m$  bezeichnet den Zustand des Atoms und  $\{n_k\}$  die Besetzungszahlen der Moden des Strahlungsfeldes.

Als erstes Beispiel diskutieren wir ein Atom in Wechselwirkung mit nur einer einzigen Mode des Strahlungsfeldes, z.B. in einem Hohlraum oder Laserresonator. Weiter sei die Resonatorfrequenz  $\omega_k$  mit einer Übergangsfrequenz  $\omega_{ml}$  des Atoms identisch; der entsprechende Übergang sei weiter

dipolerlaubt, so daß wir die Dipolnäherung machen können:

$$H_1 = -\frac{e}{mc} \vec{A}(0, t) \cdot \vec{P}$$

Jetzt wird:

für Übergänge von  $m$  nach  $l$  ( $E_m < E_l$ ) der  $a_k$ -Anteil

für Übergänge von  $l$  nach  $m$  ( $E_m < E_l$ ) der  $a_k^\dagger$ -Anteil

des  $\vec{A}$ -Operators wirksam. Diese Übergänge finden also durch Absorption, bzw. Emission eines Photons statt. Die entsprechenden Matrixelemente sind, für einen Anfangszustand mit genau  $n_k$  Photonen in der Resonatormode  $k$

$$M_{lm} = -\frac{ie}{m\omega_k} \sqrt{\frac{\hbar}{2}} \langle l; n_k - 1 | a_k \vec{e}_k(0) \cdot \vec{P} | m; n_k \rangle$$

und  $M_{ml} = \frac{ie}{m\omega_k} \sqrt{\frac{\hbar}{2}} \langle m; n_k + 1 | a_k^\dagger \vec{e}_k(0) \cdot \vec{P} | l; n_k \rangle$

Weil Anfangs- und Endzustände Produktzustände sind, faktorisieren auch die Matrixelemente in einen Atom- und einen Feldfaktor. Ersterer wurde schon in Kap. 6 bestimmt, und wir erhalten

$$M_{lm} = \sqrt{n_k} M_{lm}^{at}$$

$$M_{ml} = \sqrt{n_k + 1} M_{ml}^{at*}$$

mit

$$M_{lm}^{at} = -\frac{ie}{m\omega_k} \sqrt{\frac{\hbar}{2}} \vec{e}_k(0) \cdot \langle l | \vec{P} | m \rangle$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten haben also die Gestalt

$$w_{lm} = n_k w_{ml}^0$$

$$w_{ml} = (n_k + 1) w_{ml}^0$$

mit

$$w_{ml}^0 = \frac{1}{\hbar^2} |M_{ml}^{at}|^2$$

Nach Einstein bezeichnet man

$w_{lm}$  = Wsch. für **Absorption** (proportional zu  $n_k$ )

$w_{ml} - w_{ml}^0$  = Wsch. für **stimulierte Emission** (id.)

$w_{ml}^0$  = Wsch. für **spontane Emission** (unabhängig von  $n_k$ )

und man sieht leicht, daß die ersten zwei einander gleich sind. Bei der spontanen Emission genügt es natürlich nicht, nur die ausgewählte Mode des Feldes zu betrachten; man sollte vielmehr alle Moden mit der Frequenz  $\omega_j = \omega_{lm}$  in die Rechnung hineinnehmen. Im freien Raum ergibt das ein Kontinuum von Endzuständen. Wegen  $\omega = c|\vec{k}|$  führt die Zustandsdichte  $k^2 d^2\Omega$  zu:

$$\rho(\omega) d^2\Omega = c^{-3} \omega^2 d^2\Omega$$

was in Fermis Goldene Regel eingesetzt werden kann, um die spontane Emissionsrate zu bestimmen. Um die Gesamtrate zu bestimmen, muß noch über den Raumwinkel  $d^2\Omega$  integriert und über die zwei Polarisationszustände des emittierten Photons summiert werden. Das Inverse der so errechneten Gesamtrate ist die **Lebensdauer des angeregten Zustandes** für spontane Emission.

### Die Planckverteilung

Im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur  $T$  ist die Besetzungswahrscheinlichkeit der atomaren Niveaus  $m$  nach Boltzmann gegeben durch

$$p_m \simeq e^{-E_m/kT}$$

wobei  $k$  die Boltzmannkonstante darstellt. Damit dieses Gleichgewicht nicht durch die Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld zerstört wird, muß gelten

$$\langle w_{lm} \rangle p_m = \langle w_{ml} \rangle p_l$$

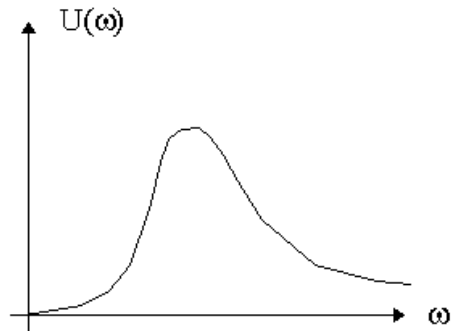
wobei  $\langle w_{lm} \rangle$  die Übergangswahrscheinlichkeit ist für die mittlere Zahl von Photonen in der Mode  $k$ , bezeichnet mit  $\langle n_k \rangle$ . Die obigen Formeln ergeben:

$$\frac{\langle n_k \rangle}{\langle n_k \rangle + 1} = e^{-\hbar\omega/kT} \longrightarrow \langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

Die entsprechende mittlere Energie ist

$$\langle E_k \rangle = \hbar\omega \langle n_k \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

die berühmte Plancksche Formel. Für  $\hbar\omega/kT \ll 1$  reduziert sich der Ausdruck zum klassischen Ergebnis  $\langle E_k \rangle = kT$ , für hohe Werte dieser Kombination erhält man aber sehr viel niedrigere Werte. Dies führt zur Lösung der im ersten Abschnitt angesprochenen Schwierigkeiten mit den spezifischen Wärmen.



Üblicherweise gibt man die mittlere Energie nicht pro Mode, sondern pro Frequenzintervall an. Mit periodischen Randbedingungen im Kubus ist die Zahl der Moden  $c|k_n|$  zwischen  $\omega$  und  $\omega + d\omega$ , und  $\vec{k}_n = \frac{2\pi}{a}(n_x, n_y, n_z)$  gleich

$$2 \quad \times \quad \left(\frac{a}{2\pi}\right)^3 \quad \times \quad c^3 \quad \times \quad 4\pi\omega^2 d\omega \quad = \quad \frac{4V}{(2\pi)^2} \frac{\omega^2}{c^3} d\omega$$

Polarisation      Dichte im  $k$ -Raum       $k$  nach  $\omega$       Schale im  $\omega$ -Raum

Für die Energiedichte pro Frequenzintervall erhält man also:

$$U(\omega, T) = \frac{4\hbar}{(2\pi)^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

die berühmte Plancksche Strahlungsformel.

Der qualitative Verlauf ist in Abbildung 22 angegeben; in manchen Büchern steht der analoge Ausdruck mit der Variablen  $\nu = \omega/2\pi$ :

$$\hat{U}(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\hbar\nu/kT} - 1}$$

Diese Formel wurde zuerst von Planck (1900) auf Grund thermodynamischer Überlegungen vorgeschlagen. Die obige Herleitung geht im wesentlichen auf Einstein zurück.

### Der Photoelektrische Effekt; Photodetektoren.

Auch die Theorie des photoelektrischen Effekts (S. 130) kann leicht in eine voll-quantenmechanische Theorie "übersetzt" werden. Insbesondere finden wir, daß für einen Anfangszustand des Feldes  $|1_k\rangle$  die Rate für Photoemission (falls  $\omega_k$  genügend groß ist und das Atom anfänglich in einem  $s$ -Zustand ist) proportional zu  $|\vec{e}_k \cdot \vec{R}_0|^2$  ist, wobei  $\vec{R}_0$  der Ort des Schwerpunktes des

Atoms ist. Ein photoionisierbares Atom kann als Detektor für Photonen aufgefaßt werden. (Photoelektronen können experimentell leicht nachgewiesen werden). Die Detektionswahrscheinlichkeit hängt über das atomare Matrixelement noch von der Photonfrequenz  $\omega_k$  ab. Falls wir aber von vornherein wissen, daß im Strahlungsfeld nur Photonen vorhanden sind mit Frequenzen in einem Bereich, der schmal ist auf der Skala der Variation der Detektionswahrscheinlichkeit, so können wir diesen Effekt vernachlässigen und die Beziehung

$$\text{Detektionswsch. in } \vec{R}_0 \sim \left| \vec{e}_i(\vec{R}_0) \right|^2$$

auch gelten lassen für Photonen, die nicht in einem reinen Energieeigenzustand sind, d.h. solche erzeugt von

$$a_i^\dagger = \sum_k c_{ik} a_k^\dagger \quad \text{mit } \vec{e}_i(\vec{r}) = \sum_k c_{ik} \vec{e}_k(\vec{r})$$

Die Amplitudenfunktion  $\vec{e}_i(\vec{r})$  hat also die Eigenschaften einer Einteilchenwellenfunktion für das durch  $a_i^\dagger$  erzeugte Photon.

Betrachten wir jetzt den Zustand  $|1_i, 1_j\rangle = a_i^\dagger a_j^\dagger |0\rangle$ , und die Wsch., daß sowohl ein Atom in  $\vec{R}_1$  als ein Atom in  $\vec{R}_2$  ionisiert wird. Wir nehmen einfachheitshalber an, daß  $\vec{e}_i(\vec{r})$  und  $\vec{e}_j(\vec{r})$  nur  $z$ -Komponenten haben und vernachlässigen den Vektorcharakter. Die Rechnung erfordert Störungstheorie zweiter Ordnung:

Anfangszustand	$ 0_1, 0_2; 1_i, 1_j\rangle$
Zwischenzustände	$ \vec{p}_1, 0_2; 1_i\rangle,  0_1, \vec{p}_2; 1_i\rangle$ $ \vec{p}_1, 0_2; 1_j\rangle,  0_1, \vec{p}_2; 1_j\rangle$
Endzustände	$ \vec{p}_1, \vec{p}_2; \{0\}\rangle$

Nach Integration über den energetisch erlaubten  $\vec{p}_1$  und  $\vec{p}_2$  erhält man (bei Vernachlässigung der Energieabhängigkeit der atomaren Matrixelemente) eine Detektionsrate proportional zu

$$\left| e_i(\vec{R}_1) e_j(\vec{R}_2) + e_j(\vec{R}_1) e_i(\vec{R}_2) \right|^2$$

also genau wie in Kap. 12 für einen Zustand zweier Bosonen (für den Fall, daß die Polarisierungen, also die Spins, in einem symmetrischen Zustand sind).

Die in diesem Kapitel vorgeführte Behandlung ist nicht nur auf die Photonen (quantisierte Eigenschwingungen des Maxwellfeldes) sondern z.B. auch auf die Eigenschwingungen eines Kristallgitters (Phononen) und auf beliebige andere auf harmonische Oszillatoren reduzierbare Anregungen anwendbar. Für Fermionen benötigt man einen etwas modifizierten Formalismus, der im Proseminar Höhere Quantenmechanik diskutiert wird.

## 14 Literaturliste

### Lehrbücher:

C.Cohen-Tannoudji, B.Diu & F.Laloë, Quantum Mechanics I, II (John Wiley, 1977) (Deutsche Ausgabe, DeGruyter, 1997)

A. Messiah, Quantum mechanics I,II (North Holland, 1965)

F. Schwabl, Quantenmechanik (Springer, 1988)

E. Merzbacher, Quantum Mechanics (John Wiley, 1970)

G. Baym, Lectures on Quantum Mechanics (Benjamin, 1965)

### Teile von Lehrbuchreihen:

H. Mitter, Quantentheorie (Bibl. Inst., 1965)

W. Macke, Quanten (Geest & Portig, 1965) (vergriffen; in der Physikbibliothek vorhanden)

L.D.Landau und E.M.Lifshitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd. 3: Quantenmechanik (Akad. Verlag, 1967)

W. Greiner,

Theoretische Physik 4: Quantenmechanik, eine Einführung (Harri Deutsch, 1979)

Theoretische Physik 4B: Quantentheorie, Spezielle Kapitel (Harri Deutsch, 1980)

Theoretische Physik 5: Quantenmechanik II, Symmetrien (Harri Deutsch, 1979)

### Repetitorium (Theor. Physik I-IV):

A. Wachter und H. Hoerber, Repetitorium Theoretische Physik (Springer, 1998)

### Anwendungen:

S. Flügge, Pratical Qauntum Mechanics (Springer, 1974), deutsche Ausgabe: DeGruyter, 1997

**Klassische Darstellung:**

P.A.M. Dirac, The principles of quantum mechanics (Clarendon Press, 1974)

**Nichttechnische Darstellung:**

R.P. Feynman, QED, the strange theory of light and matter (Princeton U.P., 1985)

**Historische Entwicklung:**

A. Pais, Inward bound; of matter and forces in the physical world (Clarendon Press, 1986)

E. Segre, From x-rays to quarks; modern physicists and their discoveries (Freeman, 1988)