

# Quantenmechanik I

---

Ein Begleittext

*Man kann die Welt mit dem  $p$ -Auge und man kann sie mit dem  $q$ -Auge ansehen, aber wenn man beide Augen zugleich aufmachen will, dann wird man irre.*

Wolfgang Pauli  
(Brief an Werner Heisenberg, 19. Oktober 1926)

*For those who are not shocked when they first come across quantum theory cannot possibly have understood it.*

Niels Bohr<sup>1</sup>

*If that turns out to be true, I'll quit physics.*

Max von Laue über die Doktorarbeit von Louis-Victor de Broglie<sup>2</sup>

*Marvelous, what ideas the young people have these days. But I don't believe a word of it.*

Albert Einstein

*I do not like it, and I am sorry I ever had anything to do with it.*

Erwin Schrödinger

*I think it is safe to say that no one understands quantum mechanics.*

Richard Feynman

---

*Die erste Fassung dieses Skriptes entstand im Laufe der Vorlesung „Quantenmechanik I“ an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg im Wintersemester 2002/03.*

*Sie wurde ausgearbeitet sowie meisterhaft in L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X gesetzt von Björn Ahrens, Guido Bartl, Jan Behrends, Sebastian Meier und Stefan Trotzky.*

*Noch einmal herzlichen Dank dafür!*

*In folgenden Jahren wurden alle Kapitel mehrfach überarbeitet und erweitert; die vorliegende Fassung stammt aus dem Sommersemester 2013.*

---

<sup>1</sup>Zitiert nach: Werner Heisenberg, *Physics and Beyond*, Harper and Row, New York (1971), 206.

<sup>2</sup>Diese Aussage findet sich, ebenso wie auch die drei folgenden und noch einige weitere, unter [http://en.wikiquote.org/wiki/Quantum\\_mechanics](http://en.wikiquote.org/wiki/Quantum_mechanics).

# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung</b>	<b>5</b>
I.1	Grenzen der klassischen Physik . . . . .	5
I.1.1	Hohlraumstrahlung . . . . .	5
I.1.2	Der photoelektrische Effekt . . . . .	9
I.1.3	Beugung von Elektronen an Kristallen . . . . .	11
I.2	Das Doppelspaltexperiment . . . . .	13
I.3	Die Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen . . . . .	17
I.3.1	Heuristische Motivation der Schrödinger-Gleichung . . . . .	17
I.3.2	Impulsdarstellung und zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion . . . . .	20
I.4	Operatoren im Hilbertraum, die Unschärferelation . . . . .	21
I.4.1	Erwartungswerte, Orts- und Impulsoperator . . . . .	22
I.4.2	Mathematische Ergänzung: Lineare Operatoren . . . . .	25
I.4.3	Kommutatoren und die Heisenbergsche Unschärferelation . . . . .	26
I.4.4	Mathematische Ergänzung: Hermitesche und selbstadjungierte Operatoren . . . . .	29
I.5	Die Schrödinger-Gleichung für die Bewegung in einem Potentialfeld . . . . .	33
I.5.1	Wahrscheinlichkeitsdichte und Kontinuitätsgleichung . . . . .	34
I.5.2	Zeitableitung von Erwartungswerten . . . . .	35
I.5.3	Die Schrödinger-Gleichung eines Teilchens im elektromagnetischen Feld . . . . .	36
I.5.4	Kombinierte Phasen-Eich-Transformation . . . . .	39
I.6	Die stationäre Schrödinger-Gleichung . . . . .	40
I.6.1	Einfache Eigenschaften quantenmechanischer Eigenwertprobleme . . . . .	42
<b>II</b>	<b>Anwendungen: Eindimensionale Probleme</b>	<b>45</b>
II.1	Der harmonische Oszillator . . . . .	45
II.1.1	Lösung der Eigenwertgleichung durch Potenzreihenansatz . . . . .	45
II.1.2	Algebraische Konstruktion des Oszillatorspektrums . . . . .	53
II.2	Der Tunneleffekt in einem Doppelmuldenpotential . . . . .	57
II.2.1	Transzendente Gleichungen und Näherungslösungen . . . . .	59
II.2.2	Dynamik des Tunnelprozesses . . . . .	65
II.3	Die Potentialschwelle . . . . .	67
II.3.1	Berechnung der Transfermatrix . . . . .	69
II.3.2	Reflektions- und Transmissionswahrscheinlichkeit . . . . .	71
II.4	Periodische Potentiale und Bloch-Wellen . . . . .	73
II.4.1	Beispiel: Optische Gitter . . . . .	80
II.5	Streuzustände und Resonanzen . . . . .	85
II.5.1	Bindungs- und Streuzustände . . . . .	86
II.5.2	Analytische Eigenschaften der Transmissionsamplitude . . . . .	90
II.5.3	Dynamik des Streuprozesses . . . . .	93

---

<b>III Bahndrehimpuls und zentralsymmetrische Eigenwertprobleme</b>	<b>98</b>
III.1 Eigenschaften des Drehimpulsoperators . . . . .	98
III.2 Algebraische Konstruktion der Drehimpuls-Eigenwerte . . . . .	103
III.3 Der Bahndrehimpulsoperator in Polarkoordinaten . . . . .	108
III.4 Die radiale Schrödinger-Gleichung . . . . .	112
III.4.1 Der Operator des Radialimpulses . . . . .	112
III.4.2 Radialgleichung und Randbedingung für $r \rightarrow 0$ . . . . .	114
III.4.3 Beispiel: Der sphärische Potentialtopf . . . . .	117
III.5 Das Wasserstoff-Atom . . . . .	121
III.5.1 Das Spektrum der Bindungszustände . . . . .	121
III.5.2 Die radialen Wellenfunktionen . . . . .	127
III.6 Der Runge-Lenz-Vektor in der Quantenmechanik . . . . .	129
<b>IV Näherungsverfahren und Anwendungen</b>	<b>134</b>
IV.1 Zustandsvektoren und „bra-ket“-Schreibweise . . . . .	134
IV.2 Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie . . . . .	137
IV.3 Erweiterungen der Störungstheorie . . . . .	144
IV.3.1 Störungstheorie für entartete Zustände . . . . .	144
IV.3.2 Störungstheorie für fast entartete Zustände . . . . .	147
IV.3.3 Beispiel: Bandbildung in schwachen periodischen Potentialen . . . . .	149
IV.4 Brillouin-Wigner-Störungstheorie . . . . .	153
IV.5 Das Ritzsche Variationsverfahren . . . . .	155
IV.6 Die „Bilder“ der zeitlichen Entwicklung . . . . .	159
IV.6.1 Schrödinger- und Heisenberg-Bild . . . . .	159
IV.6.2 Zeitordnung . . . . .	162
IV.6.3 Das Wechselwirkungsbild . . . . .	165
IV.7 Zeitabhängige Störungstheorie: Die „goldene Regel“ . . . . .	168
IV.7.1 Beispiel: Potentialstreuung . . . . .	173
IV.7.2 Beispiel: Harmonisch zeitabhängige Störungen . . . . .	178

# I Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung

## I.1 Grenzen der klassischen Physik

### I.1.1 Hohlraumstrahlung

Die Notwendigkeit, die experimentell bekannte spektrale Energiedichte für die Strahlung in einem Hohlraum der Temperatur  $T$  auf der Grundlage einer systematischen Theorie zu verstehen, stellte die Physik gegen Ende des 19. Jahrhunderts vor eine außerordentlich große Herausforderung. Die Berechnung dieser spektralen Energiedichte  $u(\omega, T)$ , also der Energie der Hohlraumstrahlung pro Volumen und pro Frequenzintervall bei der (Kreis-)Frequenz  $\omega$  unter Annahme des thermischen Gleichgewichtes der Strahlung mit der Berandung des Hohlraumes, die als ein thermisches Reservoir aufgefasst wird und die Temperatur  $T$  besitzen soll, setzt die Kenntnis zweier Faktoren voraus:

- der spektralen Zustandsdichte  $n(\omega)$ , d.h. der Anzahl der Moden des elektromagnetischen Feldes pro Volumen und pro Frequenzintervall;
- des Mittelwertes  $\langle E(\omega, T) \rangle$  der Energie, die eine solche Mode bei der Temperatur  $T$  beinhaltet.

Zur Ermittlung der spektralen Zustandsdichte betrachte man einen kubischen Hohlraum der Kantenlänge  $L$ , dessen Wände von innen ideal verspiegelt seien. Aufgrund dieser Randbedingung können im sich Kubusinneren stehende Wellen parallel zu den Kanten nur dann ausbilden, wenn die Kantenlänge mit einem ganzzahligen Vielfachen der halben Wellenlänge übereinstimmt, wenn also die Wellenlänge  $\lambda$  einer Bedingung  $L = n \cdot \frac{\lambda}{2}$  mit ganzzahligem  $n = 1, 2, 3, \dots$  genügt. Diese erlaubten Wellenlängen  $\lambda_n$  entsprechen einer diskreten Menge von Wellenzahlen  $k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n} = \frac{\pi}{L} n$ . Die in dem Hohlraum zugelassenen Schwingungszustände des elektromagnetischen Feldes werden daher durch Wellenvektoren der Form  $\vec{k} = \frac{\pi}{L} \vec{n}$  gekennzeichnet, wobei die Komponenten des Vektors  $\vec{n}$  natürliche Zahlen sind. Im  $k$ -Raum entsprechen diese Zustände den Punkten eines primitiven kubischen Gitters mit der Gitterkonstanten  $\pi/L$ ; ein einziger Zustand beansprucht also in diesem  $k$ -Raum das Volumen  $(\pi/L)^3$ . Betrachtet man jetzt eine Kugelschale um den Ursprung des  $k$ -Raums mit den Radien  $k$  und  $k + dk$  und setzt weiterhin voraus, dass die Kantenlänge  $L$  derart groß ist, dass

$$dk \gg \frac{\pi}{L}, \quad (\text{I.1.1})$$

so beträgt die Anzahl  $dN(k)$  der Schwingungszustände mit Wellenzahlen innerhalb dieser Kugelschale in guter Näherung

$$\begin{aligned} dN(k) &= \frac{1}{8} \cdot \frac{\text{Volumen der Kugelschale im } k\text{-Raum}}{\text{Volumen eines Zustandes im } k\text{-Raum}} \\ &= \frac{1}{8} \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{2} \frac{k^2 dk}{\pi^2}, \end{aligned} \quad (\text{I.1.2})$$

wobei das Kubusvolumen  $V = L^3$  eingeführt wurde. Der Faktor  $\frac{1}{8}$  berücksichtigt die Tatsache, dass alle Komponenten des Vektors  $\vec{n}$  positiv sind, so dass nur Gitterpunkte im ersten Oktanten des  $k$ -Raums zu zählen sind. Die Ungleichung (I.1.1) stellt sicher, dass die Dicke der betrachteten Kugelschale viele Gitterkonstanten beträgt, so dass sich die gesuchte Zahl der Zustände ungefähr als Quotient des Schalenvolumens und des Volumens einer Elementarzelle ergibt, was wiederum bedeutet, dass Elementarzellen, die am Rand der Schale „angeschnitten“ werden, nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Für elektromagnetische Wellen im Vakuum gilt nun die Dispersionsrelation<sup>1</sup>  $\omega = ck$ , wobei  $c = 299\,792\,458$  m/s die Vakuumlichtgeschwindigkeit bezeichnet. Zwischen den Frequenzen  $\omega$  und  $\omega + d\omega$  liegen daher

$$dN(\omega) = \frac{V}{2} \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \quad (\text{I.1.3})$$

Schwingungszustände. Berücksichtigt man noch, dass elektromagnetische Wellen transversal polarisiert sind und daher aufgrund der zwei möglichen Polarisationsrichtungen jeder Zustand doppelt zu zählen ist, erhält man schließlich die gesuchte spektrale Zustandsdichte in der Form

$$n(\omega) = \frac{2}{V} \frac{dN}{d\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}. \quad (\text{I.1.4})$$

Ein Schwingungszustand des elektromagnetischen Feldes mit der Frequenz  $\omega$  entspricht einem harmonischen Oszillator gleicher Frequenz;<sup>2</sup> gemäß dem klassischen Äquipartitionstheorem trägt ein solcher Oszillator im thermischen Kontakt mit einer Umgebung der Temperatur  $T$  im Mittel die von seiner Frequenz unabhängige Energie<sup>3</sup>

$$\langle E(\omega, T) \rangle_{\text{cl}} = k_{\text{B}} T, \quad (\text{I.1.5})$$

mit der Boltzmann-Konstanten  $k_{\text{B}} = 1.380\,662 \cdot 10^{-23}$  J/K. (*Übungsaufgabe!*) Damit kann nun die zu erwartende spektrale Energiedichte sofort angegeben werden:

$$u_{\text{cl}}(\omega, T) = n(\omega) \langle E(\omega, T) \rangle_{\text{cl}} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_{\text{B}} T. \quad (\text{I.1.6})$$

<sup>1</sup>Eine Dispersionsrelation  $\omega = \omega(k)$  gibt für einen gegebenen Wellentyp den Zusammenhang zwischen Frequenz  $\omega$  und Wellenzahl  $k$  wieder. Elektromagnetische Wellen werden also durch eine *lineare* Dispersionsrelation charakterisiert.

<sup>2</sup>Diese Tatsache wird plausibel, wenn man die Energiedichte  $w$  eines elektromagnetischen Feldes betrachtet, das durch die elektrische Feldstärke  $\vec{E}$  und die magnetische Feldstärke  $\vec{B}$  beschrieben wird: Der aus der klassischen Elektrodynamik bekannte Ausdruck

$$w = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \left( \vec{E}^2 + c^2 \vec{B}^2 \right)$$

ist eine quadratische Form in  $\vec{E}$  und  $\vec{B}$ , ebenso wie die Hamilton-Funktion eines harmonischen Oszillators quadratisch von seiner Impuls- und seiner Ortsvariablen abhängt.

<sup>3</sup>In der Notation  $\langle E(\omega, T) \rangle_{\text{cl}}$  bezeichnen die spitzen Klammern  $\langle \cdot \rangle$  den thermischen Mittelwert; das Subskript „cl“ deutet an, dass eine klassische Größe betrachtet wird (engl.: „classical“). Demgegenüber bezeichnet später  $\langle \cdot \rangle_{\text{qm}}$  das thermische Mittel einer quantenmechanischen Größe. Der Einfachheit halber wird in beiden Fällen die eigentlich korrekte Schreibweise  $\langle E(\omega) \rangle(T)$  für den Erwartungswert der Energie eines Oszillators der Frequenz  $\omega$  bei der Temperatur  $T$  zugunsten der hier benutzten aufgegeben.

Dieser Ausdruck, den die gegen Ende des 19. Jahrhunderts bekannte klassische Physik zwingend voraussagt, ist als *Rayleigh-Jeans-Formel* bekannt. Es ist jedoch offensichtlich, dass diese Formel nicht richtig sein kann, denn die strikte Proportionalität der spektralen Energiedichte zu  $\omega^2$  impliziert, dass die über alle Frequenzen integrierte Energiedichte  $U_{\text{cl}}(T)$  divergiert:

$$U_{\text{cl}}(T) = \int_0^\infty d\omega u_{\text{cl}}(\omega, T) = \frac{k_{\text{B}}T}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 = \infty. \quad (\text{I.1.7})$$

Da diese unphysikalische Divergenz durch das unbeschränkte Anwachsen der spektralen Energiedichte bei hohen Frequenzen, also kleinen Wellenlängen, bedingt wird, spricht man hier von einer *Ultraviolett Katastrophe*. Allerdings findet man bei kleinen Frequenzen dennoch gute Übereinstimmung der Messwerte für  $u(\omega, T)$  mit der Rayleigh-Jeans-Formel (I.1.6).

Man könnte versucht sein zu vermuten, dass der Fehler durch die Betrachtung einer sehr speziellen Hohlraumgeometrie, nämlich der eines Kubus mit „harten“ Randbedingungen, verursacht wurde. Das ist jedoch *nicht* der Fall; ein von Hermann Weyl 1915 bewiesenes Theorem über das Spektrum des Laplace-Operators auf verschiedenen regulären Gebieten garantiert vielmehr, dass der Ausdruck (I.1.4) tatsächlich der *universell* richtige, von der genauen Form des Gebietes sowie den Randbedingungen unabhängige führende „Volumen“-Term einer Entwicklung der spektralen Zustandsdichte ist; die Form des Gebietes und die Randbedingungen gehen erst in den folgenden, subdominanten „Oberflächen“-Term und höhere Terme dieser Entwicklung ein.

Dagegen bedarf der zweite Faktor (I.1.5) einer Korrektur. Die Verwendung des klassischen Äquipartitionstheorems setzt voraus, dass ein elektromagnetischer Feldoszillator der Frequenz  $\omega$  jede beliebige Energie  $E$  besitzen kann, der thermische Mittelwert  $\langle E(\omega, T) \rangle_{\text{cl}}$  sich also als Erwartungswert einer Größe ergibt, die kontinuierliche Werte annehmen kann. Geht man dagegen davon aus, dass die erlaubten Energien der Oszillatoren „gequantelt“ sind, derart, dass ein Oszillator der Frequenz  $\omega$  nur diskrete Anregungsenergien der Form

$$E_n = n \cdot \hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (\text{I.1.8})$$

besitzt, also nur ganzzahlige Vielfache eines „Quantums“  $\hbar\omega$ , wobei die hier eingeführte Konstante  $\hbar$  offenbar die Dimension einer Wirkung (Energie  $\cdot$  Zeit) trägt,<sup>4</sup> so ergibt sich für den Erwartungswert der Energie eines solchen quantenmechanischen Oszillators im thermischen Gleichgewicht mit einem „Wärmebad“ der Temperatur  $T$  nach kurzer Rechnung der Ausdruck (*Übungsaufgabe!*)

$$\langle E(\omega, T) \rangle_{\text{qm}} = \frac{\hbar\omega}{\exp[\hbar\omega/(k_{\text{B}}T)] - 1}. \quad (\text{I.1.9})$$

Benutzt man nun diesen Ausdruck für die Energie der elektromagnetischen Feldoszillatoren, so erhält man anstelle von (I.1.6) sofort das Plancksche Strahlungsgesetz

$$u(\omega, T) = n(\omega) \langle E(\omega, T) \rangle_{\text{qm}} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T}} - 1}, \quad (\text{I.1.10})$$

---

<sup>4</sup> $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ist eine auf P.A.M. Dirac zurückgehende bequeme Abkürzung;  $h = 6.626\,176 \cdot 10^{-34}$  Js ist die ursprüngliche Plancksche Konstante.

das für  $\hbar = 1.054\,589 \cdot 10^{-34}$  Js eine exzellente Beschreibung der Messwerte liefert. Es ist unmittelbar einsichtig, *wie* sich die durch (I.1.8) ausgedrückte „Quantelung“ der Energien der Feldoszillatoren auswirkt: Bei hinreichend tiefen Temperaturen, wenn die Ungleichung  $k_B T \ll \hbar \omega$  für eine gegebene Frequenz  $\omega$  gilt, ist das von der Umgebung der zugehörigen Oszillatoren bereitgestellte thermische Energieäquivalent  $k_B T$  viel kleiner als der Abstand  $\hbar \omega$  zwischen den erlaubten Energiewerten dieser Oszillatoren. Folglich reicht die thermische Energie nicht aus, um einen signifikanten Bruchteil dieser Oszillatoren anzuregen; die meisten von ihnen müssen sich daher auch bei der Temperatur  $T$  im Grundzustand befinden und tragen zur Energie des Feldes nicht bei. Genau hier zeigt sich der Unterschied zur klassischen Physik: Ein klassischer Oszillator kann das von der Umgebung angebotene Energieäquivalent  $k_B T$  immer aufnehmen und lässt sich somit thermisch anregen, wenn auch eventuell nur wenig, unabhängig von seiner Frequenz! Im quantenmechanischen Fall sorgt dagegen die nichtverschwindende „Energierücke“ zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand des Oszillators dafür, dass die mittlere Oszillatorenergie bei kleinen Temperaturen *exponentiell* unterdrückt wird: Anstelle von (I.1.5) gilt nun

$$\langle E(\omega, T) \rangle_{\text{qm}} \approx \hbar \omega e^{-\hbar \omega / (k_B T)} \quad \text{für } k_B T \ll \hbar \omega, \quad (\text{I.1.11})$$

und daher auch

$$u(\omega, T) \approx \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\hbar \omega / (k_B T)} \quad \text{für } k_B T \ll \hbar \omega. \quad (\text{I.1.12})$$

Das ist die *Wiensche Formel* für die spektrale Energiedichte im kurzwelligen Bereich des Spektrums; diese Formel war bereits vor den Arbeiten von Max Planck empirisch bekannt.<sup>5</sup> Das exponentielle Verschwinden der spektralen Energiedichte bei großen Frequenzen bzw. kleinen Temperaturen zeigt, dass die gesamte, über alle Frequenzen integrierte Energiedichte endlich bleibt; die „Quantelung“ der Oszillatorenergien beseitigt also die klassisch unvermeidbare Ultraviolett katastrophe.

Demgegenüber geht bei hinreichend hohen Temperaturen die quantenmechanische Beschreibung in die klassische über. Wenn nämlich  $k_B T \gg \hbar \omega$  für gegebenes  $\omega$ , ist die typische Größenordnung der von der Umgebung zur Verfügung gestellten Energie deutlich größer als der Energieabstand der Zustände der Feldoszillatoren dieser Frequenz. Folglich wird die „Körnigkeit“ der quantenmechanisch erlaubten Zustände unbedeutend; es existiert wie im klassischen Fall immer ein Zielzustand, der die angebotene Energie aufnehmen kann. Formal erhält man mit der Entwicklung

$$e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \approx 1 + \frac{\hbar \omega}{k_B T} \quad \text{für } k_B T \gg \hbar \omega \quad (\text{I.1.13})$$

aus (I.1.11) sofort den klassischen Ausdruck für den thermischen Energieinhalt eines Oszillators zurück:

$$\langle E(\omega, T) \rangle_{\text{qm}} \approx \frac{\hbar \omega}{1 + \frac{\hbar \omega}{k_B T} - 1} = k_B T = \langle E(\omega, T) \rangle_{\text{cl}} \quad \text{für } k_B T \gg \hbar \omega; \quad (\text{I.1.14})$$

---

<sup>5</sup>In der Tat hatte Planck sein auf einer Sitzung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 19. Oktober 1900 erstmals vorgestelltes Strahlungsgesetz ursprünglich unter Verwendung von Entropieüberlegungen als Interpolation zwischen der Rayleigh-Jeans-Formel und der Wienschen Formel gewonnen.



die für die Quantenmechanik charakteristische Konstante  $\hbar$  fällt hier heraus. Der große Erfolg des Planckschen Strahlungsgesetzes darf jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, dass dieses Gesetz eine neue, für die klassische Physik nicht mehr beantwortbare Frage aufwirft: Zwar wird dieses neue Gesetz (I.1.10) durch die experimentelle Erfahrung glänzend bestätigt, aber die ihm zugrunde liegende „Quantenhypothese“ (I.1.8), also die *ad hoc*-Annahme lediglich diskreter Anregungsenergien der elektromagnetischen Feldoszillatoren in Verbindung mit dem Auftauchen einer neuen Naturkonstante, wird von der klassischen Physik nicht mehr getragen. Eine fundamentale, nun zu entwickelnde Quantentheorie wird also auch erklären müssen, *warum* ein quantenmechanischer Oszillator der Frequenz  $\omega$  im Unterschied zu einem klassischen nur diskrete Anregungsenergien der Gestalt (I.1.8) zulässt.

### I.1.2 Der photoelektrische Effekt

Neben der spektralen Energiedichte der Hohlraumstrahlung gibt es einen weiteren Befund, der unmittelbar auf eine „Körnigkeit“ des elektromagnetischen Strahlungsfeldes hinweist, also darauf, dass nicht alle Strahlungsphänomene als kontinuierliche Wellenvorgänge verstanden werden können, nämlich den lichtelektrischen Effekt: Unoxidierte Oberflächen von Metallen, die negative Ladung tragen, geben Elektronen ab, wenn sie mit Licht bestrahlt werden. Dieser Effekt war bereits im Jahre 1839 von Alexandre Edmond Becquerel beobachtet worden; er wurde ab 1886 von Heinrich Hertz und seinem Assistenten Wilhelm Hallwachs systematisch untersucht und ist daher auch als *Hallwachs-Effekt* bekannt. Die folgende Abbildung I.1 zeigt eine Prinzipskizze des Experimentes: Die von dem Licht aus dem Metall freigesetzten Elektronen laufen gegen eine Gegenspannung an und werden von einer Elektrode aufgefangen. Diejenige Gegenspannung  $U_g$ , bei der kein Strom mehr fließt, entspricht gemäß  $E_{\text{kin}} = eU_g$  der maximalen kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  der herausgelösten Elektronen, wobei  $e = 1.602\,189 \cdot 10^{-19}$  C die Elementarladung bezeichnet.

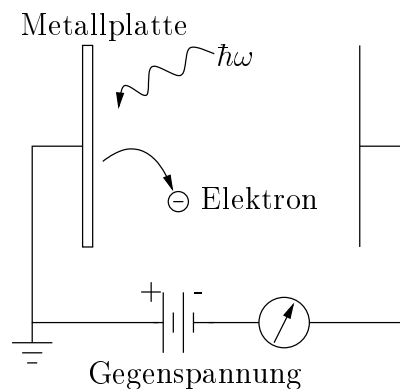


Abbildung I.1: Anordnung zur Beobachtung des lichtelektrischen Effektes.

Die fundamentale Gesetzmäßigkeit dieses Effektes wurde 1900 von Philipp Lenard entdeckt: Mit wachsender Lichtintensität wächst die *Zahl* der freigesetzten Elektronen, also

die Größe des Photostroms, *nicht* jedoch ihre kinetische Energie; diese kinetische Energie wird ausschließlich durch die *Frequenz* des Lichtes bestimmt. Fasst man das Licht als elektromagnetische Welle im Sinne der klassischen Elektrodynamik auf, sind diese Beobachtungen nicht zu verstehen:

- Da die Intensität des Lichtes der Energiestromdichte des elektromagnetischen Feldes entspricht, erwartet man, dass die Elektronen mehr kinetische Energie aufnehmen können, wenn ihnen intensiveres Licht angeboten wird, unabhängig von dessen Frequenz. Das ist jedoch nicht der Fall.
- Man sollte auch erwarten, dass für sehr intensitätsarmes Licht die Elektronenemission verzögert einsetzt, nämlich erst, nachdem die Elektronen „genügend Energie aufgesammelt“ haben. Auch das ist nicht der Fall: Die Elektronenemission setzt entweder gar nicht ein (nämlich bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht geringer Frequenz) oder sofort (sofern das Licht hinreichend hochfrequente Anteile enthält).

Dieser Effekt konnte erst 1905 von Albert Einstein auf verblüffend einfache — aber damals geradezu revolutionäre — Weise erklärt werden: Einstein deutete den von Lenard gefundenen linearen Zusammenhang zwischen der maximalen kinetischen Energie der Elektronen und der Kreisfrequenz  $\omega$  des einfallenden Lichtes,

$$E_{\text{kin}} = \begin{cases} \hbar\omega - W_0 & \text{für } \hbar\omega \geq W_0 \\ 0 & \text{sonst .} \end{cases} \quad (\text{I.1.15})$$

Die metallspezifische Konstante  $W_0$  wird als „Austrittsarbeit“ interpretiert, also als diejenige Energie, die notwendig ist, um ein Elektron aus dem Metall herauszulösen; sie liegt im Bereich von einigen Elektronenvolt (Caesium: 1,7 eV, Kupfer: 4.3 eV, Gold: 4.8 eV, Wolfram: 4.6 eV). Von entscheidender Bedeutung ist nun die Tatsache, dass die experimentell gemessene Konstante, die den Anstieg von  $E_{\text{kin}}$  mit  $\omega$  festlegt, genau mit dem aus dem Planckschen Strahlungsgesetz bekannten Wirkungsquantum  $\hbar$  übereinstimmt. Zur Erklärung dieser Beobachtung fasste Einstein Licht der Frequenz  $\omega$  nicht mehr als klassische elektromagnetische Welle auf, sondern als ein „Gas“ von Energieportionen der Größe

$$E = \hbar\omega , \quad (\text{I.1.16})$$

also von solchen „Lichtquanten“, wie sie bei der Herleitung der Planckschen Formel aufgetreten waren. Schreibt man diesen Quanten eine verschwindende Ruhemasse  $m = 0$  zu, so führt der relativistische Zusammenhang zwischen Energie und Impuls,

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} , \quad (\text{I.1.17})$$

unmittelbar zu der Voraussage, dass sie auch einen Impuls tragen müssen:

$$p = \frac{\hbar\omega}{c} . \quad (\text{I.1.18})$$

Der lichtelektrische Effekt lässt sich daher — statt als „Anrauschen“ einer ausgedehnten Welle gegen die Metallelektronen — als Stoßereignis einzelner Lichtquanten mit einzelnen Elektronen verstehen; dabei wird im günstigsten Fall die Energie  $\hbar\omega$  eines Quants voll auf ein Elektron übertragen. Nach Abzug der notwendigen Austrittsarbeit  $W_0$  steht der Rest dieser Energie den dann freien Elektronen als kinetische Energie zur Verfügung, wie es durch die Einstein-Gleichung (I.1.15) ausgedrückt wird.

Der entscheidende Schritt dieser Deutung besteht darin, die diskreten Anregungsstufen der elektromagnetischen Feldoszillatoren als eigenständige Grundgegebenheiten aufzufassen, eben als Lichtquanten. Der Erfolg dieser Sichtweise, für die Einstein 1921 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurde, bildete nicht nur eine große Stütze für die Lichtquantenhypothese, sondern machte auch deutlich, dass die Quanten des Lichtes physikalisch ernstgenommen werden müssen; sie sind Träger scharf definierter Mengen an Energie und Impuls und besitzen somit typische Teilcheneigenschaften. Um diesen „Teilchencharakter“ der Lichtquanten zum Ausdruck zu bringen, werden sie auch als „Photonen“ bezeichnet.<sup>6</sup>

### I.1.3 Beugung von Elektronen an Kristallen

Während der lichtelektrische Effekt darauf hinweist, dass Licht, das vorher mit für viele technische Anwendungen durchschlagendem Erfolg im Rahmen der Maxwell'schen Elektrodynamik als Welle beschrieben worden war, sich in manchen Situationen eher wie ein „Photonengas“, also wie ein Gas von Entitäten mit Teilchencharakter verhält, zeigen die 1927 von Clinton J. Davisson und seinem Assistenten Lester H. Germer in den Bell-Laboratorien durchgeführten Experimente, dass umgekehrt auch Elektronen, die man als typische Teilchen ansehen könnte, Wellencharakter besitzen.<sup>7</sup>

In diesen Experimenten, für die Davisson im Jahre 1937 gemeinsam mit G.P. Thomson den Nobelpreis erhielt, wurden Elektronen, die eine Beschleunigungsspannung  $U$  mit

<sup>6</sup>Eine philologisch-philosophische Nebenbemerkung: Die Nachsilbe „-on“, die auch in „Elektron“ und den Namen anderer Elementarteilchen auftaucht, entspricht dem Partizip Präsens des griechischen Verbes  $\tilde{\epsilon}\nu\alpha\iota$  (sein). Durch den Gebrauch dieser Nachsilbe wird also das Photon in den Stand des „Seienden“ erhoben.

<sup>7</sup>Historisch gesehen sind die Experimente von Davisson und Germer nicht die ersten, die die Welleneigenschaften der Elektronen unmittelbar sichtbar machen. Auch ein anderer Effekt, der bereits 6 Jahre zuvor von dem in Oldenburg geborenen Physiker Carl Ramsauer beschrieben worden war, lässt sich nur im Rahmen der Wellentheorie verstehen: Für Elektronen sehr geringer Geschwindigkeit verschwindet der Wirkungsquerschnitt für die Streuung an Edelgasatomen. Dieser völlig unerwartete Befund, den Ramsauer im September 1921 auf dem Deutschen Physikertag in Jena vorgestellt hatte, erregte seinerzeit erhebliches Aufsehen. So schrieb etwa James Franck unmittelbar nach seiner Rückkehr aus Jena an Niels Bohr in Kopenhagen:

*In Jena hat mich besonders eine Arbeit von Ramsauer interessiert, die ich nicht glauben kann, obwohl ich keinen Fehler in dem Experiment finden kann. Ramsauer erhielt das Resultat, dass für sehr langsame Elektronen die freien Weglängen in Argon ungeheuer groß sind . . . Wenn dieses Ergebnis richtig ist, scheint es mir fundamental zu sein.*

Diese Einschätzung Francks war tatsächlich in prophetischer Weise richtig. Aber die Zeit war noch nicht reif, um die Tragweite der Ramsauerschen Entdeckung erkennen zu können: Louis de Broglie formulierte seine Wellenhypothese erst 1924!

einer Größenordnung von 100 V durchlaufen haben, senkrecht auf die Oberfläche eines Nickel-Einkristalles geschossen. Dabei beobachtet man in der Intensität des reflektierten Strahles in Abhängigkeit vom Streuwinkel und der Beschleunigungsspannung ausgeprägte Maxima, also Interferenzerscheinungen, wie sie für Wellen charakteristisch sind. Die Bedingung für konstruktive Interferenz bei der Streuung von Wellen mit Wellenlänge  $\lambda$  an Netzebenen eines Kristalls, die den Abstand  $d$  haben sollen, lässt sich unmittelbar aus Abbildung I.2 ablesen: Bezeichnet  $\vartheta$  den gegen das Lot auf die betrachteten Netzebenen gemessenen Einfallswinkel der Strahlung, so tritt konstruktive Interferenz dann auf, wenn der Gangunterschied  $2d \cos \vartheta$  der an benachbarten Netzebenen gestreuten Strahlung einem Vielfachen der Wellenlänge gleicht,

$$2d \cos \vartheta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots); \quad (\text{I.1.19})$$

das ist die auch aus der Röntgenstreuung an Kristallen bekannte *Braggsche Reflexionsbedingung*.

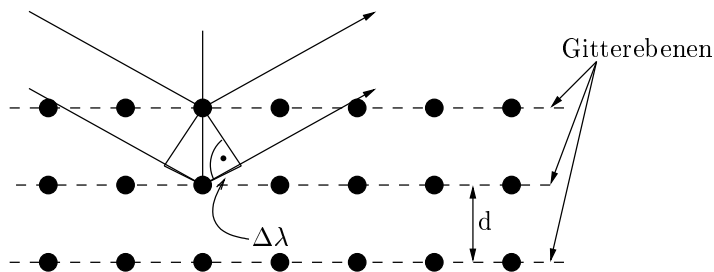


Abbildung I.2: Geometrische Veranschaulichung der Braggschen Reflexionsbedingung.

Bei bekanntem Ebenenabstand  $d$  lässt sich somit aus dem Beugungsbild die Wellenlänge  $\lambda$  der Strahlung experimentell bestimmen. Im Falle des Davisson-Germer-Experimentes zeigt sich, dass die hierbei den Elektronen zuzuordnende Wellenlänge  $\lambda$  dem Elektronenimpuls  $p = \sqrt{2meU}$  umgekehrt proportional ist;  $m = 9.109\,534 \cdot 10^{-34}$  kg bezeichnet die Elektronenmasse. Als Proportionalitätskonstante findet man genau die Plancksche Konstante  $h = 2\pi\hbar$ :

$$\lambda = \frac{h}{p}; \quad (\text{I.1.20})$$

der Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Beschleunigungsspannung lautet daher

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2meU}} \approx \frac{1.226\,431 \text{ nm}}{\sqrt{U/\text{V}}}. \quad (\text{I.1.21})$$

Für eine Beschleunigungsspannung von  $U = 100$  V erhält man also eine Wellenlänge von rund 1.2 Å.

Die Hypothese, dass auch massebehafteten Teilchen mit einem Impuls  $p$  eine Wellenlänge zuzuschreiben ist, deren Größe durch die Beziehung (I.1.20) gegeben ist, war bereits 1924

von Louis-Victor de Broglie in seiner berühmt gewordenen Dissertation *Recherches sur la théorie des Quanta* aufgestellt worden; die Experimente von Davisson und Germer lieferten daher eine quantitative Bestätigung für die Existenz dieser *de Broglie-Wellen*. Die Beobachtung, dass der hier auftauchende Proportionalitätsfaktor gerade durch die Plancksche Konstante gegeben wird, erscheint bemerkenswert, da diese Konstante zuvor nur in Verbindung mit Quanteneffekten des elektromagnetischen Feldes aufgetreten war und von daher die Möglichkeit bestanden hätte, dass sich ihre Bedeutung auf elektromagnetische Felder beschränkt. Die nun deutlich gewordene Tatsache, dass das Wirkungsquantum  $\hbar$  eine weit universellere Bedeutung besitzt, weist gleichzeitig auf eine weitgehende Symmetrie zwischen elektromagnetischen Wellen und den von de Broglie postulierten Materiewellen hin: Denn für Photonen ist die de Broglie-Beziehung (I.1.20) nichts anderes als die bereits von Einstein erkannte Gleichung (I.1.18),

$$p = \frac{\hbar\omega}{c} = \frac{2\pi\hbar\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}, \quad (\text{I.1.22})$$

wobei  $\omega = 2\pi\nu$  und  $c = \lambda\nu$  benutzt wurden. Die Beobachtung, dass in der Quantenmechanik „Welle“ und „Teilchen“ keine unvereinbaren Begriffe mehr sind, sondern Wellen auch Teilcheneigenschaften besitzen und umgekehrt, wird häufig mit dem Schlagwort *Welle-Teilchen-Dualismus* belegt.

## I.2 Das Doppelspaltexperiment

Das Bild, das die bisher geschilderten experimentellen Befunde von der Quantenmechanik vermitteln — elektromagnetische Feldoszillatoren besitzen diskrete Anregungsstufen, elektromagnetische Wellen besitzen auch Teilcheneigenschaften und umgekehrt Elektronen auch Welleneigenschaften; dem Planckschen Wirkungsquantum kommt universelle Bedeutung zu — geht zwar bereits deutlich über die klassische Physik hinaus, hätte jedoch allein wohl kaum zu jenen Äußerungen aktiver Quantenmechaniker geführt, die diesem Skript vorangestellt wurden. Tatsächlich erzwingt die Quantenmechanik eine noch weit radikalere Abkehr von klassischen Begriffsbildungen. Die unbedingte Notwendigkeit dieser Abkehr zeigt sich insbesondere bei dem Versuch, die Natur der quantenmechanischen Wellen zu verstehen. Ein charakteristisches Merkmal von Wellen ist ihre Interferenzfähigkeit; eine einfache Vorrichtung, um Interferenz sichtbar zu machen, ist ein Doppelspalt, wobei der Abstand der beiden parallelen Spalte von der Größenordnung der betrachteten Wellenlänge sein soll. Von daher ist ein Doppelspaltexperiment mit quantenmechanischen Wellen geeignet, um in einfacher Weise einige der zentralen Aussagen der Quantentheorie zu untermauern. Die paradigmatische Bedeutung des Doppelspaltexperimentes wird besonders von Richard P. Feynman betont, der das Kapitel über dieses Experiment in seinen „Lectures“ mit den folgenden Worten beginnt:

*In this chapter we shall tackle immediately the basic element of the mysterious behavior in its most strange form. We choose to examine a phenomenon which is impossible, absolutely impossible, to explain in any classical way, and which has in it the heart of quantum mechanics.*

Mysterious behavior in its most strange form — diese Worte von Feynman besitzen Gewicht!

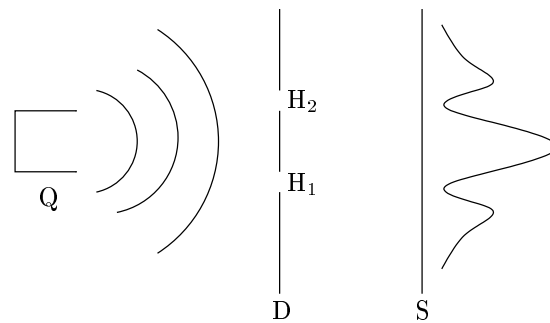


Abbildung I.3: Anordnung zur Doppelspalt-Interferenz von Materiewellen.

Es wird nun ein idealisiertes Experiment beschrieben, in dem der „Durchgang“ identischer und identisch präparierter Teilchen durch einen Doppelspalt untersucht wird. Dieses Experiment kann inzwischen z.B. mit Photonen, Elektronen oder Neutronen, aber auch mit ganzen Buckeyballs<sup>8</sup> tatsächlich im Labor durchgeführt werden. Das Prinzip eines solchen Experimentes ist in Abbildung I.3 skizziert: Die von einer Quelle  $Q$  ausgesandten Teilchen treffen auf einen Schirm  $D$ , der zwei parallele Spalte  $H_1$  und  $H_2$  besitzt; der Abstand beider Spalte ist von der Größenordnung der de Broglie-Wellenlänge der Teilchen. Dahinter befindet sich in einem Abstand z.B. ein photographischer Film  $S$  zum Nachweis der Teilchen. Mit einer solchen Anordnung lassen sich folgende Beobachtungen anstellen:

- Jedes einzelne Teilchen wird auf dem Film  $S$  stets als ein „Punkt ereignis“ registriert, also als eine lokalisierte Schwärzung des Films, deren Ausdehnung viel geringer ist als der Spaltabstand, niemals dagegen als ein wellenartiges, räumlich ausgedehntes Gebilde.
- Nachdem eine hinreichend große Zahl von Teilchen durch die Apparatur gegangen ist, bildet das Histogramm der Anzahl der Teilchen, die auf  $S$  in parallel zu den Spalten orientierten Bins registriert wurden, die aus der Optik bekannte (*Übungsaufgabe!*) Intensitätsverteilung für die Beugung am Doppelspalt nach.
- Dieses Doppelspalt-Interferenzmuster baut sich selbst dann auf, wenn die Intensität des Teilchenstroms derart gering ist, dass sich stets nur ein einziges Teilchen in der Apparatur befindet.

<sup>8</sup>Die Beugung der de Broglie-Wellen von Buckeyballs an einem Gitter wird beschrieben von Markus Arndt, Olaf Nairz, Julian Vos-Andreae, Claudia Keller, Gerbrand van der Zouw & Anton Zeilinger: *Wave-particle duality of  $C_{60}$  molecules*; Nature **401**, 680 (1999). In diesem Experiment besaßen die Buckeyballs eine Geschwindigkeit von ungefähr 220 m/s, entsprechend der de Broglie-Wellenlänge  $\lambda \approx 2.5 \cdot 10^{-12}$  m. Das ist um den Faktor 400 geringer als der Durchmesser eines Buckeyballs! Die Übereinstimmung des beobachteten Beugungsmusters mit dem theoretisch erwarteten belegt, dass die de Broglie-Wellenlänge tatsächlich der Schwerpunktsbewegung des *gesamten*  $C_{60}$ -Moleküls zuzuordnen ist, obwohl sich dieses Molekül in mancher Hinsicht schon fast klassisch verhält: Es besitzt 174 Vibrationsmoden und kann kontinuierliche Schwarzkörperstrahlung emittieren!

Ein Beispiel für Ergebnisse eines mit Elektronen durchgeführten Doppelspaltexperimentes<sup>9</sup> zeigt die folgende Abbildung I.4.

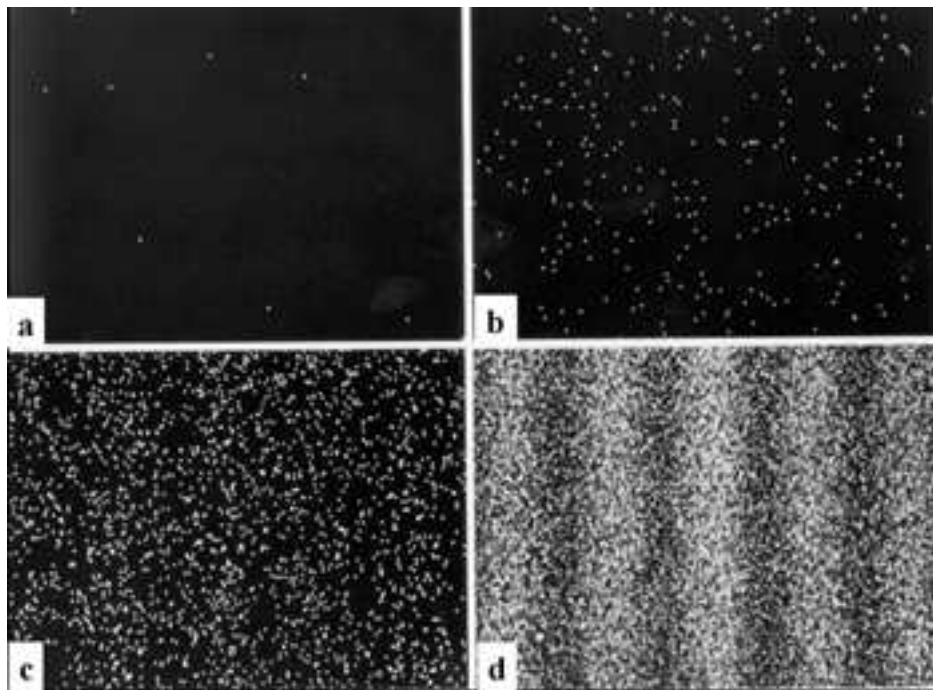


Abbildung I.4: Allmählicher Aufbau des Interferenzmusters in einem Doppelspaltexperiment mit Elektronen. Die Anzahl der auf den Bildausschnitten registrierten Elektronen ist 8 (a), 270 (b), 2000 (c) und 60000 (d). (Quelle: Wikimedia Commons / Tonomura)

Das Auftauchen eines Interferenzmusters bedeutet zunächst, dass dem Teilchenstrom in der Apparatur ein Wellenfeld  $\psi(\vec{r}, t)$  zuzuordnen ist. Die Tatsache, dass sich das Interferenzmuster selbst dann aufbaut, wenn nur einzelne Teilchen durch die Anordnung laufen, zwingt weiterhin zu der Schlussfolgerung, dass dieses Wellenfeld bereits den *einzelnen* Teilchen zuzuschreiben ist (weil der Teilchenstrom dann viel zu „verdünnt“ ist, als dass die Teilchen z.B. durch ihre Relativbewegung eine Welle ausbilden könnten). Andererseits betont der Nachweis der Teilchen als Punkt ereignis auf dem Film ihren Teilchencharakter; der Welle-Teilchen-Dualismus wird also in diesem Experiment voll sichtbar.

Wirklich „mysteriös“ — um das Wort von Feynman aufzugreifen — erscheinen diese Befunde, wenn man die Frage stellt, *welchen Weg* die einzelnen Teilchen nehmen, ob sie also durch den rechten oder durch den linken Spalt hindurchtreten: Da das diesen Teilchen zugeordnete Wellenfeld  $\psi(\vec{r}, t)$  durch *beide* Spalte laufen muss, um Interferenz zu erzeugen, jedes Teilchen also „mit sich selbst interferieren“ muss, kann diese Frage keine

<sup>9</sup>Der experimentelle Aufbau für diese Messungen wird beschrieben von A. Tonomura, J. Endo, T. Matsuda, T. Kawaski und H. Ezawa: *Demonstration of single-electron buildup of an interference pattern*; Am. J. Phys. **57**, 117 (1989). Lesenswertes zur Geschichte des Doppelspaltexperimentes findet sich auch im Editorial der Ausgabe der Zeitschrift *Physics World* vom September 2002; siehe <http://physicsweb.org/articles/world/15/9/1>.

objektivierbare Antwort besitzen. Anders ausgedrückt: Ein Quantenteilchen besitzt nicht die Eigenschaft, zu einem bestimmten Zeitpunkt an einem bestimmten Ort zu sein — es existiert daher insbesondere für die Bewegung eines Teilchens von der Quelle zum Film keine Trajektorie  $\vec{r}(t)$ , wie in der klassischen Physik noch unhinterfragt vorausgesetzt werden durfte.

Zentrales Augenmerk ist nun der Frage zu widmen, welche Bedeutung der Wellenfunktion  $\psi(\vec{r}, t)$  zukommt. Ausnahmslos alle bisher bekannten experimentellen Beobachtungen sind verträglich mit der folgenden „statistischen Interpretation“, die 1926 von Max Born als Ergebnis seiner Untersuchung quantenmechanischer Streuprozesse vorgeschlagen wurde und ein Rückgrat der *Kopenhagener Deutung* der Quantenmechanik bildet:<sup>10</sup>

*Das Betragsquadrat der (im allgemeinen komplexen) Wellenfunktion  $\psi(\vec{r}, t)$  beschreibt die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, das Teilchen zum Zeitpunkt  $t$  am Ort  $\vec{r}$  zu finden.*

Mit dieser Wahrscheinlichkeitsinterpretation erhält nun der Zufall eine Rolle, die er nie zuvor in den Naturwissenschaften gespielt hatte. Im Bereich der Quantenmechanik kann die Physik keine Aussage mehr darüber machen, *wo* ein Teilchen zu einem bestimmten Zeitpunkt *ist*, sondern muss sich auf die Angabe der Wahrscheinlichkeit beschränken, mit der das Teilchen bei einer Ortsmessung in irgendwelchen Raumbereichen angetroffen werden kann. Die der quantenmechanischen Wahrscheinlichkeit zugrunde liegende Unsicherheit ist *fundamental*, spiegelt also *nicht* lediglich das Unwissen des Beobachters wider. Wenn dagegen ein Würfel mit einem Knobelbecher geworfen wurde, der Becher aber noch nicht abgehoben worden ist, dann beträgt die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Würfel sechs Augen zeigt, für einen idealen Würfel genau  $1/6$ . Diese Wahrscheinlichkeit drückt das Unwissen des Betrachters aus, aber es gibt eine objektive Wirklichkeit: Nachdem der Würfel geworfen wurde, zeigt er eine bestimmte Augenzahl, ob der Betrachter sie nun wahrnehmen kann oder nicht. Das ist in der Quantenphysik radikal anders: Solange nicht nachgesehen wird, wo sich ein Quantenteilchen befindet — solange also z.B. im Doppelspaltexperiment der Film nicht direkt hinter dem Doppelspalt angebracht wird, so dass für jedes Teilchen eine Schwärzung entweder am Ort des linken oder des rechten Spaltes auftritt und jedes Teilchen dadurch eindeutig im rechten oder linken Spalt lokalisiert wird, gleichzeitig jedoch das Interferenzmuster zerstört wird<sup>11</sup> — solange hat das Teilchen nicht die Eigenschaft, an einem bestimmten Ort zu sein; es gibt daher keine objektivierbare Wirklichkeit „hinter“ der quantenmechanischen Unbestimmtheit. Im Doppelspaltexperiment besitzt die Wahrscheinlichkeitswelle eines jeden Teilchens eine nicht verschwindende Amplitude an jedem der beiden Spalte, so dass beide Möglichkeiten des Durchtritts durch

---

<sup>10</sup>Die Kopenhagener Deutung wurde um 1927 insbesondere von Niels Bohr und Werner Heisenberg auf der Grundlage der Bornschen Wahrscheinlichkeitsinterpretation formuliert. Für diese Interpretation erhielt Max Born im Jahre 1954 den Nobelpreis.

<sup>11</sup>Bereits die prinzipielle Verfügbarkeit von *Welcher Weg*-Information zerstört die quantenmechanische Interferenz. In dem in der Fußnote auf S. 14 geschilderten Beugungsexperiment senden die Buckeyballs aufgrund ihrer (Vibrations-)Temperatur von etwa 900 K auf ihren Weg durch die Apparatur thermische Photonen aus. Diese können jedoch nicht benutzt werden, um *Welcher Weg*-Information zu erhalten, da ihre Wellenlänge von etwa  $10 \mu\text{m}$  deutlich größer ist als der Spaltabstand von 100 nm. Das ist Voraussetzung dafür, dass ein Interferenzmuster auftritt!



die Ebene  $D$  parallel realisiert werden.<sup>12</sup> Die „Wirklichkeit“, an einem bestimmten Ort zu sein, wird dagegen erst durch eine Ortsmessung geschaffen — nach einer solchen Messung ist das Teilchen scharf lokalisiert, seine Wellenfunktion ist „kollabiert“. Dem Messprozess kommt daher in der Kopenhagener Deutung ebenfalls eine außerordentlich wichtige Rolle zu. Ob man diese Deutung mag oder nicht — gerechtfertigt wird sie durch ihren im wahrsten Sinne des Wortes ungeheuren Erfolg bei der quantitativen Beschreibung quantenmechanischer Phänomene.

Die Wahrscheinlichkeitsinterpretation liefert auch wichtige Hinweise auf die mathematische Struktur der Quantentheorie: Wenn die gesamte existierende Information über den Zustand eines Teilchens durch seine Wellenfunktion  $\psi(\vec{r}, t)$  beschrieben wird, derart, dass das Betragsquadrat  $|\psi(\vec{r}, t)|^2$  die Wahrscheinlichkeitsdichte für das Auftreten des Teilchens bei  $\vec{r}$  zum Zeitpunkt  $t$  angibt, dann müssen die möglichen Wellenfunktionen zu jedem Zeitpunkt normiert sein:

$$\int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1 \quad \text{für alle } t, \quad (\text{I.2.1})$$

denn irgendwo muss das Teilchen ja angetroffen werden. Das bedeutet weiterhin, dass die physikalisch sinnvollen (d.h. im Sinne der Wahrscheinlichkeitsinterpretation zulässigen) Wellenfunktionen *quadratintegabel* sein müssen. Darüber hinaus kann die Wellenfunktion offenbar mit einem komplexen Phasenfaktor multipliziert werden, ohne die (im Prinzip beobachtbare) Wahrscheinlichkeitsdichte zu ändern.

## I.3 Die Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen

### I.3.1 Heuristische Motivation der Schrödinger-Gleichung

Die einfachste komplexe Wellenfunktion, die auf dem gesamten Raum definiert ist, ist die ebene Welle mit einer Amplitude  $C$ ,

$$\psi(\vec{r}, t) = C e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}, \quad (\text{I.3.1})$$

die sich dadurch auszeichnet, dass die Flächen konstanter Phase Ebenen sind, die sich mit der Geschwindigkeit  $v_{\text{ph}} = \omega/k$  in Richtung des Wellenvektors  $\vec{k}$  bewegen. Hierbei wird vorausgesetzt, dass der Wellenvorgang an jedem Punkt des Raumes durch eine (komplexe) *harmonische* Schwingung beschrieben wird,  $\psi \propto e^{-i\omega t}$ . Zwar sind diese Wellenfunktionen, auf dem gesamten Raum betrachtet, nicht normierbar und beschreiben daher noch keinen physikalischen Zustand z.B. eines Elektrons, aber es können später im Sinne der Fourier-Analyse normierte Wellenpakete aus ihnen aufgebaut werden.

Entscheidend für die Form der Wellengleichung, der die Materiewellen nichtrelativistischer Quantenteilchen gehorchen, ist ihre Dispersionsrelation, d.h. der Zusammenhang  $\omega = \omega(k)$  zwischen Frequenz und Wellenzahl. Zunächst gilt die de Broglie-Beziehung (I.1.20), also

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} = \hbar k,$$

---

<sup>12</sup>Diese Formulierung ist offensichtlich ein Versuch, die klassisch geprägte und intrinsisch falsche Aussage „Das Teilchen läuft gleichzeitig durch beide Spalte“ zu vermeiden.

und weiterhin  $E = \frac{p^2}{2m}$  für nichtrelativistische freie Teilchen; insgesamt hat man für solche Teilchen also

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} . \quad (\text{I.3.2})$$

Setzt man nun voraus, dass der für Photonen gültige Zusammenhang  $E = \hbar\omega$  auch für massebehaftete Teilchen richtig ist,<sup>13</sup> so findet man die in  $k$  quadratische nichtrelativistische Dispersionsrelation

$$\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m} . \quad (\text{I.3.3})$$

Damit erhalten die ebenen Wellen (I.3.1) die präzisierete Form

$$\psi(\vec{r}, t) = C e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \frac{\hbar k^2}{2m} t)} = C e^{\frac{i}{\hbar} \left( \vec{p}\cdot\vec{r} - \frac{p^2}{2m} t \right)} . \quad (\text{I.3.4})$$

Durch Ableiten nach den Variablen  $\vec{r}$  und  $t$  erhält man daraus sofort

$$\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) = \vec{p} \psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.3.5})$$

und

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \frac{p^2}{2m} \psi(\vec{r}, t) ; \quad (\text{I.3.6})$$

Kombination dieser Beziehungen liefert die Evolutionsgleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \right)^2 \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) . \quad (\text{I.3.7})$$

Dies ist die Schrödinger-Gleichung für nichtrelativistische freie Teilchen; ihre Form spiegelt die plausible, wenn auch nicht „bewiesene“ Dispersionsrelation (I.3.3) wider. Diese Gleichung ist *linear* in der Wellenfunktion  $\psi$ , d.h. es gilt das Superpositionsprinzip: Für Lösungen  $\psi_1$  und  $\psi_2$  von (I.3.7) sowie komplexe Zahlen  $\alpha$  und  $\beta$  ist auch  $\alpha\psi_1 + \beta\psi_2$  eine Lösung. Diese Eigenschaft kann nun genutzt werden, um durch Superposition der (nicht normierbaren) ebenen Wellen (I.3.4) mit wellenzahlabhängigen Amplituden zu räumlich lokalisierten „Wellenpaketen“ zu gelangen: Offensichtlich ist auch

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k \varphi_0(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \frac{\hbar k^2}{2m} t)} \quad (\text{I.3.8})$$

für jede „vernünftige“ Impulsgewichtungsfunktion  $\varphi_0(\vec{k})$  eine Lösung der Schrödinger-Gleichung. Das zugehörige Normierungsintegral lautet dann

$$\int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r \int d^3k \int d^3k' \varphi_0^*(\vec{k}') \varphi_0(\vec{k}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} e^{-i\frac{\hbar}{2m}(k^2-k'^2)t} . \quad (\text{I.3.9})$$

---

<sup>13</sup>Diese Annahme ist plausibel: Der relativistische Viererimpuls für Photonen lautet  $p^\mu = (E/c, \vec{p}) = \hbar(\omega/c, \vec{k})$ . Da die raumartige Komponente dieser Gleichung,  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ , sowohl für Photonen als z.B. auch für Elektronen richtig ist, sollte das auch für die zeitartige Komponente  $E = \hbar\omega$  der Fall sein. Diese formale Betrachtung ist natürlich kein Beweis!

Nun ist der Ausdruck

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} = \delta(\vec{k}-\vec{k}') \quad (\text{I.3.10})$$

eine formale Integraldarstellung der Diracschen Delta-, „Funktion“. Daher folgt<sup>14</sup>

$$\begin{aligned} \int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 &= \int d^3k \int d^3k' \varphi_0^*(\vec{k}') \varphi_0(\vec{k}) \delta(\vec{k}-\vec{k}') e^{-i\frac{\hbar}{2m}(k^2-k'^2)t} \\ &= \int d^3k |\varphi_0(\vec{k})|^2. \end{aligned} \quad (\text{I.3.11})$$

Wenn also die Impulsgewichtungsfunktion  $\varphi_0(\vec{k})$  im  $k$ -Raum „auf Eins normiert“ war, dann ist auch das Wellenpaket  $\psi(\vec{r}, t)$  im Ortsraum korrekt normiert.<sup>15</sup>

■ **Beispiel:** Gauß-Wellenpaket in einer Dimension (*Übungsaufgabe!*)

Es wird nun ein Wellenpaket in einer Raumdimension betrachtet, dessen Impulsgewichtungsfunktion durch eine um  $k_0$  zentrierte Gaußfunktion gegeben sei:

$$\varphi_0(k) = N e^{-\frac{1}{2}(k-k_0)^2 a^2}. \quad (\text{I.3.12})$$

Dabei trägt  $a$  offenbar die Dimension einer Länge. Die Normierungskonstante  $N$  ergibt sich sofort aus der Forderung

$$1 = \int dk |\varphi_0(k)|^2 = N^2 \int dk e^{-(k-k_0)^2 a^2} = N^2 \frac{\sqrt{\pi}}{a} \quad (\text{I.3.13})$$

zu

$$N = \frac{\sqrt{a}}{\sqrt[4]{\pi}}. \quad (\text{I.3.14})$$

Die Wellenfunktion im Ortsraum lautet damit

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \int dk e^{-\frac{1}{2}(k-k_0)^2 a^2} e^{i(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t)} \\ &= \frac{N}{a\sqrt{1 + i\frac{\hbar t}{ma^2}}} \exp\left(-\frac{x^2 - 2ia^2 k_0 x + i\frac{\hbar k_0^2}{m} a^2 t}{2a^2 \left(1 + i\frac{\hbar t}{ma^2}\right)}\right). \end{aligned} \quad (\text{I.3.15})$$

<sup>14</sup>Das Mehrfachintegral über den Betrag des Integranden von (I.3.9) divergiert, so dass der aus der Lebesgueschen Integrationstheorie bekannte Satz von Fubini über die Vertauschung der Integrationsreihenfolge nicht anwendbar ist; die hier vorgenommenen Umformungen sind also zunächst rein formaler Natur. Zu zeigen, dass sie — im Sinne eines wohlverstandenen Kalküls — auch mathematisch wohldefiniert sind, ist Gegenstand der Funktionalanalysis. Ein Physiker sollte um diese Subtilitäten zwar wissen, sich aber keinesfalls scheuen, den bequemeren Kalkül zu benutzen!

<sup>15</sup>In der Theorie der Fourier-Transformation ist diese Aussage als *Satz von Plancherel* bekannt: Die Fourier-Transformation im Raum der quadratintegrierbaren Funktionen ist eine Isometrie.

Ihr Betragsquadrat liefert die Wahrscheinlichkeitsdichte im Ortsraum,

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\sqrt{\pi} a \sqrt{1 + \left(\frac{\hbar t}{ma^2}\right)^2}} \exp\left(-\frac{\left(x - \frac{\hbar k_0}{m} t\right)^2}{a^2 \left(1 + \left(\frac{\hbar t}{ma^2}\right)^2\right)}\right), \quad (\text{I.3.16})$$

woraus man die folgenden Eigenschaften des Wellenpakets abliest:

- Das Wellenpaket ist „gaußisch“ um  $x(t) = \frac{\hbar k_0}{m} t$  zentriert, d.h. um die Trajektorie eines klassischen Teilchens, welches sich kräftefrei mit dem Impuls  $p = \hbar k_0$  bewegt.
- Das Wellenpaket „zerfließt“: Seine Breite  $\Delta x$  wächst im Laufe der Zeit;<sup>16</sup> für große Zeiten  $t$  wird  $\Delta x \approx \frac{\hbar t}{ma}$ . Die Konstante  $a$  legt also nicht nur die anfängliche „Schärfe“ des Wellenpakets fest, sondern bestimmt auch die Geschwindigkeit seiner Verbreiterung: Je schärfer die Welle zum Zeitpunkt  $t = 0$  lokalisiert war, desto schneller zerfließt sie.

Die Verbreiterung wird wesentlich nach einer charakteristischen Zeit  $t_0$ , die durch  $\frac{\hbar t_0}{ma^2} \approx 1$  gegeben wird, d.h. dann, wenn  $t$  von der Größenordnung  $t_0 = \frac{ma^2}{\hbar}$  ist. Es lohnt sich, hierfür einige konkrete Zahlenwerte zu betrachten: Für ein Elektron, das in einer Raumdimension anfänglich auf  $a = 1$  nm genau lokalisiert ist, ergibt sich  $t_0 \approx 8.6 \cdot 10^{-15}$  s. Für einen Strahl von Buckeyball-Molekülen, deren Ort in einer Richtung senkrecht zum Strahl durch einen Kollimationsschlitz auf  $a = 1$   $\mu\text{m}$  genau festgelegt wird, erhält man dagegen  $t_0 \approx 0.011$  s. Bewegt sich der Strahl, wie in dem in der Fußnote auf S. 14 geschilderten Experiment, mit einer Geschwindigkeit von 220 m/s, legen die Moleküle während dieser Zeit in Strahlrichtung rund 2.5 Meter zurück. ■

### I.3.2 Impulsdarstellung und zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion

Im vorher konstruierten Wellenpaket (I.3.8),

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k \varphi_0(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{\hbar k^2}{2m} t)},$$

bezeichnet  $\varphi_0(\vec{k})$  die Amplitude dafür, dass in der Impulsverteilung der Impuls  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$  vorkommt. Entsprechend ist  $|\varphi_0(\vec{k})|^2$  die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte. Man kann also  $\varphi_0(\vec{k})$  als „Wellenfunktion im Impulsraum“ auffassen — besser: als „Impulsraumdarstellung des Zustandes“. Diese Terminologie impliziert insbesondere, dass ein und derselbe physikalische Zustand in verschiedenen Darstellungen betrachtet werden kann, neben der bisher benutzten Ortsdarstellung z.B. auch in der Impulsdarstellung. Da nun das gegebene Ortsraum-Wellenpaket zum Zeitpunkt  $t = 0$  gerade die Fourier-Transformierte der Impulsraum-Wellenfunktion ist, nämlich

$$\psi(\vec{r}, t=0) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k \varphi_0(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (\text{I.3.17})$$

---

<sup>16</sup>Ein Maß für die Breite einer Gauß-Funktion  $f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right)$  ist ihre Standardabweichung  $\Delta x = \sigma$  vom Mittelwert  $x_0$ .

kann man die zugehörige Impulsraum-Wellenfunktion daraus durch eine inverse Fourier-Transformation berechnen:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \psi(\vec{r}, t=0) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \int d^3k' \varphi_0(\vec{k}') e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \\
&= \int d^3k' \underbrace{\frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}}}_{\delta(\vec{k}-\vec{k}')} \varphi_0(\vec{k}') \\
&= \varphi_0(\vec{k}) .
\end{aligned} \tag{I.3.18}$$

Damit ergibt sich das folgende Schema für die Berechnung derjenigen „freien“ Wellenfunktion, die aus einem gegebenen „Anfangswert“  $\psi(\vec{r}, t=0)$  hervorgeht:

1. Bestimme die zum Anfangswert gehörige Impulsverteilung durch inverse Fourier-Transformation:

$$\varphi_0(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \psi(\vec{r}, t=0) . \tag{I.3.19}$$

2. Im Impulsraum wird die Zeitentwicklung einfach dadurch beschrieben, dass die zu  $\vec{k}$  gehörige Amplitude mit dem „Phasenfaktor“  $e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m}t} = e^{-i\omega(k)t}$  multipliziert wird:

$$\varphi(\vec{k}, t) = \varphi_0(\vec{k}) e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m}t} . \tag{I.3.20}$$

3. Die Wellenfunktion  $\psi(\vec{r}, t)$  zum Zeitpunkt  $t > 0$  ergibt sich aus dieser derart „propagierten“ Impulsverteilung durch Fourier-Transformation:

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \varphi(\vec{k}, t) . \tag{I.3.21}$$

Dieses Schema zeigt insbesondere, dass die durch die freie Schrödinger-Gleichung vermittelte Zeitentwicklung die Norm der Wellenfunktion erhält (d.h. dass  $\int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1$  für alle  $t > 0$ , sofern  $\int d^3r |\psi(\vec{r}, t=0)|^2 = 1$ ). Denn für die Multiplikation mit dem Phasenfaktor, der die Zeitentwicklung im Impulsraum beschreibt, ist das klar, und die Fourier-Transformation, mit deren Hilfe zwischen der Orts- und der Impulsdarstellung gewechselt wird, ist bekanntlich eine Isometrie.

## I.4 Operatoren im Hilbertraum, die Unschärferelation

Es wurde bereits festgestellt, dass die „physikalisch sinnvollen“ Wellenfunktionen  $\psi(\vec{r}, t)$  eines Teilchens (d.h. diejenigen Wellenfunktionen, die eine Wahrscheinlichkeitsinterpretation zulassen), *quadratintegabel* sind, so dass

$$\int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 \equiv \|\psi\|^2 < \infty . \tag{I.4.1}$$

Eine quadratintegrale Wellenfunktion mit Norm  $\|\tilde{\psi}\| > 0$  kann immer „auf Eins“ normiert werden: Ist  $\|\tilde{\psi}\| \neq 1$ , so betrachte man einfach die normierte Funktion

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{\|\tilde{\psi}\|} \tilde{\psi}(\vec{r}, t). \quad (\text{I.4.2})$$

Die Menge der (komplexwertigen) quadratintegralen Funktionen auf einem gegebenen Definitionsbereich  $\Omega$  bildet einen *Vektorraum*; die Wellenfunktionen können daher als Vektoren aufgefasst werden. Auf diesem Vektorraum wird durch

$$\langle \psi | \varphi \rangle \equiv \int_{\Omega} d^3 r \psi^*(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) \quad (\text{I.4.3})$$

ein *Skalarprodukt* definiert. (*Übungsaufgabe!*) Dabei ist allerdings eine formale Schwierigkeit zu beachten: Berücksichtigt man, dass quadratintegrale Funktionen nicht unbedingt stetig sein müssen und fasst das Integral im Lebesgue-Sinn auf, so folgt aus  $\langle \psi | \psi \rangle = 0$  noch *nicht*, dass  $\psi$  die Nullfunktion auf  $\Omega$  ist, vielmehr kann  $\psi$  immer noch auf einer beliebigen Untermenge von  $\Omega$ , die das Maß Null besitzt, von Null verschieden sein. Man hat daher alle Funktionen, die sich nur auf einer Menge vom Maß Null voneinander unterscheiden, zu identifizieren und diese Äquivalenzklassen als die eigentlichen Elemente des Vektorraums anzusehen.<sup>17</sup> Erst mit dieser Konstruktion wird die Form (I.4.3) tatsächlich ein echtes Skalarprodukt auf dem Raum der (Äquivalenzklassen von) quadratintegralen Funktionen, der damit die Struktur eines *Hilbertraums* erhält;<sup>18</sup> dieser Hilbertraum trägt die Bezeichnung  $\mathcal{L}^2(\Omega)$ . Da alle Hilbertraumelemente, die sich voneinander um einen von Null verschiedenen (komplexen) Faktor unterscheiden, nach Normierung auf den gleichen physikalischen Zustand führen, entspricht ein solcher Zustand einem *Strahl* im Hilbertraum.

### I.4.1 Erwartungswerte, Orts- und Impulsoperator

Da nun  $|\psi(\vec{r}, t)|^2$  die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür ist, das Teilchen bei einer Ortsmessung am Ort  $\vec{r}$  zu finden, ist die mit ihr gebildete Größe

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} \rangle &= \int d^3 r \vec{r} |\psi(\vec{r}, t)|^2 \\ &= \int d^3 r \psi^*(\vec{r}, t) \vec{r} \psi(\vec{r}, t) \\ &\equiv \langle \psi | \vec{r} | \psi \rangle \end{aligned} \quad (\text{I.4.4})$$

<sup>17</sup>Diese mathematischen Konsistenzüberlegungen spiegeln die Tatsache wider, dass der Wellenfunktion an einen einzigen Punkt keine unmittelbare physikalische Bedeutung zukommt; erst die über einen gewissen Raumbereich integrierte Wahrscheinlichkeitsdichte ist eine (statistisch) beobachtbare Größe. Konstruktionsgemäß ist das Resultat einer solchen Integration für aller Repräsentanten einer Funktionen-Äquivalenzklasse identisch.

<sup>18</sup>Ein Hilbertraum ist ein Vektorraum mit einem Skalarprodukt, der bezüglich der vom Skalarprodukt induzierten Norm  $\|\cdot\| = \langle \cdot | \cdot \rangle^{1/2}$  *vollständig* ist. Für die Vollständigkeit ist der Verzicht auf Stetigkeit wesentlich: So lässt sich z.B. eine nicht stetige Treppenfunktion als Grenzwert („im Sinne der Norm“) einer Folge stetiger Funktionen darstellen.

der Ortserwartungswert, d.h. der Erwartungswert derjenigen Verteilung, die sich ergibt, wenn für jedes Teilchen eines Ensembles identischer und identisch im Zustand  $\psi(\vec{r}, t)$  präparierter, sich gegenseitig nicht beeinflussender Teilchen sein Ort festgestellt wird. Betrachtet man die Wellenfunktion eines solchen Teilchens im Impulsraum,

$$\widehat{\psi}(\vec{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \psi(\vec{r}, t), \quad (\text{I.4.5})$$

so erhält man wegen  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  daraus sofort in analoger Weise den Impulserwartungswert:

$$\begin{aligned} \langle \vec{p} \rangle &= \int d^3k \hbar\vec{k} |\widehat{\psi}(\vec{k}, t)|^2 \\ &= \int d^3k \widehat{\psi}^*(\vec{k}, t) \hbar\vec{k} \widehat{\psi}(\vec{k}, t) \\ &\equiv \langle \widehat{\psi} | \hbar\vec{k} | \widehat{\psi} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{I.4.6})$$

Führt man hier im Integranden mittels (I.4.5) wieder die Ortsraum-Wellenfunktion ein, so erhält dieser Erwartungswert die Form

$$\langle \vec{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \int d^3r e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \psi^*(\vec{r}, t) \hbar\vec{k} \int d^3r' e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}'} \psi(\vec{r}', t). \quad (\text{I.4.7})$$

Nun wird der Impulsfaktor  $\hbar\vec{k}$  durch einen Differentialoperator dargestellt, der zunächst auf die ebene Welle  $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}'}$  wirkt und dann mittels einer partiellen Integration auf die Wellenfunktion  $\psi$  herübergewälzt wird:

$$\begin{aligned} \hbar\vec{k} \int d^3r' e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}'} \psi(\vec{r}', t) &= \int d^3r' \left( -\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}' e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}'} \right) \psi(\vec{r}', t) \\ &= \int d^3r' e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}'} \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}' \psi(\vec{r}', t), \end{aligned} \quad (\text{I.4.8})$$

wobei ausgenutzt wurde, dass aufgrund der Quadratintegrabilität von  $\psi$  bei der partiellen Integration keine Randterme auftreten. Mit der schon mehrfach vorgenommenen Vertauschung der Integrationsreihenfolge findet man schließlich

$$\begin{aligned} \langle \vec{p} \rangle &= \int d^3r \int d^3r' \underbrace{\frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}}_{\delta(\vec{r}-\vec{r}')} \psi^*(\vec{r}, t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}' \psi(\vec{r}', t) \\ &= \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (\text{I.4.9})$$

Man beachte, dass es hier im Unterschied zu dem früheren Ausdruck (I.4.6) *wesentlich* ist, dass der den Impuls repräsentierende Ableitungsbefehl mittig steht, da er nur auf das rechts von ihm stehende  $\psi$ , nicht jedoch auf das links von ihm stehende  $\psi^*$  wirkt.

In analoger Weise lässt sich auch der Ortserwartungswert mit Hilfe der Impulsraum-Wellenfunktion berechnen:

$$\begin{aligned}\langle \vec{r} \rangle &= \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \vec{r} \psi(\vec{r}, t) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r \int d^3k e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \widehat{\psi}^*(\vec{k}, t) \vec{r} \int d^3k' e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \widehat{\psi}(\vec{k}', t) .\end{aligned}\quad (\text{I.4.10})$$

Ähnlich wie in (I.4.8) wird nun der Ortsfaktor  $\vec{r}$  durch einen Differentialoperator dargestellt:

$$\begin{aligned}\vec{r} \int d^3k' e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \widehat{\psi}(\vec{k}', t) &= \int d^3k' \left( \frac{1}{i} \vec{\nabla}_{k'} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \right) \widehat{\psi}(\vec{k}', t) \\ &= \int d^3k' e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \left( -\frac{1}{i} \vec{\nabla}_{k'} \widehat{\psi}(\vec{k}', t) \right) .\end{aligned}\quad (\text{I.4.11})$$

Mit dieser Umformung erhält nun der Ortserwartungswert die zu (I.4.9) analoge Form

$$\begin{aligned}\langle \vec{r} \rangle &= \int d^3k \int d^3k' \underbrace{\frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}}}_{\delta(\vec{k}-\vec{k}')} \widehat{\psi}^*(\vec{k}, t) \left( -\frac{1}{i} \vec{\nabla}_{k'} \widehat{\psi}(\vec{k}', t) \right) \\ &= \int d^3k \widehat{\psi}^*(\vec{k}, t) \left( i \vec{\nabla}_k \widehat{\psi}(\vec{k}, t) \right) .\end{aligned}\quad (\text{I.4.12})$$

Während also in der klassischen Mechanik die „Phase“  $(\vec{r}(t), \vec{p}(t))$  eines Teilchens direkt durch die Lösung seiner Bewegungsgleichung bestimmt werden kann und die Eigenschaften dieses Teilchens unabhängig davon beschreibt, ob es beobachtet wird oder nicht, lässt die Quantenmechanik nur die Berechnung von Erwartungswerten für den Ausgang einer Messung z.B. des Ortes  $\vec{r}$  oder des Impulses  $\vec{p}$  zu.<sup>19</sup> Diese Berechnung erfolgt dadurch, dass einer in einem zumindest prinzipiell durchführbaren Experiment beobachtbaren Größe, also einer *Observablen*  $A$  (wie z.B. den Observablen  $A = \vec{r}$  oder  $A = \vec{p}$ ) eine konkrete Rechenvorschrift, also ein *Operator*  $\widehat{A}$  zugeordnet wird, die auf die Wellenfunktion  $\psi$  anzuwenden ist, die den jeweiligen physikalischen Zustand beschreibt. Die Auswertung eines solchen quantenmechanischen Erwartungswertes erfolgt stets nach dem Schema

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \widehat{A} \psi \rangle \equiv \langle \psi | \widehat{A} | \psi \rangle . \quad (\text{I.4.13})$$

Dabei hängt die Gestalt des Operators, der einer Observablen zuzuordnen ist, auch von der Darstellung der Wellenfunktion ab.<sup>20</sup> Aus den vorherigen Beispielen erhält man die folgende Tabelle:

<sup>19</sup>Da der Erwartungswert eine statistisch definierte Größe ist, kann ein von der Quantenmechanik vorhergesagter Erwartungswert nur mit Hilfe einer hinreichend großen Zahl von Messungen an identischen, identisch präparierten und sich gegenseitig nicht beeinflussenden Teilchen experimentell überprüft werden. Die Quantenmechanik ist eine statistische Theorie; sie macht *keine* Aussage über den Ausgang nur einer einzigen Messung!

<sup>20</sup>Zur strengen Definition eines Operators gehört neben der Angabe der „Rechenvorschrift“ auch die des Definitionsbereiches. Auf diesen Umstand und seine Konsequenzen wird in den folgenden mathematischen Ergänzungen I.4.2 und I.4.4 näher eingegangen.



	Ortsdarstellung	Impulsdarstellung
Ortsoperator $\widehat{r}$	Multiplikation mit $\vec{r}$	$i\vec{\nabla}_k = i\hbar\vec{\nabla}_p$
Impulsoperator $\widehat{p}$	$\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$	Multiplikation mit $\vec{p} = \hbar\vec{k}$
Operator der kin. Energie $\widehat{H}$	$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$	Multiplikation mit $\frac{(\hbar k)^2}{2m}$

### I.4.2 Mathematische Ergänzung: Lineare Operatoren

In der Quantenmechanik spielen *lineare* Operatoren eine besondere Rolle. Ein linearer Operator  $\widehat{A}$  auf einem Hilbertraum  $\mathcal{H}$  ist eine Abbildung, die Vektoren  $\psi$  aus dem Definitionsbereich  $\mathcal{D}(\widehat{A})$  — einem linearen Unterraum von  $\mathcal{H}$  — auf Vektoren  $\widehat{A}\psi$  derart abbildet, dass

$$\widehat{A}(\alpha\psi + \beta\varphi) = \alpha\widehat{A}\psi + \beta\widehat{A}\varphi \quad \text{für alle } \psi, \varphi \in \mathcal{D}(\widehat{A}) \text{ und alle } \alpha, \beta \in \mathbb{C}. \quad (\text{I.4.14})$$

Zum Beispiel sind die oben beschriebenen Operatoren des Ortes  $\widehat{x}$  und des Impulses  $\widehat{p}$  (genauer: deren Komponenten) lineare Operatoren auf dem Raum  $\mathcal{L}^2$  der quadratintegrablen Funktionen:

$$\widehat{x}: \psi \longrightarrow \vec{x}\psi \quad \text{mit } \mathcal{D}(\widehat{x}) = \{\psi \in \mathcal{L}^2 \mid x_j\psi \in \mathcal{L}^2; j = 1, 2, 3\} \quad (\text{I.4.15})$$

und

$$\widehat{p}: \psi \longrightarrow \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi \quad \text{mit } \mathcal{D}(\widehat{p}) = \{\psi \in \mathcal{L}^2 \mid \partial_j\psi \in \mathcal{L}^2; j = 1, 2, 3\}. \quad (\text{I.4.16})$$

Ein weiteres Beispiel für einen linearen Operator liefert die Fourier-Transformation: Dieser Transformation lässt sich formal ein Operator  $\widehat{F}$  zuordnen, dessen Wirkung auf eine Funktion  $\psi: \mathbb{R}^n \supset \Omega \rightarrow \mathbb{C}$  durch die Vorschrift

$$(\widehat{F}\psi)(\vec{k}) \equiv \widehat{\psi}(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \int_{\Omega} d^n x e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \psi(\vec{x}) \quad (\text{I.4.17})$$

gegeben wird.

Ein linearer Operator  $\widehat{A}$  heißt *beschränkt*, wenn eine Konstante  $c > 0$  existiert mit der Eigenschaft, dass

$$\|\widehat{A}\psi\| \leq c\|\psi\| \quad \text{für alle } \psi \in \mathcal{D}(\widehat{A}), \quad (\text{I.4.18})$$

wobei die Norm  $\|\cdot\|$  der Funktionen auf beiden Seiten dieser Ungleichung durch (I.4.1) definiert wird; die kleinste derartige Konstante  $c$  heißt die Norm  $\|\widehat{A}\|$  des Operators:

$$\|\widehat{A}\| = \sup_{\psi \in \mathcal{D}(\widehat{A})} \frac{\|\widehat{A}\psi\|}{\|\psi\|}. \quad (\text{I.4.19})$$

So besagt das Plancherel-Theorem, also die Tatsache, dass die Fourier-Transformation eine Isometrie ist, dass der Operator  $\widehat{F}$ , der diese Transformation gemäß (I.4.17) realisiert, die Norm „Eins“ trägt:

$$\|\widehat{F}\| = 1. \quad (\text{I.4.20})$$

Es ist einfach zu zeigen und sehr wichtig, dass ein beschränkter linearer Operator  $\widehat{A}$  auch *stetig* ist, d.h. die Konvergenz von Funktionenfolgen erhält: Wenn  $\lim_{n \rightarrow \infty} \psi_n$  existiert, dann auch  $\lim_{n \rightarrow \infty} \widehat{A}\psi_n$ . Stetige Operatoren, die zunächst nur auf einer dichten Teilmenge eines Hilbertraums  $\mathcal{H}$  definiert sind, können einfach auf ganz  $\mathcal{H}$  stetig fortgesetzt werden. Das Prinzip und die Zweckmäßigkeit dieser Fortsetzung wird durch die Fourier-Transformation verdeutlicht: Die Operation (I.4.17) ist zunächst nur für integrierbare Funktionen wohldefiniert.<sup>21</sup> In der Quantenmechanik wird der Operator  $\widehat{F}$  aber auf dem Raum  $\mathcal{L}^2$  der quadratintegrierbaren Funktionen benötigt; nicht jede quadratintegrierbare Funktion ist auch integrierbar. Da jedoch jede quadratintegrierbare Funktion  $\psi$  im Sinne der  $\mathcal{L}^2$ -Norm  $\|\cdot\|$  durch eine Folge integrierbarer Funktionen  $\psi_n$  approximiert werden kann, die integrierbaren Funktionen also dicht in  $\mathcal{L}^2$  liegen, kann  $\widehat{F}\psi$  mit Hilfe einer beliebigen solchen Folge durch

$$\widehat{F}\psi = \lim_{n \rightarrow \infty} \widehat{F}\psi_n \quad (\text{I.4.21})$$

eindeutig definiert und damit  $\widehat{F}$  auf den ganzen Raum  $\mathcal{L}^2$  fortgesetzt werden.

### I.4.3 Kommutatoren und die Heisenbergsche Unschärferelation

Zwei lineare Operatoren  $\widehat{A}$  und  $\widehat{B}$  können „multipliziert“, d.h. gemäß der Vorschrift  $(\widehat{A}\widehat{B})\psi = \widehat{A}(\widehat{B}\psi)$  nacheinander angewandt werden. Der Definitionsbereich dieses „Produktes“ ist offenbar

$$\mathcal{D}(\widehat{A}\widehat{B}) = \{\psi \in \mathcal{D}(\widehat{B}) \mid \widehat{B}\psi \in \mathcal{D}(\widehat{A})\}. \quad (\text{I.4.22})$$

Es ist offensichtlich, dass dieses „Produkt“ zweier Operatoren  $\widehat{A}$  und  $\widehat{B}$  *nicht* kommutativ ist; im allgemeinen ist  $\widehat{A}\widehat{B} \neq \widehat{B}\widehat{A}$ . Der „Grad der Nicht-Kommutativität“ wird beschrieben durch ihren *Kommutator*, d.h. durch die Differenz<sup>22</sup>

$$\widehat{A}\widehat{B} - \widehat{B}\widehat{A} \equiv [\widehat{A}, \widehat{B}]. \quad (\text{I.4.23})$$

Ein sehr wichtiges Beispiel nicht-kommutierender Operatoren liefern die Komponenten  $\widehat{p}_j = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j}$  und  $\widehat{x}_k = x_k$  des Impuls- bzw. Ortsoperators. Man findet sofort

$$\begin{aligned} \widehat{p}_j \widehat{x}_k \psi &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j} (x_k \psi) = \frac{\hbar}{i} \delta_{jk} \psi + x_k \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j} \psi, \\ \widehat{x}_k \widehat{p}_j \psi &= x_k \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j} \psi. \end{aligned} \quad (\text{I.4.24})$$

<sup>21</sup>Eine Funktion  $\psi : \mathbb{R}^n \supset \Omega \rightarrow \mathbb{C}$  heißt *integrierbar*, wenn  $\int_{\Omega} d^n x |\psi(\vec{x})|$  existiert.

<sup>22</sup>Man beachte, dass  $\mathcal{D}(\widehat{A}\widehat{B})$  nicht mit  $\mathcal{D}(\widehat{B}\widehat{A})$  übereinstimmen muss. Der Definitionsbereich des Kommutators ist daher  $\mathcal{D}([\widehat{A}, \widehat{B}]) = \mathcal{D}(\widehat{A}\widehat{B}) \cap \mathcal{D}(\widehat{B}\widehat{A})$ .

Also erhält man  $(\widehat{p}_j \widehat{x}_k - \widehat{x}_k \widehat{p}_j)\psi = \frac{\hbar}{i} \delta_{jk} \psi$  für jede Funktion  $\psi$ , und damit die Operatoridentität

$$[\widehat{p}_j, \widehat{x}_k] = \frac{\hbar}{i} \delta_{jk} . \quad (\text{I.4.25})$$

Wenn der Kommutator zweier Operatoren nicht verschwindet, die Operatoren also nicht vertauschen, dann bedeutet das, dass die durch diese Operatoren beschriebenen Observablen nicht gleichzeitig streuungsfrei („scharf“) gemessen werden können. Im Falle der Operatoren von Ort und Impuls wird dieser Zusammenhang durch die Heisenbergsche Unschärferelation ausgedrückt. Diese wichtige physikalische Feststellung wird aus dem folgenden mathematischen Hilfssatz abgeleitet werden.

**Satz:** Für alle quadratintegrablen Funktionen  $\psi : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{C}$ , für die  $|\vec{x}| \psi(\vec{x})$  und  $|\vec{k}| \widehat{\psi}(\vec{k})$  ebenfalls quadratintegrabel sind, gilt

$$\|\vec{\nabla} \psi\| \|\vec{x} \psi\| \geq \frac{n}{2} \|\psi\|^2 . \quad (\text{I.4.26})$$

Gleichheit gilt genau dann, wenn

$$\psi(\vec{x}) = N e^{-\frac{\alpha}{2} \vec{x}^2} \quad \text{mit reellem } \alpha > 0 . \quad (\text{I.4.27})$$

**Beweis:** Die bekannte Cauchy-Schwarzsche Ungleichung liefert sofort

$$\|\vec{\nabla} \psi\|^2 \|\vec{x} \psi\|^2 \geq |\langle \vec{\nabla} \psi | \vec{x} \psi \rangle|^2 .$$

Die rechte Seite dieser Ungleichung wird nun mit Hilfe einer partiellen Integration umgeformt, wobei aufgrund der Quadratintegrität keine Randterme auftreten:

$$\begin{aligned} \langle \vec{\nabla} \psi | \vec{x} \psi \rangle &= \int d^n x \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial}{\partial x_i} \psi(\vec{x}) \right)^* x_i \psi(\vec{x}) \\ &= - \int d^n x \sum_{i=1}^n \psi^*(\vec{x}) \frac{\partial}{\partial x_i} (x_i \psi(\vec{x})) \\ &= - \langle \psi | \vec{\nabla} \cdot (\vec{x} \psi) \rangle . \end{aligned} \quad (\text{I.4.28})$$

Die Produktregel liefert nun

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{x} \psi) = n \psi + \vec{x} \cdot (\vec{\nabla} \psi) , \quad (\text{I.4.29})$$

so dass

$$\langle \psi | \vec{\nabla} \cdot (\vec{x} \psi) \rangle = n \|\psi\|^2 + \langle \vec{x} \psi | \vec{\nabla} \psi \rangle . \quad (\text{I.4.30})$$

Damit erhält (I.4.28) die Form

$$\langle \vec{\nabla} \psi | \vec{x} \psi \rangle = -n \|\psi\|^2 - \langle \vec{x} \psi | \vec{\nabla} \psi \rangle ,$$

oder

$$2 \operatorname{Re} \langle \vec{\nabla} \psi | \vec{x} \psi \rangle = -n \|\psi\|^2. \quad (\text{I.4.31})$$

Nutzt man das auf der rechten Seite der Cauchy-Schwarzschen Ungleichung aus, erhält man sofort den ersten Teil der Behauptung:

$$\begin{aligned} \|\vec{\nabla} \psi\|^2 \|\vec{x} \psi\|^2 &\geq |\langle \vec{\nabla} \psi | \vec{x} \psi \rangle|^2 = (\operatorname{Re} \langle \vec{\nabla} \psi | \vec{x} \psi \rangle)^2 + (\operatorname{Im} \langle \vec{\nabla} \psi | \vec{x} \psi \rangle)^2 \\ &\geq \frac{n^2}{4} \|\psi\|^4. \end{aligned} \quad (\text{I.4.32})$$

Die Cauchy-Schwarzsche Ungleichung wird genau dann scharf, d.h. zu einer Gleichung, wenn  $\vec{\nabla} \psi$  und  $\vec{x} \psi$  linear abhängig sind, wenn also  $\vec{\nabla} \psi = -\alpha \vec{x} \psi$  mit zunächst beliebigem  $\alpha \in \mathbb{C}$ . Lösung dieser Differentialgleichung ist  $\psi = N e^{-\frac{\alpha}{2} \vec{x}^2}$ , wobei hier  $\operatorname{Re}(\alpha) > 0$  vorausgesetzt werden muss, damit  $\psi$  quadratintegrierbar ist. Damit auch die zweite Ungleichung dieser Kette scharf werden kann, muss  $\alpha$  schließlich reell sein, so dass  $\operatorname{Im} \langle \vec{\nabla} \psi | \vec{x} \psi \rangle = 0$ .  $\square$

Man überzeugt sich sofort, dass die Aussage dieses Hilfssatzes richtig bleibt, wenn man die Operatoren  $\vec{\nabla}$  und  $\vec{x}$  durch  $\frac{1}{i} \vec{\nabla} - \vec{k}_0$  und  $\vec{x} - \vec{x}_0$  ersetzt, wobei die Vektoren  $\vec{k}_0$  und  $\vec{x}_0$  vorläufig noch beliebig sind. Damit hat man dann

$$\|(\frac{1}{i} \vec{\nabla} - \vec{k}_0) \psi\| \cdot \|(\vec{x} - \vec{x}_0) \psi\| \geq \frac{n}{2} \|\psi\|^2; \quad (\text{I.4.33})$$

Gleichheit gilt nun für eine Gaußfunktion, die im Ort um  $\vec{x}_0$  herum zentriert ist, während die Impulsverschiebung um  $\vec{k}_0$  durch einen Phasenfaktor ausgedrückt wird:

$$\psi(\vec{x}) = N \exp\left(i \vec{k}_0 \cdot \vec{x} - \frac{\alpha}{2} (\vec{x} - \vec{x}_0)^2\right). \quad (\text{I.4.34})$$

Wählt man jetzt eine normierte Funktion  $\psi$ , so dass  $|\psi|^2$  als Wahrscheinlichkeitsdichte aufgefasst werden kann, und wählt weiterhin  $\vec{x}_0 = \langle \vec{x} \rangle$  und  $\vec{k}_0 = \langle \vec{k} \rangle$  als die zugehörigen Erwartungswerte im Orts- bzw. Impulsraum, erhalten die beiden Faktoren auf der linken Seite von (I.4.33) ebenfalls eine einfache wahrscheinlichkeitstheoretische Bedeutung:

$$\|(\vec{x} - \langle \vec{x} \rangle) \psi\|^2 = \langle \psi | (\vec{x} - \langle \vec{x} \rangle)^2 | \psi \rangle \equiv (\Delta x)^2 \quad (\text{I.4.35})$$

und

$$\|(\frac{1}{i} \vec{\nabla} - \langle \vec{k} \rangle) \psi\|^2 = \langle \psi | (\frac{1}{i} \vec{\nabla} - \langle \vec{k} \rangle)^2 | \psi \rangle \equiv (\Delta k)^2 \quad (\text{I.4.36})$$

sind genau die Varianzen der Orts- bzw. Impulsverteilung; deren Wurzeln  $\Delta x$  und  $\Delta k$  sind die zugehörigen Standardabweichungen. Diese Standardabweichungen charakterisieren die Größenordnung der statistischen Streuung der Resultate von Orts- bzw. Impulsmessungen an identischen und identisch präparierten, sich gegenseitig nicht beeinflussenden Teilchen. Eine solche quantenmechanische Standardabweichung wird auch als „Unschärfe“ bezeichnet; im allgemeinen Fall wird die Unschärfe  $\Delta A$  einer Observablen  $\hat{A}$  durch

$$\Delta A = \|(\hat{A} - \langle A \rangle_\psi) \psi\| \quad (\text{I.4.37})$$

gegeben. Dabei bedeutet  $\langle A \rangle_\psi$ , dass der Erwartungswert von  $\hat{A}$  bezüglich der durch  $\psi$  vermittelten Wahrscheinlichkeitsdichte gebildet wird. Zusammenfassend erhält man somit aus (I.4.33) die *Heisenbergsche Unschärferelation* in  $n$  Raumdimensionen: Die Streuungen der Resultate gleichzeitiger Orts- und Impulsmessungen erfüllen die Ungleichung

$$\Delta x \cdot \Delta k \geq \frac{n}{2} \quad \text{oder} \quad \Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} n. \quad (\text{I.4.38})$$

Das zugehörige „Wellenpaket minimaler Unschärfe“ (besser: Wellenpaket mit minimalem Unschärfeprodukt), für das diese Ungleichung scharf wird, lautet

$$\psi(\vec{x}) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{n}{4}} \exp\left(i\langle \vec{k} \rangle \cdot \vec{x} - \frac{\alpha}{2} (\vec{x} - \langle \vec{x} \rangle)^2\right). \quad (\text{I.4.39})$$

Es ist also nicht möglich, den Ort und den Impuls eines Teilchens gleichzeitig beliebig genau festzulegen: Befindet sich ein Teilchen z.B. in einem Zustand  $\psi$  mit einer kleinen Ortsunschärfe  $\Delta x$ , so muss seine Impulsunschärfe  $\Delta p$  so groß werden, dass die Ungleichung (I.4.38) erfüllt wird. Eine kleine Ortsunschärfe erzwingt also eine große Impulsunschärfe, und umgekehrt.

Ein kurze Rekapitulation des Beweises dieser Unschärferelation macht deutlich, dass die entscheidende Ursache, die dazu führt, dass auf der rechten Seite der Ungleichung (I.4.38) ein von Null verschiedener Wert auftaucht, gerade in der durch (I.4.29) ausgedrückten Produktregel besteht, d.h. letztlich in dem Umstand, dass Orts- und Impulsoperator nicht miteinander vertauschen. Auch für andere hermitesche Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  schließt Nichtvertauschbarkeit die gleichzeitige scharfe Messbarkeit der ihnen zugeordneten Observablen aus: Unter Ausnutzung der Cauchy-Schwarzschen Ungleichung erhält man nämlich die „allgemeine Unschärferelation“

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle \right|, \quad (\text{I.4.40})$$

die das Unschärfeprodukt  $\Delta A \cdot \Delta B$  auf den Kommutator  $[\hat{A}, \hat{B}]$  zurückführt (*Übungsaufgabe!*); die Heisenbergsche Unschärferelation (I.4.38) ergibt sich daraus als einfacher Spezialfall.

#### I.4.4 Mathematische Ergänzung: Hermitesche und selbstadjungierte Operatoren

Zwar sind die Wellenfunktionen eines Teilchens im allgemeinen komplex, aber die mit ihnen gebildeten Erwartungswerte, die ja das Ergebnis einer Messreihe charakterisieren, müssen stets reell sein. Das führt zunächst zur Definition der hermiteschen (oder symmetrischen) Operatoren:

*Ein linearer Operator  $\hat{H}$  auf einem Hilbertraum  $\mathcal{H}$ , dessen Definitionsbereich  $\mathcal{D}(\hat{H})$  dicht in  $\mathcal{H}$  ist, heißt hermitesch, wenn alle seine Erwartungswerte reell sind:*

$$\langle \psi | \hat{H} \psi \rangle \in \mathbb{R} \quad \text{für alle } \psi \in \mathcal{D}(\hat{H}). \quad (\text{I.4.41})$$

Äquivalent dazu ist die folgende Definition:

*Ein linearer Operator  $\hat{H}$  auf einem Hilbertraum  $\mathcal{H}$ , dessen Definitionsbereich  $\mathcal{D}(\hat{H})$  dicht in  $\mathcal{H}$  ist, heißt hermitesch, wenn*

$$\langle \varphi | \hat{H} \psi \rangle = \langle \hat{H} \varphi | \psi \rangle \quad \text{für alle } \varphi, \psi \in \mathcal{D}(\hat{H}) . \quad (\text{I.4.42})$$

Ein hermitescher Operator kann also „ohne Änderung im Skalarprodukt auf die andere Seite herübergewälzt“ werden.

■ **Beispiel:** Der Operator der kinetischen Energie auf einem beschränkten Intervall

Ein einfaches Beispiel für einen solchen hermiteschen Operator liefert der Operator der kinetischen Energie für die Bewegung auf einem eindimensionalen Intervall  $[a, b]$ :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} . \quad (\text{I.4.43})$$

Der zugrundeliegende Hilbertraum ist dabei der Raum  $\mathcal{L}^2([a, b])$  der auf diesem Intervall quadratintegrierbaren Funktionen; der Definitionsbereich  $\mathcal{D}(\hat{H})$  bestehe aus den zweimal differenzierbaren Funktionen, die Dirichlet-Randbedingungen erfüllen, also am Rand des Intervalls verschwinden:

$$\mathcal{D}(\hat{H}) = \{ \psi \in \mathcal{L}^2([a, b]) \mid \psi' \in \mathcal{L}^2([a, b]), \psi'' \in \mathcal{L}^2([a, b]), \psi(a) = \psi(b) = 0 \} .$$

Dann gilt

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \hat{H} \psi \rangle &= \int_a^b dx \varphi^*(x) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \psi(x) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \varphi^*(x) \frac{d\psi(x)}{dx} \Big|_a^b + \frac{\hbar^2}{2m} \int_a^b dx \left( \frac{d\varphi^*(x)}{dx} \right) \frac{d\psi(x)}{dx} \\ &= 0 + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d\varphi^*(x)}{dx} \psi(x) \Big|_a^b - \frac{\hbar^2}{2m} \int_a^b dx \left( \frac{d^2\varphi^*(x)}{dx^2} \right) \psi(x) \\ &= \int_a^b dx \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} \right)^* \psi(x) \\ &= \langle \hat{H} \varphi | \psi \rangle , \end{aligned} \quad (\text{I.4.44})$$

wobei die Randterme bei beiden partiellen Integrationen aufgrund der Dirichlet-Randbedingungen an  $\varphi$  und  $\psi$  verschwinden. Also ist  $\hat{H}$  auf  $\mathcal{D}(\hat{H})$  hermitesch; dieser Definitionsbereich liegt dicht in  $\mathcal{L}^2([a, b])$ . ■

Ein Operator, der eine quantenmechanische Observable darstellen soll, muss mindestens hermitesch sein, um die Realität der Erwartungswerte zu gewährleisten. In der mathematischen Physik wird von solchen Operatoren allerdings nicht nur Hermitezität, sondern

auch Selbstadjungiertheit gefordert. Der Unterschied zwischen hermiteschen und selbstadjungierten Operatoren betrifft nicht die „Rechenvorschrift“, sondern „nur“ den Definitionsbereich. Trotzdem ist dieser Unterschied in manchen Fällen auch in physikalischer Hinsicht wichtig; er soll daher in dieser Ergänzung kurz skizziert werden.

Zunächst wird dazu das Adjungierte eines beschränkten, also stetigen linearen Operators definiert:

*Sei  $\hat{A}$  ein beschränkter, überall auf einem Hilbertraum  $\mathcal{H}$  definierter linearer Operator. Der zu  $\hat{A}$  adjungierte Operator  $\hat{A}^\dagger$  ist derjenige Operator, für den*

$$\langle \varphi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \varphi | \psi \rangle \quad \text{für alle } \varphi, \psi \in \mathcal{H}. \quad (\text{I.4.45})$$

Ein beschränkter Operator kann also im Skalarprodukt auf die andere Seite gewälzt werden, wenn er dabei durch sein Adjungiertes ersetzt wird. Das doppelt Adjungierte  $(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A}^{\dagger\dagger}$  eines beschränkten Operators  $\hat{A}$  ist identisch mit  $\hat{A}$ . Sind  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  zwei beschränkte Operatoren, so ist  $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger$ .

Typische Operatoren für physikalische Observablen sind jedoch *unbeschränkt* und daher nicht stetig. In diesem Fall greift das in Abschnitt I.4.2 am Beispiel der Fourier-Transformation erläuterte Fortsetzungsprinzip nicht, so dass nun *nicht* mehr vorausgesetzt werden kann, dass der Operator auf dem gesamten Hilbertraum definiert ist. Daher muss die Definition des adjungierten Operators entsprechend modifiziert werden:

*Sei  $\hat{A}$  ein linearer Operator auf einem Hilbertraum  $\mathcal{H}$ , dessen Definitionsbereich  $\mathcal{D}(\hat{A})$  dicht in  $\mathcal{H}$  liegt. Der zu  $\hat{A}$  adjungierte Operator  $\hat{A}^\dagger$  ist derjenige Operator, für den*

$$\langle \varphi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \varphi | \psi \rangle \quad \text{für alle } \psi \in \mathcal{D}(\hat{A}) \text{ und alle } \varphi \in \mathcal{D}(\hat{A}^\dagger). \quad (\text{I.4.46})$$

Dabei ist  $\mathcal{D}(\hat{A}^\dagger)$  wie folgt gegeben:  $\varphi$  liegt in  $\mathcal{D}(\hat{A}^\dagger)$  genau dann, wenn ein Vektor  $\chi \in \mathcal{H}$  existiert mit der Eigenschaft, dass  $\langle \chi | \psi \rangle = \langle \varphi | \hat{A} \psi \rangle$  für alle  $\psi \in \mathcal{D}(\hat{A})$ . Die Bedingung, dass  $\mathcal{D}(\hat{A})$  in  $\mathcal{H}$  dicht liegt, garantiert die Eindeutigkeit dieses Vektors  $\chi$ . Daher kann  $\hat{A}^\dagger$  durch  $\hat{A}^\dagger \varphi = \chi$  definiert werden.

Das doppelt Adjungierte existiert, falls auch  $\mathcal{D}(\hat{A}^\dagger)$  dicht ist. Dann ist  $\hat{A}^{\dagger\dagger}$  eine *Erweiterung* von  $\hat{A}$ , d.h. ein Operator, der auf einem größeren Bereich als  $\hat{A}$  definiert ist und auf  $\mathcal{D}(\hat{A})$  mit  $\hat{A}$  übereinstimmt.

Die Definition eines selbstadjungierten Operators ist nun klar:

*Ein linearer Operator  $\hat{A}$  heißt selbstadjungiert, wenn*

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A}. \quad (\text{I.4.47})$$

Diese Definition verlangt insbesondere auch die Gleichheit der Definitionsbereiche  $\mathcal{D}(\hat{A})$  und  $\mathcal{D}(\hat{A}^\dagger)$ . Genau das ist der entscheidende Punkt: Wenn nämlich  $\hat{A}$  lediglich hermitesch ist, gilt zwar gemäß (I.4.42)

$$\langle \varphi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \hat{A} \varphi | \psi \rangle \quad (\text{I.4.48})$$

für alle  $\varphi, \psi \in \mathcal{D}(\widehat{A})$ . Die Definition des adjungierten Operators zeigt zudem, dass jedes  $\varphi \in \mathcal{D}(\widehat{A})$  auch in  $\mathcal{D}(\widehat{A}^\dagger)$  liegt und dass  $\widehat{A}^\dagger \varphi = \widehat{A} \varphi$  für alle  $\varphi \in \mathcal{D}(\widehat{A}^\dagger)$ . Daraus folgt jedoch *nicht*, dass  $\widehat{A}$  und  $\widehat{A}^\dagger$  identisch sind, da ja  $\mathcal{D}(\widehat{A}^\dagger)$  größer sein kann als  $\mathcal{D}(\widehat{A})$ ! Wenn also  $\widehat{A}$  nur hermitesch ist, dann ist  $\widehat{A}^\dagger$  eine Erweiterung von  $\widehat{A}$ :

- Ist  $\widehat{A}$  hermitesch, gilt  $\widehat{A} = \widehat{A}^\dagger$  auf  $\mathcal{D}(\widehat{A}) \subset \mathcal{D}(\widehat{A}^\dagger)$ .

Selbstadjungiertheit verlangt jedoch mehr:

- Ist  $\widehat{A}$  selbstadjungiert, gilt  $\widehat{A} = \widehat{A}^\dagger$  auf  $\mathcal{D}(\widehat{A}) = \mathcal{D}(\widehat{A}^\dagger)$ .

■ **Beispiel:** Der Impulsoperator auf einem beschränkten Intervall

Die Tatsache, dass die vorherigen mathematischen Begriffsbildungen auch physikalisch sinnvoll sind und von einer guten, d.h. scharf messbaren Observablen nicht nur Hermitizität, sondern sogar Selbstadjungiertheit zu fordern ist, wird verdeutlicht durch das Beispiel des Impulsoperators für die eindimensionale Bewegung auf dem Intervall  $[a, b]$ , wobei erneut Dirichlet-Randbedingungen gestellt werden. Die „Rechenvorschrift“ lautet also

$$\widehat{A} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}; \quad (\text{I.4.49})$$

der Definitionsbereich sei

$$\mathcal{D}(\widehat{A}) = \{\psi \in \mathcal{L}^2([a, b]) \mid \psi' \in \mathcal{L}^2([a, b]), \psi(a) = \psi(b) = 0\}.$$

Dann folgt

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \widehat{A} \psi \rangle &= \int_a^b dx \varphi^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi(x) \\ &= \frac{\hbar}{i} \varphi^*(x) \psi(x) \Big|_a^b - \frac{\hbar}{i} \int_a^b dx \frac{d\varphi^*(x)}{dx} \psi(x) \\ &\stackrel{(*)}{=} 0 + \int_a^b dx \left( \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \varphi(x) \right)^* \psi(x) \\ &= \langle \widehat{A}^\dagger \varphi | \psi \rangle = \langle \widehat{A} \varphi | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (\text{I.4.50})$$

Damit ist  $\widehat{A}$  offensichtlich hermitesch. Nun ist aber an der mit (\*) gekennzeichneten Stelle lediglich die Dirichlet-Randbedingung für  $\psi$  verwendet worden, die das Verschwinden der Randterme garantiert; an  $\varphi$  mussten keine derartigen Forderungen gestellt werden. Daher ist hier der Definitionsbereich von  $\widehat{A}^\dagger$  echt größer als der von  $\widehat{A}$ :

$$\mathcal{D}(\widehat{A}^\dagger) = \{\psi \in \mathcal{L}^2([a, b]) \mid \psi' \in \mathcal{L}^2([a, b])\}.$$

Folglich ist  $\widehat{A}^\dagger$  eine nichttriviale Erweiterung von  $\widehat{A}$ ; der Operator  $\widehat{A}$  ist somit zwar hermitesch, aber nicht selbstadjungiert. Damit entspricht der Impulsoperator für ein in einem



beschränkten Raumgebiet eingesperartes Teilchen *keiner* „guten“ Observablen. Vor dem Hintergrund der Heisenbergschen Unschärferelation ist das einleuchtend: Die Lokalisierung des Teilchens in einem beschränkten Gebiet, also die Beschränkung der Ortsunschärfe nach oben, erzwingt eine von Null verschiedene untere Schranke für die Impulsunschärfe, schließt also die streuungsfreie Messbarkeit des Impulses aus. Es scheint bemerkenswert, dass sich diese „einfache“ Physik hier in dem subtilen mathematischen Unterschied zwischen Hermitizität und Selbstadjungiertheit niederschlägt.

Schließlich ist es lohnend, sich vor diesem Hintergrund noch einmal die entsprechende Umformung (I.4.44) für den Operator  $\hat{H}$  der kinetischen Energie anzusehen: Dort wurden die Randbedingungen für  $\psi$  und  $\varphi$  benötigt, so dass  $\mathcal{D}(\hat{H}) = \mathcal{D}(\hat{H}^\dagger)$ . Der Operator  $\hat{H}$  ist daher nicht nur hermitesch, sondern sogar selbstadjungiert und entspricht somit einer „guten“ Observablen. ■

## I.5 Die Schrödinger-Gleichung für die Bewegung in einem Potentialfeld

Die „freie“ Schrödinger-Gleichung (I.3.7) für die Bewegung eines Teilchens der Masse  $m$  enthält auf der rechten Seite den Operator der kinetischen Energie,

$$\hat{H}_{\text{kin}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta, \quad (\text{I.5.1})$$

der aus der Hamilton-Funktion  $H = \frac{p^2}{2m}$  eines klassischen freien Teilchens nach Ersetzung des klassischen Impulses  $\vec{p}$  durch den Impulsoperator  $\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$  hervorgeht. Wenn das Teilchen jedoch nicht frei ist, sondern sich in einem Potentialfeld  $V(\vec{r})$  bewegt, lautet die klassische Hamilton-Funktion

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}). \quad (\text{I.5.2})$$

Es ist dann naheliegend, die quantenmechanische Zeitentwicklung der Wellenfunktion des Teilchens mit Hilfe des *Hamilton-Operators*

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(\hat{\vec{r}}) \quad (\text{I.5.3})$$

zu beschreiben, wobei die Wirkung des Operators  $V(\hat{\vec{r}})$  im Ortsraum durch Multiplikation der Potentialfunktion  $V(\vec{r})$  mit der Wellenfunktion  $\psi(\vec{r}, t)$  gegeben wird. Ersetzt man in (I.3.7) nun  $\hat{H}_{\text{kin}}$  durch  $\hat{H}$ , erhält man die *zeitabhängige Schrödinger-Gleichung*:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}, t). \quad (\text{I.5.4})$$

Diese Erweiterung der vorherigen Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen scheint zwar naheliegend, beruht jedoch lediglich auf einem Plausibilitätsargument. Dennoch beschreibt diese Gleichung aller bisher vorliegenden Erfahrung nach das Naturgeschehen im nicht-relativistischen, „mikroskopischen“ (d.h. atomaren) Bereich in jeder Hinsicht zutreffend.

### I.5.1 Wahrscheinlichkeitsdichte und Kontinuitätsgleichung

Aus der Schrödinger-Gleichung (I.5.4) erhält man nun sofort eine Gleichung für die zeitliche Veränderung der Wahrscheinlichkeitsdichte  $\varrho(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)$ :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \varrho(\vec{r}, t) &= \left( \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\vec{r}, t) \right) \psi(\vec{r}, t) + \psi^*(\vec{r}, t) \left( \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) \right) \\
 &= \left( -\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi^*(\vec{r}, t) \right) \psi(\vec{r}, t) + \psi^*(\vec{r}, t) \left( \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \right) \\
 &= -\frac{1}{i\hbar} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi^*(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}, t) \right) \psi(\vec{r}, t) \\
 &\quad + \frac{1}{i\hbar} \psi^*(\vec{r}, t) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t) \right) \\
 &= -\frac{\hbar}{2im} \left( \psi^*(\vec{r}, t) \Delta \psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t) \Delta \psi^*(\vec{r}, t) \right). \tag{I.5.5}
 \end{aligned}$$

Zu fordern ist jetzt ein lokaler Erhaltungssatz für die Wahrscheinlichkeitsdichte in Form einer Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \varrho(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0. \tag{I.5.6}$$

Die Gesamtwahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo im Raum zu finden, ist eine natürliche „globale“ Erhaltungsgröße. Die Kontinuitätsgleichung macht eine differentielle, d.h. lokale und daher stärkere Aussage: Die Wahrscheinlichkeit dafür, das Teilchen in einem beliebigen Teilvolumen des Raumes zu finden, kann sich nur dadurch ändern, dass Wahrscheinlichkeit vermittels einer *Wahrscheinlichkeitsstromdichte*  $\vec{j}(\vec{r}, t)$  in das betrachtete Volumen hinein- oder aus ihm herausfließt. In dieser Hinsicht verhält sich die quantenmechanische Dichte  $\varrho(\vec{r}, t)$  ebenso wie die in der klassischen Elektrodynamik betrachtete Ladungsdichte; für diese existiert aufgrund der Tatsache, dass die Gesamtladung lokal erhalten ist, ebenfalls eine Kontinuitätsgleichung der Form (I.5.6).

Mit Hilfe der Greenschen Identität lässt sich der Vektor  $\vec{j}(\vec{r}, t)$  der Wahrscheinlichkeitsstromdichte sofort angeben: Aus (I.5.5) folgt

$$\frac{\partial}{\partial t} \varrho(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar}{2im} \vec{\nabla} \cdot \left( \psi^*(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}, t) \right), \tag{I.5.7}$$

so dass

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{2im} \left( \psi^*(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}, t) \right). \tag{I.5.8}$$

Durch Integration über ein beliebiges Volumen  $\Omega$  und Anwendung des Gaußschen Integralsatzes erhält man aus der Kontinuitätsgleichung (I.5.6) wie üblich die Integralform des Erhaltungssatzes:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} d^3r \varrho(\vec{r}, t) + \int_{\partial\Omega} d\vec{f} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0. \tag{I.5.9}$$

Die Änderung der Wahrscheinlichkeit dafür, das Teilchen in  $\Omega$  anzutreffen, entspricht also genau der Wahrscheinlichkeit, die durch den Rand  $\partial\Omega$  hindurchtritt. Die Erhaltung der Gesamtwahrscheinlichkeit ergibt sich formal durch Integration über ein Volumen  $\Omega_\infty$ , dessen Größe nach unendlich strebt und das sämtliche Wahrscheinlichkeitsströme in sich einschließt, so dass durch seine Oberfläche kein Strom mehr hindurchtreten kann:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega_\infty} d^3r \varrho(\vec{r}, t) = 0 ; \quad (\text{I.5.10})$$

diese Gleichung drückt genau die schon bekannte zeitliche Konstanz der Norm (I.4.1) der Wellenfunktion aus.

### I.5.2 Zeitableitung von Erwartungswerten

Für den mit einer Wellenfunktion  $\psi(\vec{r}, t)$  gebildeten Erwartungswert

$$\langle A \rangle = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.5.11})$$

einer Observablen  $A$  liefert die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung ebenfalls eine Gleichung, die seine zeitliche Veränderung beschreibt:

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \int d^3r \left[ \left( -\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi^* \right) \hat{A} \psi + \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi + \psi^* \hat{A} \left( \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi \right) \right] , \quad (\text{I.5.12})$$

wobei berücksichtigt wurde, dass der Operator  $\hat{A}$  eventuell selbst explizit zeitabhängig ist. Da nun der Hamilton-Operator hermitesch ist, kann der erste Beitrag in die Form

$$\int d^3r \left( -\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi^* \right) \hat{A} \psi = -\frac{1}{i\hbar} \int d^3r \psi^* \hat{H} \hat{A} \psi \quad (\text{I.5.13})$$

gebracht werden. Damit erhält man dann aus (I.5.12) die gesuchte Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle &= -\frac{1}{i\hbar} \int d^3r \psi^* \left( \hat{H} \hat{A} - \hat{A} \hat{H} \right) \psi + \int d^3r \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle . \end{aligned} \quad (\text{I.5.14})$$

Diese quantenmechanische Gleichung erinnert stark an die Veränderung einer klassischen Größe  $A(p, q; t)$ , die in dem von einer Hamilton-Funktion  $H$  erzeugten Fluss „mitschwimmt“:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} A(p, q; t) &= \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) + \frac{\partial A}{\partial t} \\ &= \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial A}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial A}{\partial p_i} \right) + \frac{\partial A}{\partial t} \\ &= \{H, A\} + \frac{\partial A}{\partial t} , \end{aligned} \quad (\text{I.5.15})$$

wobei  $\{ \cdot, \cdot \}$  die bekannte *Poisson-Klammer* bezeichnet;  $f$  ist die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems. In dem quantenmechanischen (formalen) Analogon (I.5.14) dieser Gleichung wird die Poisson-Klammer durch einen Kommutator ersetzt. Das ist kein Einzelfall: So entspricht etwa die schon bekannte Operatorgleichung

$$\frac{i}{\hbar} [\widehat{p}_j, \widehat{x}_k] = \delta_{jk} , \quad (\text{I.5.16})$$

die die Nicht-Vertauschbarkeit von Orts- und Impulsoperatoren ausdrückt, der aus der klassischen Mechanik vertrauten fundamentalen Poisson-Klammer

$$\{p_j, q_k\} = \delta_{jk} . \quad (\text{I.5.17})$$

Übrigens besitzt auch der quantenmechanische Befund, dass nicht-kommutierende Observable nicht gleichzeitig scharf gemessen werden können, ein klassisches Pendant: Klassische Größen, deren Poisson-Klammer nicht verschwindet, erzeugen nicht-kommutierende Flüsse im Phasenraum und können daher nicht gleichzeitig als kanonische Koordinaten dienen.

### I.5.3 Die Schrödinger-Gleichung eines Teilchens im elektromagnetischen Feld

Ein klassisches Teilchen mit der Masse  $m$  und der Ladung  $e$  erfährt in der Überlagerung eines elektrischen Feldes  $\vec{E} = \vec{E}(\vec{r}, t)$  und eines magnetischen Feldes  $\vec{B} = \vec{B}(\vec{r}, t)$  die Lorentz-Kraft

$$\frac{d}{dt} m\vec{v} = e \left( \vec{E} + \vec{v} \times \vec{B} \right) . \quad (\text{I.5.18})$$

Zieht man, wie in der Elektrodynamik üblich, zur Beschreibung der Felder ein Vektorpotential  $\vec{A} = \vec{A}(\vec{r}, t)$  und ein skalares Potential  $\Phi = \Phi(\vec{r}, t)$  heran, so dass

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad \text{und} \quad \vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi - \frac{\partial}{\partial t} \vec{A} , \quad (\text{I.5.19})$$

erhält man die Lorentz-Kraft in der Form

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} m\vec{v} &= e \left( -\vec{\nabla}\Phi - \frac{\partial}{\partial t} \vec{A} + \vec{v} \times \vec{\nabla} \times \vec{A} \right) \\ &= e \left( -\vec{\nabla}\Phi - \frac{\partial}{\partial t} \vec{A} - (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{A} + \vec{\nabla} (\vec{v} \cdot \vec{A}) \right) , \end{aligned} \quad (\text{I.5.20})$$

wobei die Identität

$$\vec{v} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = \vec{\nabla} (\vec{v} \cdot \vec{A}) - (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{A} \quad (\text{I.5.21})$$

benutzt wurde. Beachtet man nun noch, dass

$$(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{A} + \frac{\partial}{\partial t} \vec{A} = \frac{d}{dt} \vec{A} \quad (\text{I.5.22})$$

die totale Ableitung des Vektorpotentials ist, in dem sich das Teilchen mit der Geschwindigkeit  $\vec{v}$  bewegt, erhält man daraus sofort die Bewegungsgleichung des Teilchens in der Form

$$\frac{d}{dt} (m\vec{v} + e\vec{A}) = -e\vec{\nabla} (\Phi - \vec{v} \cdot \vec{A}) . \quad (\text{I.5.23})$$

Um schließlich die Hamilton-Funktion eines geladenen Teilchens in einem elektromagnetischen Feld angeben zu können, muss nun zunächst seine Lagrange-Funktion konstruiert werden, also eine Funktion  $L = L(\vec{r}, \vec{v}, t)$ , deren Euler-Lagrange-Gleichungen

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = \frac{\partial L}{\partial x_i} \quad (\text{I.5.24})$$

diese Bewegungsgleichung (I.5.23) ergeben. Man sieht sofort, dass die Funktion

$$L(\vec{r}, \vec{v}, t) = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 - e \left( \Phi(\vec{r}, t) - \vec{v} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) \right) \quad (\text{I.5.25})$$

diese Forderung erfüllt: Einserseits ist

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = \frac{d}{dt} (m\dot{x}_i + eA_i) , \quad (\text{I.5.26})$$

andererseits gilt

$$\frac{\partial L}{\partial x_i} = -e \frac{\partial}{\partial x_i} (\Phi - \vec{v} \cdot \vec{A}) . \quad (\text{I.5.27})$$

Der Übergang vom Lagrange- zum Hamilton-Formalismus geschieht nun dadurch, dass die Geschwindigkeitsvariablen zugunsten der kanonischen Impulskoordinaten

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} \quad (\text{I.5.28})$$

eliminiert werden. Diese Vorschrift führt mit der Lagrange-Funktion (I.5.25) unmittelbar auf den kanonischen Impulsvektor

$$\vec{p} = m\vec{v} + e\vec{A} , \quad (\text{I.5.29})$$

der *nicht* mit dem mechanischen Impuls  $\vec{p}_{\text{mech}} = m\vec{v}$  des Teilchens übereinstimmt, sondern einen Anteil enthält, der vom elektromagnetischen Feld herrührt. Die gesuchte Hamilton-Funktion  $H = H(\vec{p}, \vec{r}, t)$  ergibt sich dann durch eine Legendre-Transformation,

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^3 \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} \dot{x}_i - L \\ &= m\vec{v}^2 + e\vec{v} \cdot \vec{A} - \left( \frac{1}{2}m\vec{v}^2 - e\Phi + e\vec{v} \cdot \vec{A} \right) \\ &= \frac{1}{2}m\vec{v}^2 + e\Phi , \end{aligned} \quad (\text{I.5.30})$$

wobei noch mit Hilfe der Beziehung (I.5.29) die Geschwindigkeit durch den kanonischen Impuls ausgedrückt werden muss: Die Hamilton-Funktion eines Teilchens mit der Ladung  $e$  in einem elektromagnetischen Feld, das durch ein Vektorpotential  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  und ein skalares Potential  $\Phi(\vec{r}, t)$  beschrieben wird, lautet daher<sup>23</sup>

$$H(\vec{p}, \vec{r}, t) = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - e\vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2 + e\Phi(\vec{r}, t). \quad (\text{I.5.31})$$

Von entscheidender Bedeutung ist nun die experimentell abgesicherte Tatsache, dass bei der „Quantisierung“ des Systems, also beim Übergang zu einem quantenmechanischen Teilchen, die bekannte Ersetzungsvorschrift  $\vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$  nicht auf den mechanischen Impuls  $\vec{p}_{\text{mech}} = m\vec{v}$ , sondern auf den *kanonischen* Impuls (I.5.29) anzuwenden ist. Daher ergibt sich für ein quantenmechanisches geladenes Teilchen in einem elektromagnetischen Feld die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2 \psi(\vec{r}, t) + e\Phi(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t). \quad (\text{I.5.32})$$

Um die zugehörige Wahrscheinlichkeitsstromdichte zu erhalten, wird einerseits diese Gleichung mit der konjugiert komplexen Wellenfunktion  $\psi^*$  multipliziert, andererseits das konjugiert komplexe der Gleichung mit  $\psi$  selbst:

$$\begin{aligned} i\hbar \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \frac{1}{2m} \psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right)^2 \psi + e\Phi \psi^* \psi; \\ -i\hbar \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} &= \frac{1}{2m} \psi \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} + e\vec{A} \right)^2 \psi^* + e\Phi \psi^* \psi. \end{aligned} \quad (\text{I.5.33})$$

Bei der Nacheinanderausführung der „verschobenen Impulsoperatoren“ ist hier darauf zu achten, dass der Nabla-Operator auch auf das Vektorpotential wirkt, sofern er links von ihm steht: So gilt z.B.

$$\begin{aligned} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right)^2 \psi &= \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right) \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right) \psi \\ &= -\hbar^2 \Delta \psi - \frac{\hbar e}{i} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) \psi - 2e\vec{A} \cdot \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi + e^2 \vec{A}^2 \psi. \end{aligned} \quad (\text{I.5.34})$$

Durch Subtraktion der beiden Gleichungen (I.5.33) erhält man daher

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^* \psi &= \frac{1}{2m} \left[ \psi^* (-\hbar^2 \Delta \psi) - \psi^* \left( \frac{\hbar e}{i} \vec{\nabla} \cdot \vec{A} \right) \psi - 2\psi^* e\vec{A} \cdot \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi \right] \\ &\quad - \frac{1}{2m} \left[ \psi (-\hbar^2 \Delta \psi^*) + \psi \left( \frac{\hbar e}{i} \vec{\nabla} \cdot \vec{A} \right) \psi^* + 2\psi e\vec{A} \cdot \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi^* \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} (\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*) - \frac{\hbar e}{im} \vec{\nabla} \cdot (\vec{A} \psi^* \psi), \end{aligned} \quad (\text{I.5.35})$$

<sup>23</sup>Man beachte: Das Elektron trägt mit dieser Konvention die Ladung  $-e$ !

oder

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi^* \psi = -\frac{\hbar}{2im} \vec{\nabla} \cdot (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) + \frac{e}{m} \vec{\nabla} \cdot (\vec{A} \psi^* \psi). \quad (\text{I.5.36})$$

Auch für ein geladenes Teilchen in einem elektromagnetischen Feld gilt also eine Kontinuitätsgleichung der bekannten Form  $\frac{\partial}{\partial t} \rho + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$ , wobei nun die Stromdichte durch

$$\begin{aligned} \vec{j} &= \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) - \frac{e}{m} \vec{A} \psi^* \psi \\ &= \frac{1}{2m} \left[ \psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right) \psi - \psi \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} + e\vec{A} \right) \psi^* \right] \end{aligned} \quad (\text{I.5.37})$$

gegeben wird.

#### I.5.4 Kombinierte Phasen-Eich-Transformation

Wie aus der klassischen Elektrodynamik bekannt ist, sind die elektromagnetischen Potentiale nicht eindeutig. Sind  $\vec{A}, \Phi$  gegeben und ist  $\chi = \chi(\vec{r}, t)$  eine beliebige *Eichfunktion*, so liefern die damit „umgezeichneten“ Potentiale

$$\vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla} \chi \quad \text{und} \quad \Phi' = \Phi - \frac{\partial}{\partial t} \chi \quad (\text{I.5.38})$$

dieselben physikalischen Felder  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}'$  und  $\vec{E} = -\vec{\nabla} \Phi' - \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}'$  wie die ursprünglichen Potentiale  $\vec{A}$  und  $\Phi$ . In der Schrödinger-Gleichung (I.5.32) treten nun nicht die Felder  $\vec{E}$  und  $\vec{B}$  selbst auf, sondern ihre Potentiale, die diese „Eichfreiheit“ (I.5.38) besitzen, wegen alle beobachtbaren Größen naturgemäß *eichinvariant* sind. Daher muss eine solche Eichtransformation der Potentiale von einer Transformation der Wellenfunktion begleitet werden, die dafür sorgt, dass die mit den transformierten Potentialen und Wellenfunktionen berechneten Observablen unverändert bleiben. Das wird durch eine Phasentransformation geleistet, die zusammen mit der durch die Eichfunktion  $\chi$  vermittelten Umzeichnung der Potentiale vorgenommen wird: Für die transformierte Funktion

$$\psi' = e^{\frac{i}{\hbar} e \chi} \psi \quad (\text{I.5.39})$$

erhält man nämlich

$$\begin{aligned} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A}' \right) \psi' &= e^{\frac{i}{\hbar} e \chi} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A}' + e\vec{\nabla} \chi \right) \psi \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} e \chi} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right) \psi \end{aligned} \quad (\text{I.5.40})$$

und ebenso

$$\begin{aligned} \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi' \right) \psi' &= e^{\frac{i}{\hbar} e \chi} \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi' - e \frac{\partial \chi}{\partial t} \right) \psi \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} e \chi} \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi \right) \psi, \end{aligned} \quad (\text{I.5.41})$$

so dass in beiden Fällen der durch die Ableitung des Phasenfaktors zusätzlich auftretende Term die Umeichung des Potentials genau kompensiert. Die Schrödinger-Gleichung eines geladenen Teilchens in einem elektromagnetischen Feld bleibt daher, ebenso wie alle mit ihr berechneten Observablen, invariant unter der *kombinierten Phasen-Eich-Transformation* (I.5.38) und (I.5.39).

## I.6 Die stationäre Schrödinger-Gleichung

Falls der Hamilton-Operator  $\hat{H}$  nicht explizit zeitabhängig ist, können Lösungen der Schrödinger-Gleichung existieren, deren Zeitabhängigkeit eine besonders einfache Form besitzt. Der Separationsansatz  $\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) \cdot f(t)$  führt dann sofort auf

$$\varphi(\vec{r}) i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} = f(t) \hat{H} \varphi(\vec{r}) ,$$

oder

$$\frac{i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t}}{f(t)} = \frac{\hat{H} \varphi(\vec{r})}{\varphi(\vec{r})} . \quad (\text{I.6.1})$$

Die linke Seite dieser Gleichung hängt nur von der Zeitvariablen  $t$  ab, die rechte nur von der Ortsvariablen  $\vec{r}$ . Das ist nur möglich, wenn beide Seiten gleich einer Konstanten  $E$  sind; diese Konstante trägt die Dimension des Hamilton-Operators, also der *Energie*. Man hat also einerseits die gewöhnliche Differentialgleichung

$$i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} = E f(t) , \quad (\text{I.6.2})$$

die sofort auf die Lösung

$$f(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad (\text{I.6.3})$$

führt, andererseits die Gleichung

$$\hat{H} \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}) , \quad (\text{I.6.4})$$

in der die Separationskonstante  $E$  als *Eigenwert* des Hamilton-Operators auftritt. Diese Eigenwertgleichung wird als *stationäre Schrödinger-Gleichung* bezeichnet. Wenn diese Gleichung mit einer quadratintegrablen Eigenfunktion gelöst werden kann, hat man eine Wellenfunktion

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad (\text{I.6.5})$$

mit einer *zeitunabhängigen* Wahrscheinlichkeitsdichte

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\varphi(\vec{r})|^2 , \quad (\text{I.6.6})$$

also einen *stationären Zustand*.



■ **Beispiel:** Teilchen im Kastenpotential

Ein Teilchen der Masse  $m$  bewege sich auf der  $x$ -Achse im Bereich  $0 \leq x \leq a$ . Bei  $x = 0$  und  $x = a$  befinden sich Potentialwände, die (idealisiert) als „unendlich hoch“ angenommen werden, die das Teilchen also nicht durchdringen kann. Man hat daher ein Modellpotential

$$V(x) = \begin{cases} 0; & 0 \leq x \leq a \\ \infty; & x < 0 \text{ oder } x > a. \end{cases} \quad (\text{I.6.7})$$

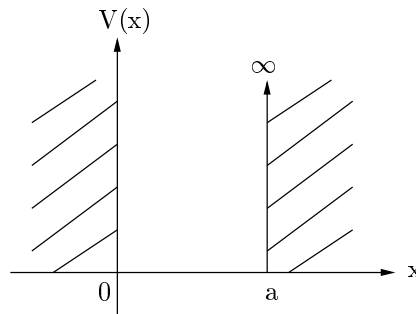


Abbildung I.5: Ein echter „Klassiker“: Das Kastenpotential mit unendlich hohen Wänden.

Da das Teilchen in die Bereiche  $x < 0$  und  $x > a$  nicht eindringen kann, ist in diesen Bereichen  $\psi(x) \equiv 0$ . Wenn Stetigkeit der Wellenfunktion verlangt wird, übersetzt sich daher das Potential in die Dirichlet-Randbedingungen  $\psi(0) = \psi(a) = 0$ . Im interessanten Bereich  $0 \leq x \leq a$  lautet die stationäre Schrödinger-Gleichung einfach

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = E \varphi(x) \quad \text{mit} \quad \varphi(0) = \varphi(a) = 0. \quad (\text{I.6.8})$$

Die links- und rechtslaufenden Wellen  $e^{-ikx}$  und  $e^{ikx}$  bilden für jede Wellenzahl  $k$  linear unabhängige Lösungen dieser Gleichung zum Eigenwert  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , erfüllen jedoch die Randbedingungen nicht. Ihre Linearkombination

$$\varphi(x) = \frac{1}{2i} (e^{ikx} - e^{-ikx}) = \sin kx \quad (\text{I.6.9})$$

erfüllt bereits die linke Randbedingung  $\varphi(0) = 0$ . Um auch die rechte Randbedingung  $\varphi(a) = 0$  einhalten zu können, benötigt man die Beziehung  $\sin ka = 0$ , die nur für *diskrete* Wellenzahlen

$$k_n = n \frac{\pi}{a} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (\text{I.6.10})$$

gelöst werden kann. Die Lösung des Eigenwertproblems (I.6.8) führt daher auf ein rein diskretes Spektrum:<sup>24</sup>

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (\text{I.6.11})$$

<sup>24</sup>Unter dem Spektrum eines Hamilton-Operators versteht man die Menge aller seiner Energieeigenwerte.

Es bleibt noch die Normierung der Eigenfunktionen sicherzustellen. Wegen

$$\begin{aligned} \int_0^a dx \sin^2 k_n x &= \frac{1}{k_n} \int_0^{k_n a} dy \sin^2 y = \frac{a}{n\pi} \int_0^{n\pi} dy \sin^2 y \\ &= \frac{a}{\pi} \int_0^\pi dy \sin^2 y = \frac{a}{\pi} \cdot \frac{\pi}{2} \end{aligned} \quad (\text{I.6.12})$$

lauten die korrekt normierten Eigenfunktionen des „Teilchens im Kasten“ schließlich

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad \text{für } 0 \leq x \leq a. \quad (\text{I.6.13})$$

■

Der Abstand  $E_{n+1} - E_n$  aufeinanderfolgender Energieeigenwerte wächst in diesem Beispiel linear mit  $n$ . Allgemein findet man mit  $n$  *wachsende* Energieabstände für Potentiale, die stärker als quadratisch mit  $x$  anwachsen; im Falle eines quadratischen Potentials werden die Eigenwerte äquidistant. Für subquadratische Potentiale, also für Potentiale, die schwächer als quadratisch anwachsen, ergeben sich Energieabstände, die zu höheren „Quantenzahlen“  $n$  hin immer geringer werden.

### I.6.1 Einfache Eigenschaften quantenmechanischer Eigenwertprobleme

Die Energieeigenwerte eines Hamilton-Operators  $\hat{H}$  sind aufgrund der Hermitizität von  $\hat{H}$  stets *reell*:

*Ein hermitescher Operator besitzt nur reelle Eigenwerte.*

Sei nämlich  $\hat{A}$  hermitesch und  $\hat{A}\psi = a\psi$  mit  $\psi \neq 0$ . Dann gilt

$$a\langle\psi|\psi\rangle = \langle\psi|a\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}\psi\rangle = \langle\hat{A}\psi|\psi\rangle = \langle a\psi|\psi\rangle = a^*\langle\psi|\psi\rangle. \quad (\text{I.6.14})$$

Es folgt  $a = a^*$ ; also ist  $a$  reell.

Weiterhin bildet das System der Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  ein *Orthogonalsystem*:

*Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators zu verschiedenen Eigenwerten sind zueinander orthogonal.*

Sei nämlich  $\hat{A}$  hermitesch mit  $\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n$  sowie  $\hat{A}\psi_m = a_m\psi_m$ , wobei die Eigenwerte  $a_n \neq a_m$  reell sind. Dann ist

$$a_n\langle\psi_m|\psi_n\rangle = \langle\psi_m|\hat{A}\psi_n\rangle = \langle\hat{A}\psi_m|\psi_n\rangle = a_m\langle\psi_m|\psi_n\rangle, \quad (\text{I.6.15})$$

und damit

$$(a_n - a_m)\langle\psi_m|\psi_n\rangle = 0. \quad (\text{I.6.16})$$

Da  $a_n \neq a_m$  vorausgesetzt wird, folgt  $\langle\psi_m|\psi_n\rangle = 0$ .

Allerdings kann ein Eigenwert durchaus *entartet* sein, d.h. zu einem Eigenwert können mehrere linear unabhängige Eigenfunktionen gehören. In diesem Fall kann innerhalb der entarteten Unterräume das *Schmidtsche Orthogonalisierungsverfahren* angewandt werden, so dass (nach erfolgter Normierung) *alle* Eigenfunktionen als zueinander orthonormal angenommen werden dürfen:

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{n,m} . \quad (\text{I.6.17})$$

Schließlich ist das System der Eigenfunktionen typischer hermitescher Operatoren sogar *vollständig*, bildet also nach Normierung ein *vollständiges Orthonormalsystem*. Schreibt man ein solches System als  $\{\varphi_n(\vec{r})\}$ , gilt die *Vollständigkeitsrelation* in der Form

$$\sum_n \varphi_n(\vec{r}) \varphi_n^*(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') . \quad (\text{I.6.18})$$

Hierbei kann der Index  $n$  auch ganz oder teilweise kontinuierlich sein; die Summe ist dann durch ein Integral zu ersetzen.

Der explizite Nachweis der Vollständigkeit eines gegebenen Eigenfunktionensystems verlangt häufig tiefliegende Kenntnisse der Funktionalanalysis. Für das Beispiel des „Teilchens im Kasten“ ist dieser Nachweis jedoch einfach. Spiegelt man die für dieses System zulässigen Wellenfunktionen am Punkt  $(x, \psi) = (0, 0)$ , so erhält man wegen der Dirichlet-Randbedingungen die auf dem Intervall  $[-a, a]$  antisymmetrischen Funktionen, die an den Rändern des Intervalls verschwinden. Die Eigenfunktionen  $\varphi_n(x) = \sin(\frac{n\pi x}{a})$  liefern aber genau die Fourierbasis für die ungeraden Funktionen — und die ist vollständig.

Gelingt es, für einen gegebenen Hamilton-Operator  $\hat{H}$  das Eigenwertproblem

$$\hat{H}\varphi_n = E_n\varphi_n \quad (\text{I.6.19})$$

mit den vorliegenden Randbedingungen zu lösen, d.h. ein vollständiges System von Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  zu finden, kann auch die durch  $\hat{H}$  vermittelte Zeitentwicklung eines beliebigen Wellenpaketes  $\psi(\vec{r}, t=0)$  sehr einfach angegeben werden. Multipliziert man nämlich die Vollständigkeitsrelation (I.6.18) mit dem „Anfangswert“  $\psi(\vec{r}', t=0)$  und integriert über die gestrichene Koordinate, erhält man zunächst die Entwicklung

$$\psi(\vec{r}, t=0) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \varphi_n(\vec{r}) , \quad (\text{I.6.20})$$

wobei sich die Koeffizienten  $c_n$  als Projektion des „Vektors“  $\psi$  auf die „Basisvektoren“  $\varphi_n$  ergeben:

$$\begin{aligned} c_n &= \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t=0) \\ &= \langle \varphi_n | \psi(\cdot, t=0) \rangle . \end{aligned} \quad (\text{I.6.21})$$

Jede einzelne Komponente erwirbt nun im Laufe der Zeit gemäß (I.6.5) lediglich einen Phasenfaktor, der durch ihren Energieeigenwert bestimmt wird, während die bei  $t=0$  festgelegten Entwicklungskoeffizienten unverändert bleiben:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \varphi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} , \quad (\text{I.6.22})$$

denn

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n E_n \varphi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \\
 &= \hat{H} \left( \sum_{n=0}^{\infty} c_n \varphi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \right) \\
 &= \hat{H} \psi(\vec{r}, t) .
 \end{aligned} \tag{I.6.23}$$

Dieses durch die Gleichungen (I.6.21) und (I.6.22) ausgedrückte Schema der Zeitentwicklung ist eine unmittelbare Verallgemeinerung der auf S. 21 beschriebenen Zeitentwicklung eines freien Wellenpakets.

Der Erwartungswert der Energie für eine Wellenfunktion der Form (I.6.22) ergibt sich zu

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{H} \rangle &= \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \\
 &= \sum_{m,n} c_m^* c_n e^{-\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) t} \int d^3r \varphi_m^*(\vec{r}) \hat{H} \varphi_n(\vec{r}) \\
 &= \sum_{m,n} c_m^* c_n e^{-\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) t} E_n \delta_{n,m} \\
 &= \sum_n |c_n|^2 E_n .
 \end{aligned} \tag{I.6.24}$$

Dieses Resultat ist auch ohne formale Herleitung einsichtig: Aus der Normierung der Wellenfunktion folgt  $\sum_n |c_n|^2 = 1$ . Damit gibt  $|c_n|^2$  die Wahrscheinlichkeit dafür an, bei einer Energiemessung an dem durch  $\psi(\vec{r}, t)$  beschriebenen Zustand den Eigenwert  $E_n$  zu finden; der Ausdruck (I.6.24) ist der entsprechend gebildete Erwartungswert. Falls sich das System insbesondere im Eigenzustand  $n = n_0$  befindet, gilt

$$|c_n|^2 = \begin{cases} 1, & n = n_0 \\ 0, & \text{sonst} . \end{cases} \tag{I.6.25}$$

Das bedeutet, dass bei einer Energiemessung mit Sicherheit der Eigenwert  $E = E_{n_0}$  gefunden wird. Auch diese Feststellung besitzt eine offensichtliche Verallgemeinerung:

*Befindet sich ein quantenmechanisches System in einem Eigenzustand einer Observablen  $\hat{A}$  mit dem Eigenwert  $a_{n_0}$ , so ist diese Observable streuungsfrei (d.h. „ohne Unschärfe“, also scharf) messbar; die Messung liefert dann mit Sicherheit das Resultat  $a_{n_0}$ .*

## II Anwendungen: Eindimensionale Probleme

### II.1 Der harmonische Oszillator

Ein eindimensionaler klassischer harmonischer Oszillator mit „Schwingungskordinate“  $q$  und Impuls  $p$  wird beschrieben durch die Hamiltonfunktion

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2, \quad (\text{II.1.1})$$

wobei  $m$  die Masse des schwingenden Teilchens ist und  $\omega$  die Kreisfrequenz der Oszillation angibt. Das „quantenmechanische Gegenstück“ eines solchen Oszillators führt nun sofort auf den Hamilton-Operator<sup>1</sup>

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \quad (\text{II.1.2})$$

und die zugehörige stationäre Schrödinger-Gleichung

$$H\varphi(q) = E\varphi(q). \quad (\text{II.1.3})$$

Dieses System besitzt überragende Bedeutung in der Quantenmechanik: Einerseits als ein Modell, anhand dessen allgemeine Prinzipien explizit demonstriert werden können, andererseits aber auch für konkrete Anwendungen, die von der Beschreibung der Gitterschwingungen im Festkörper bis hin zu aktuellen Systemen der Quantenoptik reichen.

#### II.1.1 Lösung der Eigenwertgleichung durch Potenzreihenansatz

Zur Lösung des Eigenwertproblems ist es sinnvoll, zunächst *dimensionslose Größen* einzuführen — nicht nur, um Schreibarbeit zu sparen, sondern auch, um die relevanten Skalen des Problems zu identifizieren. Die Größe

$$L = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (\text{II.1.4})$$

besitzt die Dimension einer Länge;<sup>2</sup> also ist

$$x = \frac{q}{\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}} \quad (\text{II.1.5})$$

eine dimensionslose Längenkoordinate. Bei der Umrechnung der Eigenfunktionen  $\varphi(q)$  auf diese neue Koordinate ist zu beachten, dass die Wahrscheinlichkeit  $|\varphi(q)|^2 dq$  dimensionslos ist, das Differential  $dq = Ldx$  also ebenfalls transformiert werden muss. Man setzt daher

$$\tilde{\varphi}(x) = \sqrt{L} \varphi(Lx), \quad (\text{II.1.6})$$

---

<sup>1</sup>Von hier an wird zur Vereinfachung des Schriftbildes auf das „Hut“-Symbol zur Kennzeichnung von Operatoren verzichtet. Außerdem wird, wie in der Physik allgemein üblich, der Definitionsbereich von Operatoren nicht mehr explizit angegeben werden.

<sup>2</sup>Prüfung: *Wirkung = Energie · Zeit = Kraft · Länge · Zeit = Masse · (Länge)<sup>2</sup> / Zeit*; also trägt  $\hbar/(m\omega)$  die Dimension  $(\text{Länge})^2$ . Derartige Dimensionsanalysen sind stets hilfreich, insbesondere auch bei der Fehlersuche!

so dass  $|\tilde{\varphi}(x)|^2 dx = |\varphi(q)|^2 dq$ , und schreibt dann einfach  $\varphi(x)$  für  $\tilde{\varphi}(x)$ . Damit hat man nun

$$q^2 = \frac{\hbar}{m\omega} x^2 \quad \text{sowie} \quad \frac{d^2}{dq^2} = \frac{m\omega}{\hbar} \frac{d^2}{dx^2}, \quad (\text{II.1.7})$$

und erhält die stationäre Schrödinger-Gleichung in der Form

$$\left( -\frac{\hbar\omega}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\hbar\omega x^2 \right) \varphi(x) = E\varphi(x). \quad (\text{II.1.8})$$

Daher ist  $\hbar\omega$  die natürliche Energieskala des Problems. Nach Division durch diese Größe ergibt sich die dimensionslose Eigenwertgleichung

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}x^2 \right) \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x), \quad (\text{II.1.9})$$

wobei  $\varepsilon = \frac{E}{\hbar\omega}$  einen Energieeigenwert in Vielfachen von  $\hbar\omega$  angibt.

Um nun in einem zweiten Schritt das *asymptotische Verhalten* der Eigenfunktionen zu bestimmen, ist es sinnvoll, vorübergehend die Variable  $y = x^2$  einzuführen, die in der Eigenwertgleichung (II.1.9) ja explizit auftaucht. Dann ist

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} &= 2x \frac{d}{dy}, \\ \frac{d^2}{dx^2} &= 2 \frac{d}{dy} + 4y \frac{d^2}{dy^2}; \end{aligned}$$

also lautet die Eigenwertgleichung nun

$$\left( -2y \frac{d^2}{dy^2} - \frac{d}{dy} + \frac{1}{2}y - \varepsilon \right) \varphi(y) = 0$$

oder besser

$$\left( \frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2y} \frac{d}{dy} - \frac{1}{4} + \frac{\varepsilon}{2y} \right) \varphi(y) = 0. \quad (\text{II.1.10})$$

Asymptotisch (d.h. für  $x \rightarrow \pm\infty$ , also für  $y \rightarrow \infty$ ) reduziert sich dieses Problem auf

$$\left( \frac{d^2}{dy^2} - \frac{1}{4} \right) \varphi(y) \sim 0. \quad (\text{II.1.11})$$

Aus der sofort sichtbaren Lösung dieser Gleichung erhält man nun das asymptotische Verhalten der Lösungen der ursprünglichen Gl. (II.1.9):

$$\varphi(y) \sim e^{\pm\frac{1}{2}y},$$

und daher

$$\varphi(x) \sim e^{\pm\frac{1}{2}x^2}. \quad (\text{II.1.12})$$

Die Tatsache, dass das Eigenwertproblem durch eine Differentialgleichung zweiter Ordnung gegeben wird, führt natürlich auf zwei linear unabhängige mathematisch korrekte Lösungen. Von diesen beiden muss aber bereits an dieser Stelle eine aus physikalischen Gründen ausgeschlossen werden: Die asymptotisch exponentiell anwachsende Lösung ist nicht normierbar, kann also nicht auf im Sinne der Wahrscheinlichkeitsinterpretation physikalisch sinnvolle Zustände führen.

Nachdem damit das asymptotische Verhalten der Eigenfunktionen explizit bekannt ist, macht man zur Bestimmung der *vollen* Eigenfunktionen den naheliegenden Ansatz

$$\varphi(x) = u(x) e^{-\frac{1}{2}x^2}, \quad (\text{II.1.13})$$

wobei für die Funktionen  $u(x)$  ein „harmloses“ Verhalten erwartet werden darf. Die Produktregel liefert dann

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \varphi(x) &= u' e^{-\frac{1}{2}x^2} - x u e^{-\frac{1}{2}x^2}; \\ \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) &= u'' e^{-\frac{1}{2}x^2} - 2x u' e^{-\frac{1}{2}x^2} - u e^{-\frac{1}{2}x^2} + x^2 u e^{-\frac{1}{2}x^2}. \end{aligned} \quad (\text{II.1.14})$$

Einsetzen in die skalierte stationäre Schrödinger-Gleichung (II.1.9) und Kürzen des Faktors  $e^{-\frac{1}{2}x^2}$  ergibt eine Differentialgleichung für  $u(x)$ :

$$-\frac{1}{2} u'' + x u' + \frac{1}{2} u = \varepsilon u$$

oder

$$u'' - 2x u' + (2\varepsilon - 1)u = 0; \quad (\text{II.1.15})$$

man beachte, dass sich der zu  $x^2$  proportionale Potentialterm aus Gl. (II.1.9) an dieser Stelle heraushebt.

Zur Lösung dieser gewöhnlichen Differentialgleichung verwendet man den *Potenzreihenansatz*<sup>3</sup>

$$u(x) = x^m \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} x^{\nu}, \quad (\text{II.1.16})$$

so dass

$$\begin{aligned} u'(x) &= x^m \sum_{\nu=0}^{\infty} (m + \nu) a_{\nu} x^{\nu-1}, \\ u''(x) &= x^m \sum_{\nu=0}^{\infty} (m + \nu)(m + \nu - 1) a_{\nu} x^{\nu-2}. \end{aligned}$$

---

<sup>3</sup>Das hier skizzierte Verfahren zur Lösung eines quantenmechanischen Eigenwertproblems ist in der Literatur als *Sommerfeldsche Polynommethode* bekannt.

Einsetzen in die Differentialgleichung (II.1.15) ergibt

$$\begin{aligned}
 & x^{m-2} \sum_{\nu=0}^{\infty} (m+\nu)(m+\nu-1) a_{\nu} x^{\nu} \\
 & - x^{m-2} \sum_{\nu=0}^{\infty} 2(m+\nu) a_{\nu} x^{\nu+2} \\
 & + x^{m-2} \sum_{\nu=0}^{\infty} (2\varepsilon-1) a_{\nu} x^{\nu+2} = 0, \tag{II.1.17}
 \end{aligned}$$

und nach Indexverschiebung in den letzten beiden Summen erhält man

$$\begin{aligned}
 & x^{m-2} \left[ \sum_{\nu=0}^{\infty} (m+\nu)(m+\nu-1) a_{\nu} x^{\nu} \right. \\
 & \left. - \sum_{\nu=2}^{\infty} [2(m+\nu-2) - (2\varepsilon-1)] a_{\nu-2} x^{\nu} \right] = 0. \tag{II.1.18}
 \end{aligned}$$

Das Verschwinden der gesamten Reihe verlangt nun, dass bereits jeder einzelne Koeffizient Null ist. Offensichtlich müssen die Koeffizienten mit den Indizes  $\nu = 0$  und  $\nu = 1$  gesondert behandelt werden; für  $\nu \geq 2$  erhält man dann eine *Rekursionsrelation*, die  $a_{\nu}$  durch  $a_{\nu-2}$  ausdrückt.

Der Koeffizientenvergleich liefert die folgenden Bedingungen:

$$\begin{aligned}
 (i) \quad \nu = 0 & \quad : \quad m(m-1) a_0 = 0 \\
 (ii) \quad \nu = 1 & \quad : \quad m(m+1) a_1 = 0 \\
 (iii) \quad \nu \geq 2 & \quad : \quad (m+\nu)(m+\nu-1) a_{\nu} = [2(m+\nu-2) - (2\varepsilon-1)] a_{\nu-2}.
 \end{aligned}$$

Damit kann zunächst der Wert des Exponenten  $m$  festgelegt werden:

- Falls  $a_0 = 0$  und  $a_1 = 0$ , ist  $u(x) \equiv 0$  wegen (iii); diese triviale Lösung ist physikalisch gegenstandslos.
- Falls  $a_0 \neq 0$  und  $a_1 \neq 0$ , ist  $m = 0$  nach (i) und (ii).
- Falls  $a_0 = 0$  und  $a_1 \neq 0$ , ist  $m = 0$  nach (ii) (oder  $m = -1$ ).
- Falls  $a_0 \neq 0$  und  $a_1 = 0$ , ist  $m = 0$  nach (i) (oder  $m = 1$ ).

Die eingeklammerten Fälle ergeben nichts Neues, denn ist z.B.  $a_0 = 0$ ,  $a_1 \neq 0$  und  $m = -1$ , so findet man die Reihe

$$a_1 + a_3 x^2 + a_5 x^4 + \dots ;$$

diese ist (abgesehen von der Indizierung der Koeffizienten) identisch mit

$$a_0 + a_2 x^2 + a_4 x^4 + \dots ,$$



also mit derjenigen Reihe, die sich für  $a_0 \neq 0$ ,  $a_1 = 0$  und  $m = 0$  ergibt.

Es darf daher  $m = 0$  vorausgesetzt werden, so dass man für  $\nu \geq 2$  die Rekursionsformel

$$a_\nu = \frac{2\nu - 3 - 2\varepsilon}{\nu(\nu - 1)} a_{\nu-2} \quad (\text{II.1.19})$$

erhält. Wählt man jetzt zwei Startkoeffizienten  $a_0$  und  $a_1$ , so wird dadurch die gesamte Potenzreihe (II.1.16) bestimmt. Allerdings bleibt sicherzustellen, dass die so gefundene Lösung  $u(x)$  in Verbindung mit dem Ansatz (II.1.13) tatsächlich auf normierbare Eigenfunktionen führt, so dass das Verhalten dieser Potenzreihe für große  $x$  untersucht werden muss.

Dabei hilft die folgende einfache Abschätzung: Für große  $\nu$  gilt näherungsweise

$$\frac{a_\nu}{a_{\nu-2}} \approx \begin{cases} \frac{2}{\nu} & \text{für gerade } \nu \\ \frac{2}{\nu-1} & \text{für ungerade } \nu ; \end{cases} \quad (\text{II.1.20})$$

die Potenzreihe für  $u(x)$  verhält sich also für große  $x$  ähnlich wie die Reihe

$$\begin{aligned} & a_0 \left( 1 + \frac{2}{2} x^2 + \frac{2^2}{2 \cdot 4} x^4 + \frac{2^3}{2 \cdot 4 \cdot 6} x^6 + \dots \right) \\ & + a_1 \left( x + \frac{2}{2} x^3 + \frac{2^2}{2 \cdot 4} x^5 + \frac{2^3}{2 \cdot 4 \cdot 6} x^7 + \dots \right) \\ & = (a_0 + a_1 x) e^{x^2} \end{aligned} \quad (\text{II.1.21})$$

und divergiert daher so stark, dass selbst der noch hinzukommende Faktor  $e^{-\frac{1}{2}x^2}$  die Normierbarkeit der Lösungen nicht mehr gewährleisten kann — sofern nicht alle Koeffizienten von einem gewissen Index an verschwinden. Sinnvolle (d.h. normierbare) Lösungen des Eigenwertproblems gibt es also *nur*, wenn entweder  $a_0 = 0$  oder  $a_1 = 0$  und die mit dem jeweils anderen Koeffizienten gestartete Rekursion *abbricht*. Das ist genau dann der Fall, wenn

$$2(n + 2) - 3 - 2\varepsilon = 0 \quad (\text{II.1.22})$$

für eine ganze Zahl  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ , da dann die Rekursionsformel (II.1.19) auf  $a_{n+2} = 0$  führt, so dass sich  $u(x)$  auf ein gerades oder ungerades Polynom  $n$ -ten Grades reduziert, je nachdem, ob  $a_0 \neq 0$  oder  $a_1 \neq 0$  gewählt wurde. Diese *Abbruchbedingung* (II.1.22) legt nun die möglichen, d.h. zu normierbaren Eigenfunktionen gehörigen Eigenwerte  $\varepsilon$  fest:

$$\varepsilon = n + \frac{1}{2} \quad \text{für } n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{II.1.23})$$

Die zugehörigen Polynome  $u_n(x)$  sind per Konstruktion abwechselnd gerade und ungerade und gehorchen gemäß Gl. (II.1.15) der Differentialgleichung

$$u_n''(x) - 2x u_n'(x) + 2n u_n(x) = 0 \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{II.1.24})$$

Das ist die bekannte *Hermiteische Differentialgleichung*, so dass die aus der Rekursion (II.1.19) mit der Abbruchbedingung (II.1.22) erhaltenen Polynome  $u_n(x)$  bis auf einen

noch offenen Normierungsfaktor mit den Hermite-Polynomen  $H_n(x)$  übereinstimmen. Die korrekte Normierung der Eigenlösungen (II.1.13) lässt sich schließlich mit Hilfe der sogenannten Rodrigues-Darstellung

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \left( \frac{d}{dx} \right)^n e^{-x^2} \quad (\text{II.1.25})$$

der Hermite-Polynome leicht ermitteln. (*Übungsaufgabe!*) Damit erhält man insgesamt das folgende wichtige Resultat:

Das „dimensionslose“ Eigenwertproblem

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} x^2 \right) \varphi(x) = \varepsilon \varphi(x) \quad (\text{II.1.26})$$

für quadratintegrale Funktionen  $\varphi(x)$  wird gelöst durch die normierten Eigenfunktionen

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{(\sqrt{\pi} 2^n n!)^{\frac{1}{2}}} H_n(x) e^{-\frac{1}{2}x^2} \quad (\text{II.1.27})$$

mit den Eigenwerten

$$\varepsilon_n = n + \frac{1}{2}, \quad (\text{II.1.28})$$

wobei der Index  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  alle nichtnegativen ganzen Zahlen durchläuft.

Geht man nun wieder zurück zu der ursprünglichen (dimensionsbehafteten) Ortsvariablen  $q = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} x$ , ergibt sich daraus sofort die folgende Feststellung:

Die stationäre Schrödinger-Gleichung für einen harmonischen Oszillator,

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 \right) \varphi(q) = E \varphi(q), \quad (\text{II.1.29})$$

wird gelöst durch die Eigenfunktionen

$$\varphi_n(q) = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi \hbar}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} q \right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} q^2} \quad (\text{II.1.30})$$

mit den Eigenwerten

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II.1.31})$$

und „Quantenzahlen“  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ .

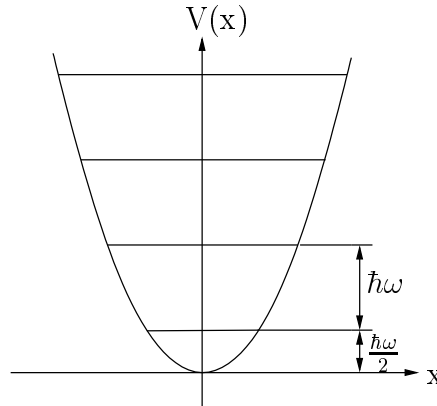


Abbildung II.1: Übliche Darstellung des äquidistanten Spektrums der Energieeigenwerte für ein quantenmechanisches Teilchen im Potential eines harmonischen Oszillators.

Insbesondere ist die Wellenfunktion für den *Grundzustand* mit der Quantenzahl  $n = 0$  eine einfache Gaußfunktion,

$$\varphi_0(q) = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} q^2} = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}\sqrt{L}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{q}{L}\right)^2}. \quad (\text{II.1.32})$$

Damit erhält schlussendlich auch die anfangs eingeführte *Oszillatorlänge*  $L = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$  eine anschauliche Interpretation:  $L$  ist ein Maß für die Ausdehnung der Grundzustandswellenfunktion eines harmonischen Oszillators mit der Masse  $m$  und der Kreisfrequenz  $\omega$ .

Mit der Lösung des Eigenwertproblems für einen harmonischen Oszillator ist auch ein wesentlicher Schritt zum Verständnis des Planckschen Strahlungsgesetzes getan. Die „Quantisierung“ der Energien, die ein Planckscher „Feldoszillator“ gemäß der Gl. (I.1.8) aufnehmen kann, muss nicht *ad hoc* postuliert werden, sondern folgt aus einer systematischen Theorie. Es lohnt sich, an dieser Stelle noch einmal auf die Rolle der Wahrscheinlichkeitsinterpretation, d.h. der Forderung nach Quadratintegrabilität der Eigenfunktionen hinzuweisen: Die Sommerfeldsche Polynommethode liefert Eigenfunktionen für *alle* Energien  $E$ , quadratintegrale jedoch nur für die diskreten Werte (II.1.31); „Quantisierung“ und Wahrscheinlichkeitsinterpretation gehören daher untrennbar zusammen.

Darüber hinaus konnte eine weitere wichtige Einsicht gewonnen werden: Die kleinste Energie, die ein quantenmechanischer harmonischer Oszillator der Kreisfrequenz  $\omega$  besitzen kann, ist nicht (wie im Falle seines klassischen Gegenstücks) Null, sondern man findet für den quantenmechanischen Grundzustand eine Energie  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ , wie in Abbildung II.1 schematisch dargestellt. Das Auftauchen dieser *Nullpunktsenergie* wird mit Hilfe der Unschärferelation sofort verständlich. Um nämlich die potentielle Energie des Teilchens zu minimieren, muss es im Potentialminimum lokalisiert werden; je schärfer es jedoch lokalisiert wird, desto größer wird seine Impulsunschärfe und damit auch seine kinetische Energie. Tatsächlich lässt sich leicht zeigen (*Übungsaufgabe!*), dass die Grundzustandsfunktion (II.1.32) ein *Wellenpaket minimaler Unschärfe* ist, für das die Heisenbergsche Ungleichung (I.4.38) zu einer Gleichung wird:  $\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}$ . Daher bildet die

Nullpunktsenergie  $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$  den bestmöglichen Kompromiss zwischen der Lokalisierung des Teilchens im Potentialminimum und der daraus resultierenden „Bestrafung“ durch unschärfebedingtes Anwachsen der kinetischen Energie.<sup>4</sup>

Noch ein weiteres, für die Quantenmechanik sehr wichtiges Prinzip kann anhand des harmonischen Oszillators demonstriert werden, nämlich die Tatsache, dass sich die Eigenwerte eines Hamilton-Operators nach den *Symmetrien* des vorliegenden Problems klassifizieren lassen.

Das Oszillatorpotential  $V(q) = \frac{1}{2}m\omega^2q^2$  ist symmetrisch unter Spiegelung an der Achse  $q = 0$ ; es gilt  $V(q) = V(-q)$ . Diese Symmetrie überträgt sich auf den Hamilton-Operator des harmonischen Oszillators, denn

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d(-q)^2} + \frac{1}{2}m\omega^2(-q)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}m\omega^2q^2. \quad (\text{II.1.33})$$

Definiert man nun einen *Paritätsoperator*  $P$ , der die Spiegelung formal realisiert, dessen Wirkung auf eine Funktion  $f(q)$  also durch

$$Pf(q) = f(-q) \quad (\text{II.1.34})$$

gegeben wird, so gilt

$$P(H\varphi(q)) = H\varphi(-q) = HP\varphi(q) \quad (\text{II.1.35})$$

oder

$$(PH - HP)\varphi(q) = 0 \quad (\text{II.1.36})$$

für beliebige Wellenfunktionen  $\varphi(q)$ . Damit gilt auch die Operatorgleichung

$$[H, P] = 0; \quad (\text{II.1.37})$$

d.h.  $H$  kommutiert mit  $P$ . Folglich besitzen  $H$  und  $P$  ein *gemeinsames System von Eigenfunktionen*;<sup>5</sup> die Eigenfunktionen von  $H$  können daher so gewählt werden, dass sie gleichzeitig auch Eigenfunktionen von  $P$  werden. Nun ist  $P^2 = 1$ , so dass  $P$  nur die beiden Eigenwerte  $\pm 1$  besitzen kann, entsprechend den geraden und ungeraden Funktionen. Da weiterhin die Hermite-Polynome, wie aus der Rodrigues-Formel (II.1.25) sofort ersichtlich ist, abwechselnd gerade und ungerade sind,

$$H_n(x) = (-1)^n H_n(-x), \quad (\text{II.1.38})$$

---

<sup>4</sup>Im Hinblick auf die spektrale Energiedichte der Hohlraumstrahlung stellt sich nun allerdings ein neues Problem: Wenn jeder der Feldoszillatoren eine Nullpunktsenergie  $E_0 = \hbar\omega/2$  besitzt, kommt dieser Beitrag additiv auf der rechten Seite der Gl. (I.1.9) hinzu; der über alle Feldmoden aufsummierte Energieinhalt des Strahlungsfeldes wird dann selbst bei der Temperatur  $T = 0$  unendlich groß!

<sup>5</sup>Diese aus der linearen Algebra bekannte Aussage entspricht der Umkehrung der Unschärferelation: Wenn zwei Operatoren kommutieren, sind die ihnen zugeordneten Observablen gleichzeitig scharf messbar.

wird „automatisch“ sichergestellt, dass die vorher konstruierten Eigenfunktionen (II.1.30) des harmonischen Oszillators auch Eigenfunktionen des Paritätsoperators sind und abwechselnd *gerade und ungerade Parität* besitzen,

$$P\varphi_n(q) = (-1)^n \varphi_n(q) . \quad (\text{II.1.39})$$

Der hier beispielhaft sichtbar gewordene Zusammenhang kann sofort auch allgemeiner formuliert werden:

*Wenn ein Hamilton-Operator  $H$  mit einer Symmetrieeoperation  $S$  vertauscht (d.h. wenn  $H$  „invariant unter  $S$  ist“), besitzen  $H$  und  $S$  ein gemeinsames System von Eigenfunktionen, so dass die Eigenfunktionen von  $H$  anhand der Eigenwerte von  $S$  nach Symmetrieeigenschaften klassifiziert werden können.*

### II.1.2 Algebraische Konstruktion des Oszillatorspektrums

Neben der auch für Eigenwertaufgaben mit anderen Potentialfunktionen einsetzbaren Sommerfeldschen Polynommethode gibt es noch ein weiteres, besonders auf den harmonischen Oszillator zugeschnittenes algebraisches Verfahren, mit dem seine Eigenfunktionen und Eigenwerte bestimmt werden können. Dieses Verfahren führt selbstverständlich wieder auf die bereits bekannten Ausdrücke und liefert insofern keine neuen Resultate; es ist aber mit einer anderen, weiterführenden Sichtweise verbunden, die auch für die Feld- und Vielteilchentheorie charakteristisch ist. Es lohnt sich daher, auch diese algebraische Konstruktion des Oszillatorspektrums genau zu studieren.

Zunächst wieder eine Dimensionsbetrachtung: Da die zuvor in Gl. (II.1.4) eingeführte Größe  $L = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$  die Dimension einer Länge trägt, trägt das Produkt  $mL\omega = \sqrt{\hbar m\omega}$  die Dimension eines Impulses. Der Operator

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{q}{\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}} + i \frac{p}{\sqrt{\hbar m\omega}} \right) = \frac{m\omega q + ip}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \quad (\text{II.1.40})$$

ist daher dimensionslos. Mit der bereits vorher benutzen dimensionslosen Ortsvariablen  $x = \frac{q}{L}$  und der entsprechenden Darstellung

$$p = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq} = \frac{\hbar}{iL} \frac{d}{dx} = \frac{\sqrt{\hbar m\omega}}{i} \frac{d}{dx}$$

erhält man ihn in der einfachen Form

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( x + \frac{d}{dx} \right) . \quad (\text{II.1.41})$$

Dieser Operator ist *nicht* hermitesch: In dem Raum der auf der gesamten reellen Achse definierten, quadratintegriblen und glatten Funktionen, der einen natürlichen Definitionsbereich der Observablen des harmonischen Oszillators bildet, gilt  $q = q^\dagger$  und  $p = p^\dagger$ ,

so dass der zu  $a$  adjungierte Operator  $a^\dagger$  die Form<sup>6</sup>

$$\begin{aligned} a^\dagger &= \frac{m\omega q - ip}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( x - \frac{d}{dx} \right) \neq a \end{aligned} \quad (\text{II.1.42})$$

annimmt. Dagegen ist das Operatorprodukt  $a^\dagger a = (a^\dagger a)^\dagger$  offenbar hermitesch; für dieses Produkt findet man die Darstellung

$$\begin{aligned} a^\dagger a &= \frac{1}{2} \left( x - \frac{d}{dx} \right) \left( x + \frac{d}{dx} \right) = \frac{1}{2} \left( x^2 + \underbrace{\left[ x, \frac{d}{dx} \right]}_{-1} - \frac{d^2}{dx^2} \right) \\ &= \left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} x^2 \right) - \frac{1}{2}, \end{aligned}$$

so dass sich für den Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators der einprägsame Ausdruck

$$H = \hbar\omega \left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} x^2 \right) = \hbar\omega \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II.1.43})$$

ergibt.

Die Bestimmung des Spektrums von  $a^\dagger a$  — und damit auch von  $H$  — geht nun von zwei einfachen Feststellungen aus:

- (i)  $a^\dagger a$  hat nur nicht-negative Eigenwerte.

Denn sei  $\psi_\alpha$  eine Eigenfunktion von  $a^\dagger a$  zum Eigenwert  $\alpha$ . Dann ist

$$\|a\psi_\alpha\|^2 = \langle a\psi_\alpha | a\psi_\alpha \rangle = \langle \psi_\alpha | a^\dagger a \psi_\alpha \rangle = \alpha \| \psi_\alpha \|^2 \geq 0. \quad (\text{II.1.44})$$

- (ii) Ist  $\psi_\alpha$  Eigenfunktion von  $a^\dagger a$  zum Eigenwert  $\alpha$ , so ist  $a\psi_\alpha$  Eigenfunktion zum Eigenwert  $\alpha - 1$  und  $a^\dagger\psi_\alpha$  Eigenfunktion zum Eigenwert  $\alpha + 1$ .

Denn es gilt die wichtige Relation

$$[a, a^\dagger] = \frac{1}{2} \left[ x + \frac{d}{dx}, x - \frac{d}{dx} \right] = \frac{1}{2} \left( - \left[ x, \frac{d}{dx} \right] + \left[ \frac{d}{dx}, x \right] \right) = 1, \quad (\text{II.1.45})$$

woraus sich sofort

$$[a^\dagger a, a] = a^\dagger \underbrace{[a, a]}_0 + \underbrace{[a^\dagger, a]}_{-1} a = -a \quad (\text{II.1.46})$$

---

<sup>6</sup>Man beachte, dass das „i“ in dem Ausdruck  $p = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq}$  für den Impulsoperator bei der Adjunktion das Vorzeichen wechselt und auf diese Weise das Vorzeichen kompensiert, das beim „Herüberwälzen“ des Ableitungsoperators mittels partieller Integration auftaucht; erst dadurch wird die Hermitezität von  $p$  gesichert.

und

$$[a^\dagger a, a^\dagger] = a^\dagger \underbrace{[a, a^\dagger]}_1 + \underbrace{[a^\dagger, a^\dagger]}_0 a = a^\dagger \quad (\text{II.1.47})$$

ergeben. Diese letzte Identität (II.1.47) liefert nun

$$a^\dagger a (a^\dagger \psi_\alpha) = (a^\dagger a^\dagger a + a^\dagger) \psi_\alpha = (\alpha + 1) (a^\dagger \psi_\alpha) ; \quad (\text{II.1.48})$$

also ist  $a^\dagger \psi_\alpha$  Eigenfunktion von  $a^\dagger a$  mit Eigenwert  $\alpha + 1$ , wie behauptet. Weiterhin hat man

$$\begin{aligned} \|a^\dagger \psi_\alpha\|^2 &= \langle a^\dagger \psi_\alpha | a^\dagger \psi_\alpha \rangle = \langle \psi_\alpha | a a^\dagger \psi_\alpha \rangle = \langle \psi_\alpha | (a^\dagger a + 1) \psi_\alpha \rangle \\ &= (\alpha + 1) \|\psi_\alpha\|^2 . \end{aligned} \quad (\text{II.1.49})$$

Ist also  $\psi_\alpha$  normiert, so auch  $\frac{1}{\sqrt{\alpha+1}} a^\dagger \psi_\alpha$ .

Auf die gleiche Weise erhält man aus Gl. (II.1.46) die Beziehung

$$a^\dagger a (a \psi_\alpha) = (a a^\dagger a - a) \psi_\alpha = (\alpha - 1) (a \psi_\alpha) , \quad (\text{II.1.50})$$

so dass  $a \psi_\alpha$  den Eigenwert  $\alpha - 1$  besitzt, und es gilt

$$\|a \psi_\alpha\|^2 = \langle a \psi_\alpha | a \psi_\alpha \rangle = \langle \psi_\alpha | a^\dagger a \psi_\alpha \rangle = \alpha \|\psi_\alpha\|^2 . \quad (\text{II.1.51})$$

Ist also  $\psi_\alpha$  normiert, so auch  $\frac{1}{\sqrt{\alpha}} a \psi_\alpha$ .

Diese einfachen Beziehungen, die alle auf die entscheidende Kommutatorrelation (II.1.45) zurückgeführt werden können, lassen sich anschaulich deuten. Offenbar spielen  $a$  und  $a^\dagger$  die Rolle von *Leiteroperatoren*: Ist irgendeine Eigenfunktion  $\psi_\alpha$  von  $a^\dagger a$  gegeben, die den Eigenwert  $\alpha$  besitze, so gelangt man davon ausgehend durch sukzessive Anwendung des „Aufsteigeoperators“  $a^\dagger$  zu einer Folge  $\psi_{\alpha+1}, \psi_{\alpha+2}, \dots$  von Eigenfunktionen mit jeweils um eins erhöhten Eigenwerten  $\alpha + 1, \alpha + 2, \dots$ , durch sukzessive Anwendung des „Absteigeoperators“  $a$  dagegen zu einer Folge  $\psi_{\alpha-1}, \psi_{\alpha-2}, \dots$  von Eigenfunktionen, deren Eigenwerte sich in jedem Schritt um eins verringern. Andererseits können die Eigenwerte nach Gl. (II.1.44) nicht negativ werden. Das liefert nur dann keinen Widerspruch, wenn  $\alpha$  eine nichtnegative ganze Zahl ist, so dass die wiederholte Anwendung des Absteigeoperators  $a$  auf den Ausgangszustand  $\psi_\alpha$  schließlich auf die Eigenfunktion  $\psi_0$  zum Eigenwert Null führt. Für diese gilt dann nämlich

$$\|a \psi_0\|^2 = 0 \cdot \|\psi_0\|^2 ,$$

so dass  $a \psi_0$  die Nullfunktion ist und weitere Anwendung von  $a$  lediglich die Nullfunktion reproduziert, jedoch keine weiteren, kleineren Eigenwerte liefert.

Folglich ist  $\alpha = 0$  der kleinste Eigenwert des Operators  $a^\dagger a$ , und man hat eine Bestimmungsgleichung für die Grundzustandsfunktion des harmonischen Oszillators. Denn die Aussage  $a \psi_0 = 0$  entspricht der Differentialgleichung

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left( x + \frac{d}{dx} \right) \psi_0(x) = 0 \quad (\text{II.1.52})$$

mit der Lösung

$$\psi_0(x) = N e^{-\frac{1}{2}x^2} ; \quad (\text{II.1.53})$$

der Normierungsfaktor ergibt sich zu  $N = \pi^{-1/4}$ . Von diesem Grundzustand  $\psi_0$  ausgehend lassen sich nun mit Hilfe der Aufsteigeoperators  $a^\dagger$  sofort Eigenfunktionen  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$  zu den Eigenwerten  $1, 2, 3, \dots$  von  $a^\dagger a$  konstruieren, wobei sich die korrekte Normierung aus Gl. (II.1.48) ergibt:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{1}} a^\dagger \psi_0 \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} a^\dagger \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{1 \cdot 2}} (a^\dagger)^2 \psi_0 \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} a^\dagger \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{1 \cdot 2 \cdot 3}} (a^\dagger)^3 \psi_0 , \end{aligned} \quad (\text{II.1.54})$$

allgemein also

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n \psi_0 . \quad (\text{II.1.55})$$

Damit besteht das Spektrum von  $a^\dagger a$  aus den nichtnegativen ganzen Zahlen, so dass sich gemäß der Darstellung (II.1.43) des Hamiltonoperators wieder das bekannte Spektrum (II.1.31) der Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators ergibt. Es bleibt noch zu zeigen, dass die nach dem Schema (II.1.55) generierten Eigenzustände  $\psi_n(x)$  tatsächlich mit den bekannten Eigenzuständen (II.1.30) übereinstimmen. Dieser Beweis benutzt zwei Eigenschaften der der Hermite-Polynone, die sich leicht beweisen lassen, nämlich (*Übungsaufgabe!*)

$$H_{n+1}(x) = 2x H_n(x) - 2n H_{n-1}(x) \quad (\text{II.1.56})$$

sowie

$$\frac{d}{dx} H_n(x) = 2n H_{n-1}(x) \quad (\text{II.1.57})$$

und geschieht per Induktion: Für  $n = 0$  gilt nach Gl. (II.1.32) und Gl. (II.1.53) die Gleichheit

$$\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2} = \varphi_0(x) . \quad (\text{II.1.58})$$



Setzt man die Gleichheit nun für beliebiges  $n$  voraus, so hat man auch

$$\begin{aligned}
 \psi_{n+1}(x) &= \frac{1}{\sqrt{n+1}} a^\dagger \psi_n(x) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{n+1}} \frac{1}{\sqrt{2}} \left( x - \frac{d}{dx} \right) \frac{1}{(\sqrt{\pi} 2^n n!)^{\frac{1}{2}}} H_n(x) e^{-\frac{1}{2}x^2} \\
 &= \frac{1}{(\sqrt{\pi} 2^{n+1} (n+1)!)^{\frac{1}{2}}} \left( x H_n(x) - \frac{dH_n(x)}{dx} + x H_n(x) \right) e^{-\frac{1}{2}x^2} \\
 &= \frac{1}{(\sqrt{\pi} 2^{n+1} (n+1)!)^{\frac{1}{2}}} H_{n+1}(x) e^{-\frac{1}{2}x^2} \\
 &= \varphi_{n+1}(x), \tag{II.1.59}
 \end{aligned}$$

was zu zeigen war.

Bisher wurden die Leiteroperatoren rein algebraisch betrachtet; ihre Anwendung auf einen Eigenzustand von  $a^\dagger a$  liefert einen „benachbarten“ Eigenzustand. In der Quantenfeldtheorie ist eine noch weitergehende Interpretation dieser Operatoren üblich, die sich bereits unter Rückgriff auf die Einsteinsche Erklärung des lichtelektrischen Effektes plausibel machen lässt: Dort wurden die „Anregungsquanten“ der Feldoszillatoren als teilchenartige Bestandteile des elektromagnetischen Feldes aufgefasst, nämlich als Photonen; wenn sich ein Feldoszillator der Frequenz  $\omega$  im  $n$ ten angeregten Zustand befindet, so enthält das Feld  $n$  Photonen der Energie  $\hbar\omega$ . Daher „erzeugt“ die Anwendung des Aufsteigeoperators  $a^\dagger$  auf einen Feldoszillator ein Anregungsquant, also ein Photon, wogegen durch die Anwendung des Absteigeoperators  $a$  ein Photon „vernichtet“ wird. Auch im Zusammenhang mit anderen Quantenfeldern, deren Quanten dann anderen Teilchen als Photonen entsprechen, ist die Verwendung von derartigen Leiteroperatoren üblich; sei werden dann als *Erzeugungs-* und *Vernichtungsoperator* bezeichnet.

## II.2 Der Tunneffekt in einem Doppelmuldenpotential

Das Eigenwertproblem für den harmonischen Oszillator gestattete zwar eine geschlossene analytische Lösung, aber das sehr einfache, strukturlose Oszillatorpotential liefert lediglich ein sehr einfaches, äquidistantes Spektrum, so dass die Auswirkungen typischer Potentialstrukturen auf die Gestalt des Spektrums nicht diskutiert werden konnten. Das wird anders, wenn man anstelle des einfachen Oszillatorpotentials nun Potentiale untersucht, die zwei Minima besitzen. In vielen Anwendungen der Quantenmechanik spielen solche *Doppelmuldenpotentiale* eine wichtige Rolle. Ein Beispiel aus der Molekülphysik liefert das Ammoniak-Molekül: Hier kann das Stickstoff-Atom durch die von den drei Wasserstoff-Atomen aufgespannte Ebene hindurchschwingen; die bei dieser „Inversion“ des Moleküls auftretende Deformation ist mit einer potentiellen Energie  $V(q)$  verbunden, die qualitativ den in Abbildung II.2 dargestellten Verlauf hat. Dabei ist  $q$  die Schwingungskoordinate, also der gerichtete Abstand des Stickstoff-Atoms von der Ebene der Wasserstoff-Atome; beim Hindurchtritt durch diese Ebene besitzt die potentielle Energie ein lokales Maximum. In der Umgebung der beiden symmetrischen Minima ist das

Potential näherungsweise harmonisch.<sup>7</sup>

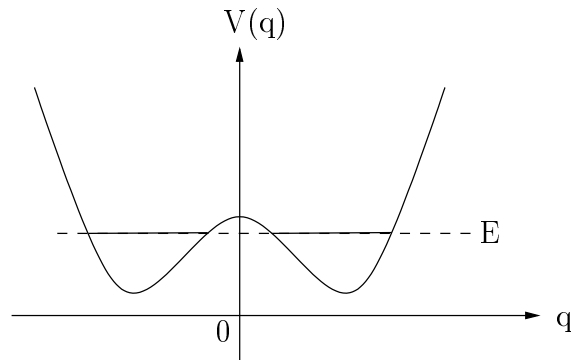


Abbildung **II.2**: Qualitative Darstellung der potentiellen Energie für die Inversionsschwingung des Stickstoff-Atoms im  $\text{NH}_3$ -Molekül. Ein klassisches Teilchen mit der eingezeichneten Energie  $E$  bleibt auf eine der beiden Potentialmulden beschränkt; ein quantenmechanisches Teilchen kann jedoch den Potentialberg durchtunneln.

Andere Beispiele findet man in der Festkörperphysik. Besonders interessant ist hier die Tatsache, dass man in sogenannten Halbleiter-Heterostrukturen weitgehend beliebige Potentialverläufe für die Leitungselektronen vorgeben kann. Eine solche Struktur, die etwa aus Aluminium-Gallium-Arsenid ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ) besteht, kann Atomlage für Atomlage epitaktisch gewachsen werden; da die Ionenradien von Aluminium und Gallium sehr ähnlich sind, kann dabei die relative Konzentration  $x$  des Aluminiums in kontrollierter Weise von Schicht zu Schicht verändert werden. Da aber diese Konzentration das Potential bestimmt, das die Leitungselektronen „sehen“, können durch geeignete Variation dieser Konzentration in Wachstumsrichtung der Struktur maßgeschneiderte Potentiale realisiert werden, während die Elektronen senkrecht dazu frei bleiben.<sup>8</sup> Insbesondere lassen sich durch rapide Konzentrationsänderungen auch Potentialstufen erzeugen, deren Höhe eine Größenordnung von 0.3 eV besitzt. Durch geeignete Kombinationen solcher Potentialstufen erhält man z.B. Kastenpotentiale mit endlicher Tiefe, oder etwa sogenannte Halbleiter-Übergitter. Auf diese Weise kann auch das in Abbildung **II.3** dargestellte symmetrische Doppeltopfpotential mit rechteckiger Barriere näherungsweise realisiert werden.

Dieses Potential wird in nun folgender Weise parametrisiert:

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & , \quad |x| < a \\ 0 & , \quad a \leq |x| \leq b \\ +\infty & , \quad b < |x| . \end{cases} \quad (\text{II.2.1})$$

<sup>7</sup>Die Höhe der Potentialbarriere für die Inversionsschwingung des Ammoniak-Moleküls beträgt 0.24 eV; der Abstand zwischen beiden Minima ist  $2 \cdot 0.038$  nm. Die Kreisfrequenz  $\omega$  für kleine Oszillationen um die Potentialminima beträgt ungefähr  $1.5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ , so dass  $\hbar\omega \approx 0.1$  eV.

<sup>8</sup>Mehr über dieses wichtige Anwendungsgebiet findet man z.B. in dem Buch *Quantum Semiconductor Structures* von Claude Weisbuch und Borge Vinter (Academic Press, San Diego, 1991).

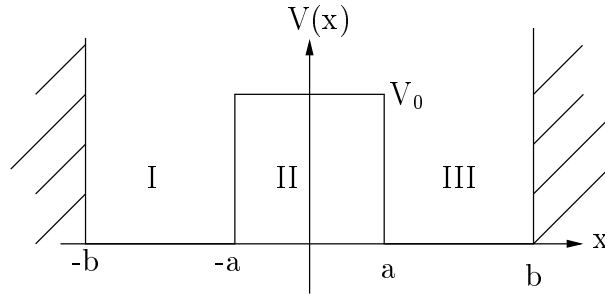


Abbildung **II.3**: Symmetrisches Doppeltopfpotential mit rechteckiger Barriere. Ein solches Potential kann näherungsweise auf der Basis einer Halbleiter-Hetrostruktur realisiert werden.

### II.2.1 Transzendente Gleichungen und Näherungslösungen

Die stationäre Schrödinger-Gleichung,

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \varphi(x) = E\varphi(x) \quad (\text{II.2.2})$$

oder

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) \varphi(x) = 0, \quad (\text{II.2.3})$$

reduziert sich für das stückweise konstante Potential (II.2.1) auf folgende einfache Gleichungen:

- Für die Bereiche I und III, also innerhalb der beiden Mulden, hat man

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) + k^2 \varphi(x) = 0 \quad \text{mit} \quad k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}; \quad (\text{II.2.4})$$

- für den Bereich II, also im Bereich der Barriere, ergibt sich

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) - \kappa^2 \varphi(x) = 0 \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}, \quad (\text{II.2.5})$$

sofern die Energie  $E$  des Teilchens *unterhalb* der Barrierenhöhe  $V_0$  liegt;

- für den Fall, dass die Energie  $E$  *oberhalb* der Barrierenoberkante liegt, gilt im Bereich II dagegen

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) + \tilde{k}^2 \varphi(x) = 0 \quad \text{mit} \quad \tilde{k} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)}. \quad (\text{II.2.6})$$

Fundamentallösungen dieser Differentialgleichungen, aus denen die gesuchten Eigenfunktionen zusammengesetzt werden können, sind also die Exponentialfunktionen

$$\begin{aligned}
 e^{\pm ikx} & \quad (\text{I, III}) \\
 e^{\pm \kappa x} & \quad (\text{II, } E < V_0) \\
 e^{\pm i\tilde{k}x} & \quad (\text{II, } E > V_0) .
 \end{aligned} \tag{II.2.7}$$

Um nun Rechenarbeit zu sparen, ist es wesentlich, den Lösungsansatz so zu wählen, dass er die von vornherein bereits bekannten Eigenschaften der Lösungen schon beinhaltet. Da nämlich das Potential (II.2.1) symmetrisch bezüglich der Achse  $x = 0$  ist, besitzen die Eigenzustände des Doppeltopfes ebenso wie die des harmonischen Oszillators positive oder negative Parität, sind also gerade oder ungerade. Außerdem verlangen die „unendlich hohen Potentialwände“ bei  $x = \pm b$ , dass die Wellenfunktionen dort verschwinden. Ein Ansatz, der diese beiden Forderungen respektiert, lautet (ohne Normierung)

$$\varphi_g(x) = \begin{cases} \sin(k(x+b)) & (\text{I}) \\ A \cosh(\kappa x) & (\text{II, } E < V_0) \\ A \cos(\tilde{k}x) & (\text{II, } E > V_0) \\ \sin(k(-x+b)) & (\text{III}) \end{cases} \tag{II.2.8}$$

$$\varphi_u(x) = \begin{cases} \sin(k(x+b)) & (\text{I}) \\ A \sinh(\kappa x) & (\text{II, } E < V_0) \\ A \sin(\tilde{k}x) & (\text{II, } E > V_0) \\ -\sin(k(-x+b)) & (\text{III}) \end{cases} , \tag{II.2.9}$$

wobei die Subskripte „g“ und „u“ für „gerade“ und „ungerade“ stehen und die Konstanten  $A$  noch offen sind. Um von diesem Ansatz zu einer Lösung des Eigenwertproblems zu gelangen, müssen die Teillösungen bei  $x = \pm a$  „physikalisch richtig“ verbunden werden. Dazu fordert man, dass sowohl die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\varrho = \psi^* \psi$  als auch die in Gl. (I.5.8) gefundene Wahrscheinlichkeitsstromdichte  $\vec{j} = \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*)$  überall stetig ist. Das verlangt für die stationären Zustände, dass  $\varphi_g$ ,  $\varphi_u$  und auch die Ableitungen  $\varphi'_g$  sowie  $\varphi'_u$  ebenfalls stetig sind.

Die Auswertung der Stetigkeitsbedingung an  $\varphi$  bei  $x = a$  zunächst für „Zustände oberhalb der Barriere“ liefert

$$\begin{aligned}
 A \cos(\tilde{k}a) & = \sin(k(b-a)) & (\text{g}) , \\
 A \sin(\tilde{k}a) & = -\sin(k(b-a)) & (\text{u}) ;
 \end{aligned}$$

die Stetigkeit von  $\varphi'$  bei  $x = a$  führt auf

$$\begin{aligned}
 -\tilde{k}A \sin(\tilde{k}a) & = -k \cos(k(b-a)) & (\text{g}) , \\
 \tilde{k}A \cos(\tilde{k}a) & = k \cos(k(b-a)) & (\text{u}) .
 \end{aligned}$$

Division ergibt schließlich die beiden transzendenten Gleichungen

$$\tilde{k} \tan(\tilde{k}a) = k \cot(k(b-a)) \quad (\text{g}) , \tag{II.2.10}$$

$$\tilde{k} \cot(\tilde{k}a) = -k \cot(k(b-a)) \quad (\text{u}) . \tag{II.2.11}$$

Diese Gleichungen müssen nun graphisch oder numerisch gelöst werden. Für sehr große Energien, d.h. für  $E \gg V_0$ , können auf einfache Weise gute Näherungslösungen erhalten werden. Dann gilt nämlich  $\tilde{k} \approx k$ , woraus sich für die *geraden* Funktionen nach Gl. (II.2.10) sofort

$$\tan(ka) \approx \cot(kb - ka) = \frac{\cot(kb) \cot(ka) + 1}{\cot(ka) - \cot(kb)}$$

ergibt, also

$$-\tan(ka) \cot(kb) \approx \cot(kb) \cot(ka)$$

oder

$$\cot(kb) \left( \tan(ka) + \frac{1}{\tan(ka)} \right) \approx 0 .$$

Das verlangt  $\cot(kb) \approx 0$  und damit  $kb \approx (2n - 1)\frac{\pi}{2}$  mit „großen“ ganzen Zahlen  $n$ , da ja große Energien betrachtet werden, und liefert somit die Energieeigenwerte

$$E_{2n-1} \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(2b)^2} (2n - 1)^2 . \quad (\text{II.2.12})$$

Auf die gleiche Weise erhält man man für die hochenergetischen *ungeraden* Lösungen aus Gl. (II.2.11) die Näherung

$$\cot(ka) \approx -\cot(kb - ka)$$

oder

$$\tan(ka) \approx -\tan(kb - ka) = -\frac{\tan(kb) - \tan(ka)}{1 + \tan(kb) \tan(ka)} ;$$

diese führt auf

$$\tan(ka) + \tan^2(ka) \tan(kb) \approx -\tan(kb) + \tan(ka)$$

oder

$$\tan(kb) (1 + \tan^2(ka)) \approx 0 .$$

In diesem Fall benötigt man  $\tan(kb) \approx 0$ , also  $kb \approx 2n\frac{\pi}{2}$  für große  $n$ ; die zugehörigen Energieeigenwerte lauten

$$E_{2n} \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(2b)^2} (2n)^2 . \quad (\text{II.2.13})$$

Diese Resultate (II.2.12) und (II.2.13) waren zu erwarten. Wenn die Energie sehr groß wird im Vergleich zur Höhe der Barriere, „spürt“ das Teilchen die Barriere praktisch nicht;

der hochenergetische Teil des Doppeltopf-Spektrums nähert sich daher dem schon aus Gl. (I.6.11) bekannten Spektrum eines Teilchens in einem Potentialkasten der Breite  $2b$  an.

Deutlich interessanter ist das Spektrum für Energien „*unterhalb* der Barrierenoberkante“, d.h. für  $E < V_0$ , so dass für ein klassisches Teilchen mit einer solchen Energie zwei strikt getrennte Bereiche existieren; nur in einem davon kann es sich aufhalten. Der Ansatz (II.2.8) und (II.2.9) macht aber bereits deutlich, dass das für ein quantenmechanisches Teilchen *nicht* gilt: Für jeden Eigenzustand ist die Dichte  $|\varphi(x)|^2$  in jedem der beiden Töpfe identisch; ein Teilchen, das sich in einem Eigenzustand des Doppeltopfes befindet, wird also mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jeder der beiden Mulden angetroffen. Mehr noch: Auch im „klassisch verbotenen“ Bereich der Barriere verschwindet die Aufenthaltswahrscheinlichkeit nicht! Ein Quantenteilchen kann also die Barriere durchdringen, selbst wenn seine Energie kleiner ist als die der Barrierenoberkante; diese Erscheinung wird als *Tunneleffekt* bezeichnet.

Der Ansatz (II.2.8) und (II.2.9) wird genau nach dem vorherigen Muster ausgewertet: Die Stetigkeit von  $\varphi$  bei  $x = a$  verlangt für  $E < V_0$

$$\begin{aligned} A \cosh(\kappa a) &= \sin(k(b-a)) & \text{(g)}, \\ A \sinh(\kappa a) &= -\sin(k(b-a)) & \text{(u)}; \end{aligned}$$

die Stetigkeit von  $\varphi'$  bei  $x = a$  erfordert

$$\begin{aligned} \kappa A \sinh(\kappa a) &= -k \cos(k(b-a)) & \text{(g)}, \\ \kappa A \cosh(\kappa a) &= k \cos(k(b-a)) & \text{(u)}; \end{aligned}$$

und Division ergibt

$$\kappa \tanh(\kappa a) = -k \cot(k(b-a)) \quad \text{(g)}, \quad \text{(II.2.14)}$$

$$\kappa \coth(\kappa a) = -k \cot(k(b-a)) \quad \text{(u)}. \quad \text{(II.2.15)}$$

Diese beiden Gleichungen können ebenfalls mit gewünschter Genauigkeit graphisch oder numerisch gelöst werden, um die Eigenwerte für Zustände mit einer Energie unterhalb von  $V_0$  zu bestimmen. Für den Fall einer nur „schwachen Kommunikation“ zwischen beiden Töpfen, der formal der Bedingung  $\kappa a \gg 1$  entspricht und sowohl durch im Vergleich zur Energie  $E$  sehr hohe als auch durch sehr dicke Barrieren erreicht werden kann, bietet sich jedoch erneut eine einfache analytische Näherung an. Man hat dann

$$\tanh(\kappa a) = \frac{e^{\kappa a} - e^{-\kappa a}}{e^{\kappa a} + e^{-\kappa a}} = \frac{1 - e^{-2\kappa a}}{1 + e^{-2\kappa a}} \approx 1 - 2e^{-2\kappa a} \quad \text{(II.2.16)}$$

und ebenso

$$\coth(\kappa a) \approx 1 + 2e^{-2\kappa a}, \quad \text{(II.2.17)}$$

so dass die transzendenten Gleichungen für die Eigenwerte die Form

$$\tan(k(b-a)) \approx -\frac{k}{\kappa} \mp 2\frac{k}{\kappa} e^{-2\kappa a} \quad \text{(II.2.18)}$$

annehmen, wobei das obere (untere) Vorzeichen für die geraden (ungeraden) Lösungen gilt. Wenn nun die Energie des Teilchens vernachlässigbar klein ist im Vergleich zu  $V_0$ , d.h. für  $\frac{k}{\kappa} \rightarrow 0$ , kann es die Barriere praktisch nicht durchdringen, so dass der niederenergetische Teil des Spektrums erneut sehr einfach wird. Dieser Grenzfall einer undurchdringlichen Barriere soll im Sinne einer „nullten Näherung“ als Ausgangspunkt für den im folgenden zu untersuchenden Fall kleiner, aber nicht verschwindender Energie, also für den Fall  $\frac{k}{\kappa} \ll 1$  dienen; die für diesen Grenzfall gültigen Wellenzahlen und Energien werden daher durch das Superskript „(0)“ gekennzeichnet. Man hat also

$$\tan(k^{(0)}(b-a)) = 0 \quad (\text{II.2.19})$$

mit den Lösungen  $k_n^{(0)}(b-a) = n\pi$  für „kleine“  $n = 1, 2, 3, \dots$  und den daraus folgenden Energieeigenwerten

$$E_n^{(0)} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(b-a)^2} n^2, \quad (\text{II.2.20})$$

wobei jeder dieser Eigenwerte zweifach entartet ist. Das ist erneut auch ohne Rechnung einsichtig: Wenn die Barriere undurchdringlich ist, findet man für beide dann vollständig getrennten Potentialtöpfe jeweils das Spektrum (I.6.11) mit der „Kastenbreite“  $b-a$ . Geht man nun über diese nullte Näherung hinaus und berücksichtigt den durch die Bedingung  $\kappa a \gg 1$  als schwach vorausgesetzten Tunnelkontakt zwischen beiden Mulden, so wird das Spektrum durch die Lösungen der Gl. (II.2.18), also durch

$$k(b-a) \approx \arctan\left(-\frac{k}{\kappa} \mp 2 \frac{k}{\kappa} e^{-2\kappa a}\right) \quad (\text{II.2.21})$$

beschrieben. Bleibt die Energie des Teilchens klein im Vergleich zur Barrierenhöhe, also für kleine Quotienten  $k/\kappa$ , kann hier die rechte Seite gemäß

$$\arctan x = n\pi + x + O(x^3) \quad (\text{II.2.22})$$

in erster Ordnung nach diesem kleinen Parameter entwickelt werden; man erhält die durch die Quantenzahl  $n = 1, 2, 3, \dots$  indizierten Lösungen

$$k_n(b-a) \approx n\pi - \frac{k_n}{\kappa_n} \mp 2 \frac{k_n}{\kappa_n} e^{-2\kappa_n a}. \quad (\text{II.2.23})$$

Der Fall  $n = 0$  muss ausgeschlossen werden, um negative Wellenzahlen zu vermeiden. Man begeht keinen großen Fehler, wenn man auf der rechten Seite dieses Ausdrucks wieder die nullten Näherungen

$$k_n \approx k_n^{(0)} = \frac{n\pi}{b-a} \quad \text{und} \quad \kappa_n \approx \kappa_n^{(0)} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E_n^{(0)})}$$

einsetzt; damit hat man dann

$$k_n(b-a) \approx n\pi - \frac{k_n^{(0)}}{\kappa_n^{(0)}} \mp 2 \frac{k_n^{(0)}}{\kappa_n^{(0)}} e^{-2\kappa_n^{(0)} a}. \quad (\text{II.2.24})$$

Für die Angabe des Spektrums wird nun  $k_n^2$  benötigt. Unter Vernachlässigung quadratisch kleiner Terme (jedoch weiterhin mit einer Genauigkeit, die den kleinen Entwicklungsparameter in erster Ordnung korrekt erfasst) ergibt sich

$$k_n^2(b-a)^2 \approx (n\pi)^2 - 2n\pi \frac{k_n^{(0)}}{\kappa_n^{(0)}} \mp 4n\pi \frac{k_n^{(0)}}{\kappa_n^{(0)}} e^{-2\kappa_n^{(0)}a}; \quad (\text{II.2.25})$$

daraus folgen schließlich die gesuchten Näherungen für die Energieeigenwerte:

$$\begin{aligned} E_{n,\pm} &= \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} \\ &\approx \frac{\hbar^2}{2m(b-a)^2} \left[ \pi^2 n^2 - \frac{2\pi^2 n^2}{(b-a)\kappa_n^{(0)}} \mp \frac{4\pi^2 n^2}{(b-a)\kappa_n^{(0)}} e^{-2\kappa_n^{(0)}a} \right] \\ &= E_n^{(0)} \left[ 1 - \frac{2}{(b-a)\kappa_n^{(0)}} \mp \frac{4}{(b-a)\kappa_n^{(0)}} e^{-2\kappa_n^{(0)}a} \right]. \end{aligned} \quad (\text{II.2.26})$$

Hier bezeichnet  $E_{n,+}$  den Eigenwert eines Zustandes mit positiver Parität; seine Energie ist stets geringer als die Energie  $E_{n,-}$  des Zustandes mit negativer Parität, der zum gleichen Index  $n = 1, 2, 3 \dots$  gehört; nach Voraussetzung muss die Ungleichung  $E_{n,\pm} \ll V_0$  eingehalten werden.

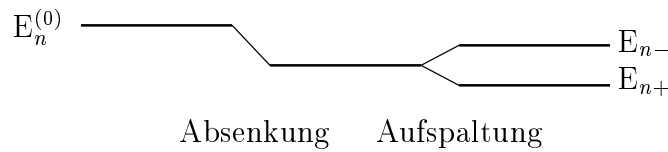


Abbildung II.4: Zur Korrektur der niedrigen Energieniveaus in einer symmetrischen Doppelmulde aufgrund des Tunneffektes: Die Vergrößerung des zugänglichen Raumes ergibt eine gemeinsame Absenkung, der Tunnelkontakt zudem eine exponentiell kleine Aufspaltung der beiden Mitglieder eines Dubletts.

Die Tatsache, dass ein quantenmechanisches Teilchen die Potentialbarriere „durchtunneln“ kann, führt also für den hier vorausgesetzten schwachen Tunnelkontakt zwischen beiden Mulden zu folgenden, in Abbildung II.4 veranschaulichten Korrekturen der Energien  $E_n^{(0)}$ , die sich ohne diesen Tunnelkontakt ergeben würden:

- Die Energieeigenwerte beider Paritäten werden um  $-\frac{2E_n^{(0)}}{(b-a)\kappa_n^{(0)}}$  abgesenkt.

Diese Absenkung kann als Folge des Unschärfepinzips verstanden werden. Den Teilchen steht aufgrund des Tunneffektes nicht nur der Platz in einem der beiden Potentialtöpfe, sondern in beiden Töpfen zur Verfügung. Diese Vergrößerung der Ortsunschärfe bedingt eine Absenkung der Impulsunschärfe, damit auch der kinetischen Energie.



- Die Zustände treten in *Dubletts* auf, wobei der Energieunterschied

$$\Delta E_n = E_{n,-} - E_{n,+} = \frac{8E_n^{(0)}}{(b-a)\kappa_n^{(0)}} e^{-2\kappa_n^{(0)}a} \quad (\text{II.2.27})$$

exponentiell klein in  $\kappa_n^{(0)}a$  ist.

Diese „Tunnelaufspaltung“ ist eine Folge der Tatsache, dass sich die beiden Mitglieder eines solchen Dubletts, die ohne den Tunnelkontakt entartet wären, aufgrund des Tunnelkontaktes gegenseitig beeinflussen.<sup>9</sup>

## II.2.2 Dynamik des Tunnelprozesses

Es soll nun das Verhalten eines Teilchens untersucht werden, das anfangs, zum Zeitpunkt  $t = 0$ , in einer der beiden Mulden des symmetrischen Doppelpotfes lokalisiert ist. Das Teilchen kann sich dann offenbar *nicht* in einem der Eigenzustände befinden, da diese ja identische Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für beide Mulden liefern. Dagegen ist es möglich, in der linken bzw. rechten Mulde lokalisierte Zustände durch geeignete Linearkombinationen der beiden Mitglieder eines Dubletts zu konstruieren; im folgenden wird dazu das Grundzustandsdublett des Doppelpotfes (II.2.1) betrachtet.

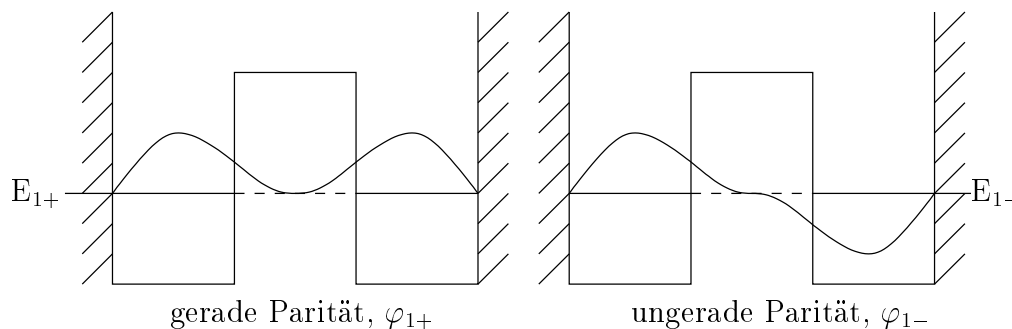


Abbildung II.5: Qualitative Darstellung der beiden Eigenfunktionen, die das Grundzustandsdublett für das symmetrische Doppelpotential (II.2.1) bilden.

Sofern der Tunnelkontakt nur schwach ist, die Wellenfunktion also nur wenig in den klassisch verbotenen Barrierenbereich eindringt, ähneln die Eigenfunktionen des Doppelpotfes innerhalb der einzelnen Töpfe sehr stark den Eigenfunktionen voneinander völlig getrennter Töpfe. Da die Grundzustandsfunktion  $\varphi_{1,+}$  symmetrisch ist, die andere Eigenfunktion  $\varphi_{1,-}$  des Grundzustandsdubletts dagegen antisymmetrisch, ergeben sich die in Abbildung II.5 qualitativ dargestellten Gestalten dieser Funktionen. Durch Addition von

<sup>9</sup>Für die Inversionsschwingung des Ammoniak-Moleküls findet man zwei Dubletts mit Energien unterhalb der Barrierenoberkante; das Grundzustandsdublett besitzt eine Tunnelaufspaltung von  $9.84 \cdot 10^{-5}$  eV. Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen für diese Inversionsschwingung geben Daniel J. Rush und Kenneth B. Wiberg: *Ab Initio CBS-QCI Calculations of the Inversion Mode of Ammonia*, J. Phys. Chem. A **101**, 3143 (1997).

$\varphi_{1,+}$  und  $\varphi_{1,-}$  erhält man daher eine Funktion, die im linken Topf zentriert ist, im rechten dagegen verschwindet; durch Subtraktion erhält man eine im rechten Topf zentrierte Funktion. Die beiden normierten Funktionen

$$\begin{aligned}\varphi_L &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{1,+} + \varphi_{1,-}) \\ \varphi_R &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{1,+} - \varphi_{1,-})\end{aligned}\quad (\text{II.2.28})$$

beschreiben daher ein „links“ bzw. „rechts“ lokalisiertes Teilchen.

Befindet sich das Teilchen zum Zeitpunkt  $t = 0$  in der linken Mulde, ist somit zur Beschreibung des dann folgenden Tunnelprozesses die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung mit der Anfangsbedingung

$$\begin{aligned}\psi(x, t=0) &= \varphi_L(x) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{1,+}(x) + \varphi_{1,-}(x))\end{aligned}\quad (\text{II.2.29})$$

zu lösen. Da aber  $\varphi_{1,+}$  und  $\varphi_{1,-}$  Eigenfunktionen des Hamilton-Operators mit den Eigenwerten  $E_{1,+}$  und  $E_{1,-}$  sind, ist diese Lösung sehr einfach: Gemäß Gl. (I.6.22) wird die Zeitentwicklung dadurch ausgedrückt, dass jede Komponente der Entwicklung nach Eigenfunktionen mit einem in der komplexen Ebene rotierenden Phasenfaktor multipliziert wird, wobei die Rotationsfrequenz durch den durch  $\hbar$  dividierten zugehörigen Energieeigenwert gegeben wird. Es gilt daher

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{1,+}(x)e^{-\frac{i}{\hbar}E_{1,+}t} + \varphi_{1,-}(x)e^{-\frac{i}{\hbar}E_{1,-}t}\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-\frac{i}{\hbar}E_{1,+}t}\left(\varphi_{1,+}(x) + \varphi_{1,-}(x)e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{1,-}-E_{1,+})t}\right).\end{aligned}\quad (\text{II.2.30})$$

Die Tatsache, dass die Phasen der beiden Komponenten mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten wachsen, führt dazu, dass sich auch die relative Phase zwischen beiden Komponenten ständig ändert. Nach der Zeit

$$\tau = \frac{\pi\hbar}{E_{1,-} - E_{1,+}} = \frac{\pi\hbar}{\Delta E_1}\quad (\text{II.2.31})$$

erreicht die relative Phase den Wert  $\pi$ , so dass sich dann das anfangs positive Vorzeichen zwischen den beiden Komponenten der Wellenfunktion invertiert hat: Bei  $t = \tau$  hat man die in der rechten Mulde zentrierte Dichte

$$\begin{aligned}|\psi(x, \tau)|^2 &= \frac{1}{2}|\varphi_{1,+}(x) - \varphi_{1,-}(x)|^2 \\ &= |\varphi_R(x)|^2,\end{aligned}\quad (\text{II.2.32})$$

d.h. das Teilchen wird bei einer Messung zu diesem Zeitpunkt mit erdrückender Wahrscheinlichkeit in der rechten Mulde gefunden, ist also „von einer Mulde in die andere getunnelt“, wie in Abbildung II.6 dargestellt.

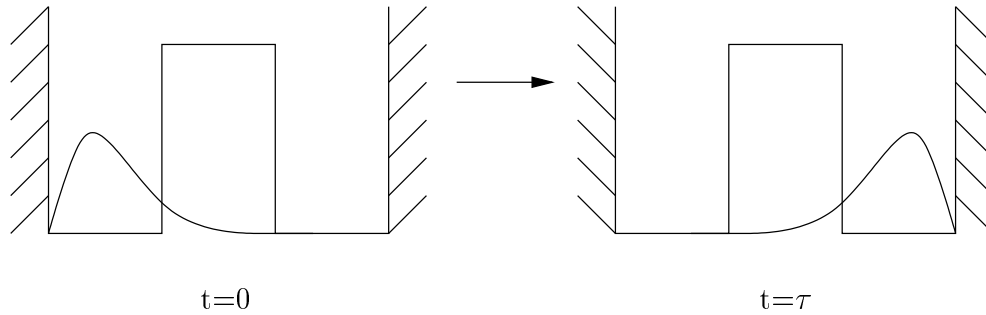


Abbildung II.6: Ein Teilchen, das zum Zeitpunkt  $t = 0$  gemäß Gl. (II.2.29) durch die links zentrierte Wellenfunktion  $\varphi_L$  beschrieben wird, ist nach der Zeit  $\tau = \pi\hbar/\Delta E$  in die rechte Mulde „getunnelt“, wobei  $\Delta E$  die Tunnelaufspaltung bezeichnet.

Für beliebige Zeitpunkte erhält man aus der Wellenfunktion (II.2.30) sofort die Dichte

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{2} \left[ \varphi_{1,+}^2(x) + \varphi_{1,-}^2(x) + 2 \varphi_{1,+}(x) \varphi_{1,-}(x) \cos\left(\frac{\Delta E_1 t}{\hbar}\right) \right], \quad (\text{II.2.33})$$

wobei berücksichtigt wurde, dass  $\varphi_{1,+}$  und  $\varphi_{1,-}$  reell sind. Das Teilchen oszilliert also periodisch mit der Kreisfrequenz  $\Delta E_1/\hbar$  bzw. der Periodendauer  $2\tau$  zwischen den beiden Töpfen hin und her.

Ähnliche Überlegungen kann man auch für die höheren Dubletts ( $n > 1$ ) anstellen. Durch Linearkombination der geraden und der ungeraden Eigenfunktion eines Dubletts lässt sich stets eine Wellenfunktion konstruieren, die in einer der beiden Mulden lokalisiert ist; die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung mit einer solchen Anfangsbedingung beschreibt ein periodisch von einer Mulde zur anderen oszillierendes Teilchen, wobei die Tunnelaufspaltung  $\Delta E_n$  die Periodendauer bestimmt.

### II.3 Die Potentialschwelle

Im vorher untersuchten Beispiel des Doppeltopfpotentials findet man ein rein diskretes Spektrum mit normierbaren Eigenfunktionen, die bei  $x = \pm b$  aufgrund der „unendlich hohen Potentialwände“ und der Stetigkeit der Wellenfunktion verschwinden müssen. Betrachtet man dagegen die in Abbildung II.7 skizzierte Potentialschwelle, die nur im Bereich der von  $x = -a$  bis  $x = a$  reichenden Barriere von Null verschieden ist, also

$$V(x) = \begin{cases} V_0 > 0 & , \quad |x| \leq a \\ 0 & , \quad |x| > a \end{cases}, \quad (\text{II.3.1})$$

ohne dass Dirichlet-Randbedingungen gestellt werden, dann können sich die Wellenfunktionen über die gesamte reelle Achse ausdehnen, so dass offenbar *keine* quadratintegrierbaren Eigenfunktionen möglich sind. Allerdings gibt es jetzt *uneigentliche* Eigenfunktionen. Darunter versteht man Lösungen  $\varphi(x)$  der Eigenwertgleichung  $H\varphi(x) = E\varphi(x)$ , die jedoch nicht normierbar sind. Da es aufgrund der fehlenden Randbedingungen auch keine

Quantisierungsbedingung gibt, existieren diese Lösungen sogar zu *jeder* Energie  $E > 0$ , besitzen somit ein kontinuierliches Spektrum. Uneigentliche Eigenfunktionen der freien Schrödinger-Gleichung, nämlich die ebenen Wellen, wurden bereits in Abschnitt I.3 betrachtet; aus ihnen ließen sich durch Superposition die normierbaren Wellenpakete (I.3.8) aufbauen. Die uneigentlichen Eigenfunktionen für das Stufenpotential (oder für ähnliche Potentiale mit einem kontinuierlichen Spektrum) spielen eine analoge Rolle: Zwar lassen sie selber keine Wahrscheinlichkeitsinterpretation zu und können somit selbst kein physikalisches Teilchen beschreiben, aber aus ihnen können durch Superposition räumlich lokalisierte, normierbare Pakete gebildet werden. Darüber hinaus kann eine uneigentliche Eigenfunktion beliebig gut (im Sinne der  $\mathcal{L}^2$ -Norm) durch ein Wellenpaket mit entsprechend großer Ortsunschärfe approximiert werden. Daher ist die Untersuchung der uneigentlichen Eigenfunktionen nicht weniger wichtig als die der eigentlichen. In diesem Abschnitt werden die uneigentlichen Eigenfunktionen für die Potentialschwelle (II.3.1) für den Fall  $E < V_0$ , also für Energien unterhalb der Barrierenoberkante konstruiert werden; der Fall  $E > V_0$  lässt sich ganz analog behandeln. (*Übungsaufgabe!*)

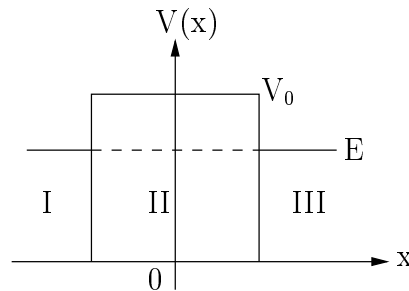


Abbildung II.7: Eine rechteckige Potentialschwelle. Für ein klassisches Teilchen mit der eingezeichneten Energie  $E < V_0$  ist sie undurchdringlich, für ein quantenmechanisches dagegen nicht.

Eine uneigentliche Eigenfunktion mit der Energie  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} < V_0$  muss in den drei in Abbildung II.7 markierten Bereichen I, II und III aus den jeweiligen Fundamentallösungen der stationären Schrödinger-Gleichung zusammengesetzt sein. Man hat daher

$$\varphi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{(I)} \\ Ce^{-\kappa x} + De^{\kappa x} & \text{(II)} \\ Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} & \text{(III)} \end{cases}, \quad \text{(II.3.2)}$$

wobei wie schon im Beispiel des Doppelpotfes

$$k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE} \quad \text{und} \quad \kappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)} \quad \text{(II.3.3)}$$

gesetzt werden. Zu fordern ist nun wieder die Stetigkeit der Eigenlösungen und ihrer Ableitungen. Das liefert je zwei Bedingungen bei  $x = -a$  and  $x = a$ , wogegen der obige Ansatz sechs noch offene Konstanten enthält. Damit enthalten die gesuchten Eigenfunktionen zwei freie Parameter, die später geeignet gewählt werden können, um physikalisch interessante Situationen zu beschreiben.

### II.3.1 Berechnung der Transfermatrix

Die Stetigkeitsbedingungen bei  $x = -a$  lauten

$$\begin{aligned} Ae^{-ika} + Be^{ika} &= Ce^{\kappa a} + De^{-\kappa a} \\ ik Ae^{-ika} - ik Be^{ika} &= -\kappa Ce^{\kappa a} + \kappa De^{-\kappa a}, \end{aligned} \quad (\text{II.3.4})$$

oder in bequemer Matrixschreibweise

$$\begin{pmatrix} e^{-ika} & e^{ika} \\ e^{-ika} & -e^{ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\kappa a} & e^{-\kappa a} \\ i\frac{\kappa}{k} e^{\kappa a} & -i\frac{\kappa}{k} e^{-\kappa a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}. \quad (\text{II.3.5})$$

Man kann also die Amplituden  $A$  und  $B$  der im Bereich I nach rechts ein- und nach links auslaufenden<sup>10</sup> Wellen  $e^{ikx}$  und  $e^{-ikx}$  durch die Amplituden  $C$  und  $D$  für den klassisch verbotenen Bereich II ausdrücken, indem man die Matrix auf der linken Seite dieser Gleichung invertiert:<sup>11</sup>

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^{ika} & e^{ika} \\ e^{-ika} & -e^{-ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{\kappa a} & e^{-\kappa a} \\ i\frac{\kappa}{k} e^{\kappa a} & -i\frac{\kappa}{k} e^{-\kappa a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (1 + i\frac{\kappa}{k})e^{\kappa a + ika} & (1 - i\frac{\kappa}{k})e^{-\kappa a + ika} \\ (1 - i\frac{\kappa}{k})e^{\kappa a - ika} & (1 + i\frac{\kappa}{k})e^{-\kappa a - ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \\ &\equiv T(-a) \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{II.3.6})$$

Ersetzt man in dieser Beziehung  $-a$  durch  $a$ , erhält man sofort den Zusammenhang zwischen den Koeffizienten im Schwellenbereich II und denen im Bereich III, nämlich

$$\begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = T(a) \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}. \quad (\text{II.3.7})$$

Man kann nun die Amplituden für den Barrierenbereich eliminieren und die Amplituden der ein- und auslaufenden Wellen im Bereich I unmittelbar durch diejenigen im Bereich III ausdrücken:

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = T(-a) T(a)^{-1} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix}. \quad (\text{II.3.8})$$

Sind die Amplituden der ein- und auslaufenden Wellen auf einer Seite der Schwelle beliebig vorgegeben, erhält man aus der Matrix  $T = T(-a) T(a)^{-1}$  sofort die entsprechenden Amplituden auf der anderen Seite. Diese Matrix  $T$  „transferiert“ also den Zustand von der einen Seite der Schwelle auf die andere; sie wird daher als *Transfermatrix* bezeichnet.

<sup>10</sup>Von einer nach rechts bzw. links „laufenden“ Welle zu sprechen impliziert, dass man auch die Zeitabhängigkeit der Zustände im Blick hat, also die Wellen  $e^{\pm ikx - i\omega(k)t}$  betrachtet. Orte konstanter Phase bewegen sich dann mit der Phasengeschwindigkeit  $\pm\omega(k)/k$ .

<sup>11</sup>Zur Erinnerung: „Das Inverse einer  $2 \times 2$ -Matrix erhält man, indem man die Elemente auf der Hauptdiagonalen vertauscht, das Vorzeichen der Elemente auf der Nebendiagonalen invertiert und die resultierende Matrix durch ihre Determinante teilt.“

Zur Berechnung der zu  $T(a)$  inversen Matrix wird ihre Determinante benötigt:

$$\begin{aligned}
 \det T(a) &= \frac{1}{4} \left( \left(1 + i \frac{\kappa}{k}\right)^2 - \left(1 - i \frac{\kappa}{k}\right)^2 \right) \\
 &= \frac{1}{4} \left( 1 + 2i \frac{\kappa}{k} - \frac{\kappa^2}{k^2} - 1 + 2i \frac{\kappa}{k} + \frac{\kappa^2}{k^2} \right) \\
 &= i \frac{\kappa}{k};
 \end{aligned} \tag{II.3.9}$$

damit erhält man

$$\begin{aligned}
 T(a)^{-1} &= \frac{1}{2} \frac{k}{i\kappa} \begin{pmatrix} (1 + i \frac{\kappa}{k})e^{\kappa a + ika} & -(1 - i \frac{\kappa}{k})e^{\kappa a - ika} \\ -(1 - i \frac{\kappa}{k})e^{-\kappa a + ika} & (1 + i \frac{\kappa}{k})e^{-\kappa a - ika} \end{pmatrix} \\
 &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (1 - i \frac{k}{\kappa})e^{\kappa a + ika} & (1 + i \frac{k}{\kappa})e^{\kappa a - ika} \\ (1 + i \frac{k}{\kappa})e^{-\kappa a + ika} & (1 - i \frac{k}{\kappa})e^{-\kappa a - ika} \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \tag{II.3.10}$$

Durch Multiplikation mit der Matrix (II.3.6) erhält man daraus die gesuchten Elemente der Transfermatrix  $T(-a)T(a)^{-1} = T$ :

$$\begin{aligned}
 T_{11} &= \frac{1}{4} \left[ \left(1 - i \frac{k}{\kappa} + i \frac{\kappa}{k} + 1\right) e^{2\kappa a + 2ika} + \left(1 + i \frac{k}{\kappa} - i \frac{\kappa}{k} + 1\right) e^{-2\kappa a + 2ika} \right] \\
 &= \frac{e^{2ika}}{4} \left[ 2(e^{2\kappa a} + e^{-2\kappa a}) + i \left( \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa} \right) (e^{2\kappa a} - e^{-2\kappa a}) \right] \\
 &= e^{2ika} \left( \cosh 2\kappa a + \frac{i}{2} \left( \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa} \right) \sinh 2\kappa a \right);
 \end{aligned} \tag{II.3.11}$$

$$\begin{aligned}
 T_{12} &= \frac{1}{4} \left[ \left(1 + i \frac{\kappa}{k} + i \frac{k}{\kappa} - 1\right) e^{2\kappa a} + \left(1 - i \frac{\kappa}{k} - i \frac{k}{\kappa} - 1\right) e^{-2\kappa a} \right] \\
 &= \frac{i}{2} \left( \frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa} \right) \sinh 2\kappa a;
 \end{aligned} \tag{II.3.12}$$

$$\begin{aligned}
 T_{21} &= \frac{1}{4} \left[ \left(1 - i \frac{\kappa}{k} - i \frac{k}{\kappa} - 1\right) e^{2\kappa a} + \left(1 + i \frac{\kappa}{k} + i \frac{k}{\kappa} - 1\right) e^{-2\kappa a} \right] \\
 &= -\frac{i}{2} \left( \frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa} \right) \sinh 2\kappa a;
 \end{aligned} \tag{II.3.13}$$

$$\begin{aligned}
 T_{22} &= \frac{1}{4} \left[ \left(1 + i \frac{k}{\kappa} - i \frac{\kappa}{k} + 1\right) e^{2\kappa a - 2ika} + \left(1 - i \frac{k}{\kappa} + i \frac{\kappa}{k} + 1\right) e^{-2\kappa a - 2ika} \right] \\
 &= \frac{e^{-2ika}}{4} \left[ 2(e^{2\kappa a} + e^{-2\kappa a}) - i \left( \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa} \right) (e^{2\kappa a} - e^{-2\kappa a}) \right] \\
 &= e^{-2ika} \left( \cosh 2\kappa a - \frac{i}{2} \left( \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa} \right) \sinh 2\kappa a \right).
 \end{aligned} \tag{II.3.14}$$

Damit hat man nun insgesamt die ‘‘Amplituden-Transfergleichung‘‘

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} \quad (\text{II.3.15})$$

mit der Transfermatrix

$$T = \begin{pmatrix} e^{2ika} (\cosh 2\kappa a + \frac{i}{2} (\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}) \sinh 2\kappa a) & \frac{i}{2} (\frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}) \sinh 2\kappa a \\ -\frac{i}{2} (\frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}) \sinh 2\kappa a & e^{-2ika} (\cosh 2\kappa a - \frac{i}{2} (\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}) \sinh 2\kappa a) \end{pmatrix}. \quad (\text{II.3.16})$$

### II.3.2 Reflektions- und Transmissionswahrscheinlichkeit

Jetzt wird die Tatsache ausgenutzt, dass die uneigentlichen Eigenfunktionen für die Potentialschwelle noch zwei frei wählbare Parameter enthalten und daher die Spezifikation physikalisch besonders interessanter Fälle zulassen. Ein solcher Fall ist ein Teilchenstrom, der ‘‘von links‘‘, d.h. aus dem Bereich I, auf die Schwelle zuläuft, entsprechend dem Term  $Ae^{ikx}$  im Ansatz (II.3.2). Dann wird ein Teil des Stromes reflektiert (entsprechend  $Be^{-ikx}$ ), ein Teil dagegen in den Bereich III transmittiert (beschrieben durch  $F e^{ikx}$ ). Dagegen gibt es in dieser Situation *keinen* von rechts auf die Barriere einfallenden Teilchenstrom, d.h. es gilt  $G = 0$ . Damit ist einer der beiden noch offenen Parameter festgelegt; der andere kann z.B. dadurch angepasst werden, dass man für die einlaufende Welle  $\varphi(x) = Ae^{ikx}$  eine bestimmte Stärke des damit verbundenen Stroms

$$\begin{aligned} j &= \frac{\hbar}{2im} (\varphi^*(x)\varphi'(x) - \varphi(x)\varphi'^*(x)) \\ &= |A|^2 \frac{\hbar k}{m} \end{aligned} \quad (\text{II.3.17})$$

vorgibt. Die interessanten Größen sind nun die Koeffizienten der transmittierten und der reflektierten Welle,  $F$  und  $B$ . Man hat

$$\begin{aligned} A &= T_{11} F \\ &= e^{2ika} \left( \cosh 2\kappa a + \frac{i}{2} \left( \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa} \right) \sinh 2\kappa a \right) F \end{aligned} \quad (\text{II.3.18})$$

sowie

$$\begin{aligned} B &= T_{21} F \\ &= -\frac{i}{2} \left( \frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa} \right) \sinh 2\kappa a F \end{aligned} \quad (\text{II.3.19})$$

und definiert die (auf die Amplitude der einfallenden Welle bezogene) *Transmissionsamplitude*

$$S(E) = \frac{F}{A} = \frac{e^{-2ika}}{\cosh 2\kappa a + \frac{i}{2} (\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}) \sinh 2\kappa a} \quad (\text{II.3.20})$$

sowie die entsprechende *Reflektionsamplitude*

$$\begin{aligned}
 R(E) &= \frac{B}{A} = \frac{B}{F} \cdot \frac{F}{A} \\
 &= \frac{-\frac{i}{2}\left(\frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}\right)e^{-2i\kappa a} \sinh 2\kappa a}{\cosh 2\kappa a + \frac{i}{2}\left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right) \sinh 2\kappa a}.
 \end{aligned} \tag{II.3.21}$$

Durch Bildung des Betragsquadrates ergibt sich daraus die Transmissionswahrscheinlichkeit

$$\begin{aligned}
 |S(E)|^2 &= \frac{1}{\cosh^2 2\kappa a + \frac{1}{4}\left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right)^2 \sinh^2 2\kappa a} \\
 &= \frac{1}{1 + \frac{1}{4}\left(\frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}\right)^2 \sinh^2 2\kappa a}
 \end{aligned} \tag{II.3.22}$$

und die Reflektionswahrscheinlichkeit

$$|R(E)|^2 = \frac{\frac{1}{4}\left(\frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}\right)^2 \sinh^2 2\kappa a}{1 + \frac{1}{4}\left(\frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}\right)^2 \sinh^2 2\kappa a}. \tag{II.3.23}$$

Es gilt also  $|R(E)|^2 + |S(E)|^2 = 1$ . Diese Beziehung drückt die „Wahrscheinlichkeitserhaltung“ beim Durchdringen der Barriere aus: Jedes einfallende Teilchen wird entweder transmittiert oder reflektiert; eine dritte Möglichkeit gibt es nicht.

Reflektions- und Transmissionsamplitude hängen nur von den beiden dimensionslosen Parametern  $\kappa a$  und  $k/\kappa$  ab, so dass auch ihre Energieabhängigkeit in einfacher Weise diskutiert werden kann. (*Übungsaufgabe!*) Im Grenzfall einer sehr hohen oder sehr breiten, also nur schwach durchdringlichen Barriere gilt  $\kappa a \gg 1$  und daher auch  $\sinh^2 2\kappa a \approx \frac{1}{4}e^{4\kappa a}$ . Damit findet man

$$|S(E)|^2 \approx \frac{16(\kappa k)^2}{(\kappa^2 + k^2)^2} e^{-2 \cdot 2\kappa a} \quad \text{für } \kappa a \gg 1. \tag{II.3.24}$$

Dieser Grenzfall ist auch derjenige, der der Näherungslösung (II.2.26) für das Spektrum des symmetrischen Doppeltopfes zugrunde liegt; man sieht also, dass die dort erhaltene Tunnelaufspaltung der Transmissionsamplitude für die Barriere proportional ist.

Der Vorfaktor in Gl. (II.3.24) besitzt ungefähr die Größenordnung von eins; die Größenordnung der Transmissionswahrscheinlichkeit wird vor allem durch die Exponentialfunktion bestimmt. Mit reduzierter Genauigkeit, die aber für viele Tunnelprobleme ausreichend ist, gilt daher für die rechteckige Potentialschwelle die Abschätzung

$$|S(E)|^2 \approx e^{-2 \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} \cdot 2a}. \tag{II.3.25}$$

Für den Fall, dass keine rechteckige Schwelle vorliegt, sondern ein glatter „Potentialberg“, wie in Abbildung II.8 skizziert, lässt sich dieses Ergebnis verallgemeinern: Sofern sich das Potential derart langsam in  $x$  verändert, dass es auf Distanzen der typischen Größenordnung von  $\kappa^{-1}$  als nahezu konstant angesehen und daher aus rechteckigen Schwellen



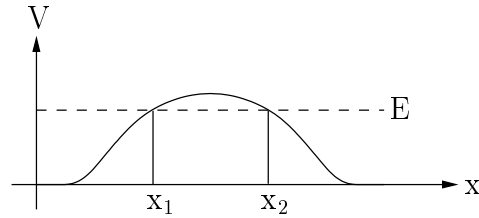


Abbildung II.8: Glatter Potentialberg, der für klassische Teilchen mit der eingezeichneten Energie  $E$  im Bereich von  $x_1$  bis  $x_2$  verboten ist; über diesen Bereich erstreckt sich das Integral (II.3.26) für die Berechnung der quantenmechanischen Transmissionswahrscheinlichkeit.

zusammengesetzt werden kann, hat man<sup>12</sup>

$$|S(E)|^2 \approx \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} dx \sqrt{2m(V(x) - E)}\right), \quad (\text{II.3.26})$$

wobei  $x_1$  und  $x_2$  die Umkehrpunkte der klassischen Bewegung bezeichnen, also diejenigen Punkte, für die das Potential  $V(x)$  mit der vorgegebenen Energie  $E$  übereinstimmt.

## II.4 Periodische Potentiale und Bloch-Wellen

Periodische Potentiale, d.h. Potentiale, die sich bei Translationen um Vektoren eines periodischen Gitters nicht ändern, treten vor allem in der Festkörperphysik auf. Zwar wird man dort mit Systemen wechselwirkender Elektronen konfrontiert, aber dennoch bildet bereits die Kenntnis der Struktur der Lösungen des Ein-Elektronen-Problems für periodische Potentiale eine unverzichtbare Grundlage für das Verständnis der Quantenmechanik von fester Materie.

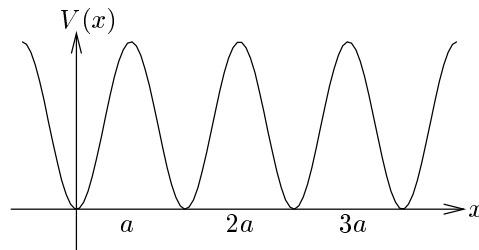


Abbildung II.9: Ein eindimensionales periodisches Potential mit der Gitterkonstanten  $a$ .

Es sei nun  $V(x)$  ein eindimensionales periodisches Potential mit der „Gitterkonstanten“  $a$ , wie in Abbildung II.9 skizziert; ein solches Potential wird durch Verschiebungen

<sup>12</sup>Dieses wichtige Resultat kann auch auf mehr systematische Weise aus der semiklassischen WKB-Näherung erhalten werden.

um Vielfache von  $a$  in sich selbst überführt:

$$V(x) = V(x + a) . \quad (\text{II.4.1})$$

Typische Anwendungen finden Schrödingergleichungen mit eindimensionalen periodischen Potentialen etwa bei der Beschreibung von Elektronen in einem Halbleiter-Übergitter oder auch von ultrakalten Atomen in einem optischen Gitter.<sup>13</sup>

Definiert man also den *Translationsoperator*  $T_a$  für die Verschiebung um eine Gitterperiode durch die Forderung

$$T_a \varphi(x) = \varphi(x + a) \quad (\text{II.4.2})$$

für alle Wellenfunktionen  $\varphi(x)$ , so gilt

$$\begin{aligned} T_a H \varphi(x) &= T_a \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \varphi(x) \\ &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x + a) \right) \varphi(x + a) \\ &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) T_a \varphi(x) \\ &= H T_a \varphi(x) \end{aligned} \quad (\text{II.4.3})$$

und daher auch

$$[H, T_a] = 0 . \quad (\text{II.4.4})$$

Diese Operatorgleichung erinnert an die Gl. (II.1.37), die im Zusammenhang mit der Parität der Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators diskutiert wurde: Der Hamiltonoperator  $H$  des Systems kommutiert mit einer Symmetrieoperation  $T_a$ ; also können die Eigenfunktionen von  $H$  so gewählt werden, dass sie gleichzeitig auch Eigenfunktionen von  $T_a$  sind. Der Umstand, dass ein periodisches Potential im Unterschied zum Oszillatorpotential nur uneigentliche Eigenfunktionen zulässt, ist für die Gültigkeit dieser Aussage ohne Bedeutung.

Schreibt man nun

$$\varphi(x + a) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!} \left. \frac{d^n \varphi}{dx^n} \right|_x = e^{a \frac{d}{dx}} \varphi(x) = e^{\frac{i}{\hbar} a p} \varphi(x) \quad (\text{II.4.5})$$

mit dem Impulsoperator  $p = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ , so sieht man, dass  $T_a$  die Darstellung

$$T_a = e^{\frac{i}{\hbar} a p} \quad (\text{II.4.6})$$

---

<sup>13</sup>Zwar liegt in den experimentellen Realisierungen stets nur ein endliches Gitter mit einer begrenzten Zahl an Gitterplätzen vor, für die theoretische Behandlung ist es jedoch sinnvoll, die dadurch bedingten Randeffekte zunächst zu vernachlässigen und in einem ersten Schritt ein perfekt translationssymmetrisches, unendlich ausgedehntes Gitter zu betrachten.

besitzt; der Impulsoperator ist daher der *Generator* einer räumlichen Translation. Da nun  $T_a^\dagger = T_{-a}$ , ist dieser Translationsoperator nicht hermitesch,<sup>14</sup> so dass seine Eigenwerte  $\lambda(a)$  nicht reell sein müssen; da weiterhin  $T_a^2 = T_{2a}$ , müssen diese Eigenwerte der Gleichung  $\lambda^2(a) = \lambda(2a)$  gehorchen. Das ist die Funktionalgleichung der Exponentialfunktion, so dass es naheliegend ist, die Eigenwerte des Translationsoperators in der Form  $\lambda(a) = e^{ika}$  zu schreiben. Die Größe  $k$  trägt dann die Dimension einer inversen Länge, also einer Wellenzahl; sie unterscheidet verschiedene Eigenwerte und spielt daher eine ähnliche Rolle wie die Quantenzahl  $n$  für die Eigenlösungen des „Teilchens im Kasten“ oder im Oszillatorpotential. Da auch die zugehörigen Eigenfunktionen durch diesen Index  $k$  charakterisiert werden, hat man nun zunächst

$$T_a \varphi_k(x) = \varphi_k(x+a) = e^{ika} \varphi_k(x) . \quad (\text{II.4.7})$$

Definiert man nun die Funktionen

$$u_k(x) = e^{-ikx} \varphi_k(x) , \quad (\text{II.4.8})$$

so gilt

$$u_k(x+a) = e^{-ik(x+a)} \varphi_k(x+a) = e^{-ikx} \varphi_k(x) = u_k(x) , \quad (\text{II.4.9})$$

d.h.  $u_k(x)$  ist periodisch mit der Periode  $a$  des Potentials. Folglich besitzen die Eigenfunktionen von  $T_a$ , und damit auch die von  $H$ , die Gestalt

$$\varphi_k(x) = e^{ikx} u_k(x) \quad \text{mit} \quad u_k(x) = u_k(x+a) . \quad (\text{II.4.10})$$

Für Translationen um  $n$  Gitterperioden findet man dann

$$\varphi_k(x+na) = e^{ik(x+na)} u_k(x+na) = (e^{ika})^n e^{ikx} u_k(x) . \quad (\text{II.4.11})$$

Daher ist zu fordern, dass die Wellenzahl  $k$  *reell* ist: Andernfalls würde  $|\varphi_k(x)|$  entweder in positiver oder in negativer  $x$ -Richtung exponentiell anwachsen, so dass es nicht möglich wäre, aus den uneigentlichen Eigenfunktionen der Form (II.4.10) normierbare Wellenpakete aufzubauen. Schließlich gilt

$$e^{i(k+\frac{2\pi}{a})a} = e^{ika} , \quad (\text{II.4.12})$$

so dass  $k$  und  $k + \frac{2\pi}{a}$  denselben Eigenwert indizieren. Es reicht daher, nur Werte von  $k$  innerhalb der 1. Brillouin-Zone, also innerhalb des Intervalls

$$-\frac{\pi}{a} < k \leq +\frac{\pi}{a} \quad (\text{II.4.13})$$

zu betrachten; alle  $k$ -abhängigen Funktionen, wie etwa die Energien  $E(k)$  der Eigenlösungen, sind ebenfalls  $\frac{2\pi}{a}$ -periodisch in  $k$  und werden durch ihre Werte in dieser 1. Brillouin-Zone vollständig beschrieben.

Die hier gewonnenen Aussagen können sofort auf den dreidimensionalen Fall übertragen werden. Insbesondere gilt die folgende Feststellung:

<sup>14</sup>Da  $T_{-a} = T_a^{-1}$ , hat man  $T_a^\dagger = T_a^{-1}$ ; der Translationsoperator ist daher unitär.

Die (uneigentlichen) Eigenzustände eines Teilchens in einem unendlich ausgedehnten periodischen Potential  $V(\vec{x})$  besitzen die Form

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{x}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} u_{\vec{k}}(\vec{x}), \quad (\text{II.4.14})$$

wobei die Funktionen  $u_{\vec{k}}(\vec{x})$  dieselben Periodizitätseigenschaften besitzen wie das Potential. Man hat es also mit ebenen Wellen zu tun, die im Rhythmus des Gitteraufbaus moduliert sind.

Wellenfunktionen dieser Form (II.4.14) nennt man Bloch-Wellen.<sup>15</sup>

### ■ Beispiel: Der periodische $\delta$ -Kamm

Ein einfaches Modellpotential, das noch mit begrenztem Aufwand analytisch behandelt werden kann, wird durch einen periodischen „Kamm“ von  $\delta$ -Funktionen geliefert:

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V_0 \delta(x - na). \quad (\text{II.4.15})$$

Da eine  $\delta$ -Funktion die inverse Dimension ihres Arguments trägt, hier also „(Länge)<sup>-1</sup>“, trägt dabei die Konstante  $V_0$  die Dimension „Energie · Länge“.

Gesucht werden nun Eigenfunktionen in der Form von Bloch-Wellen, also die periodischen Funktionen  $u_k(x)$ , und die zugehörigen *Dispersionsrelationen*  $E(k)$ , die die Abhängigkeit der Energieeigenwerte von der Bloch-Wellenzahl  $k$  beschreiben. Da zwischen zwei benachbarten „Peaks“ des Potentialkamms, also z.B. im Bereich  $0 < x < a$ , das Potential identisch verschwindet, hat man sofort

$$\varphi_k(x) = Ae^{iqx} + Be^{-iqx} \stackrel{\text{Bloch}}{=} e^{ikx} u_k(x) \quad \text{für } 0 < x < a, \quad (\text{II.4.16})$$

wobei  $q$  durch die Energie festgelegt wird:

$$q = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}. \quad (\text{II.4.17})$$

Man beachte, dass in diesem Ansatz *zwei* verschiedene Wellenzahlen benötigt werden: Einerseits eine Wellenzahl  $q$ , die in üblicher Weise die beiden Fundamentallösungen  $e^{\pm iqx}$  im potentialfreien Bereich charakterisiert, andererseits die Wellenzahl  $k$ , die als „Index“ der Bloch-Wellen auftritt. Beide Wellenzahlen sind sorgsam voneinander zu unterscheiden! Die gitterperiodische Bloch-Funktion  $u_k(x)$  erhält daher die Gestalt

$$u_k(x) = Ae^{i(q-k)x} + Be^{-i(q+k)x} \quad \text{für } 0 < x < a. \quad (\text{II.4.18})$$

<sup>15</sup>Felix Bloch untersuchte als Doktorand von Werner Heisenberg in Leipzig die Schrödinger-Gleichung für Teilchen in gitterperiodischen Potentialen. Die Charakterisierung der Funktionen (II.4.14) als „ebene de Broglie-Wellen, die im Rhythmus des Gitteraufbaus moduliert sind“ stammt aus seiner berühmten Arbeit *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*, Zeitschrift für Physik **52**, 555 (1929).

Nun muss  $\varphi_k(x)$  und damit auch  $u_k(x)$  stetig sein; diese Forderung gilt insbesondere auch an den  $\delta$ -Peaks. Daher hat man

$$u_k(0_+) = u_k(0_-) = u_k(a_-), \quad (\text{II.4.19})$$

wobei das Subskript „+“ den rechtsseitigen und „-“ den linksseitigen Grenzwert bezeichnet. In der zweiten dieser beiden Identitäten wird die Periodizität der Bloch-Funktionen ausgenutzt; dadurch wird das Argument in den Bereich  $0 < x < a$  zurückgeholt, auf den der Ansatz (II.4.16) eingeschränkt ist. Diese Stetigkeitsforderung liefert also die Gleichung

$$A + B = Ae^{i(q-k)a} + Be^{-i(q+k)a}. \quad (\text{II.4.20})$$

Darüber hinaus muss  $\varphi_k$  die stationäre Schrödinger-Gleichung lösen, also der Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi_k(x) + V_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - na) \varphi_k(x) = E(k) \varphi_k(x) \quad (\text{II.4.21})$$

gehörchen. Integriert man nun diese Gleichung von  $x = -\varepsilon$  bis  $x = +\varepsilon$ , also „gerade über einen Peak hinweg“, so erhält man daraus im Grenzfall  $\varepsilon \rightarrow 0$  die weitere Beziehung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\varphi'_k(0_+) - \varphi'_k(0_-)) + V_0 \varphi_k(0) = 0. \quad (\text{II.4.22})$$

Die Ableitung  $\varphi'_k$  muss also an der Position des Peaks nicht stetig sein, sondern kann dort einen Sprung endlicher Größe machen. Aus dem Ansatz (II.4.16) erhält man sofort die rechtsseitige Ableitung

$$\varphi'_k(0_+) = iq(A - B) \quad (\text{II.4.23})$$

und weiterhin nach Verschiebung des Argumentes  $0_-$  unter Ausnutzung von Gl. (II.4.7) auch die linksseitige:

$$\varphi'_k(0_-) = \varphi'_k(a_- - a) = e^{-ika} \varphi'_k(a_-) = e^{-ika} (iqAe^{iqa} - iqBe^{-iqa}). \quad (\text{II.4.24})$$

Einsetzen dieser beiden Ausdrücke in die integrierte Schrödinger-Gleichung (II.4.22) liefert dann

$$\frac{\hbar^2}{2m} iq (A - B - Ae^{i(q-k)a} + Be^{-i(q+k)a}) = V_0(A + B). \quad (\text{II.4.25})$$

Mit dieser Gleichung (II.4.25) und mit (II.4.20) hat man nun zwei Beziehungen für die beiden Unbekannten  $A$  und  $B$ . Aus (II.4.20) folgt

$$B (1 - e^{-i(q+k)a}) = A (e^{i(q-k)a} - 1), \quad (\text{II.4.26})$$

also

$$B = A \frac{e^{i(q-k)a} - 1}{1 - e^{-i(q+k)a}}. \quad (\text{II.4.27})$$

Dieser Ausdruck wird dann in die weitere Gleichung (II.4.25) eingesetzt: Auf der rechten Seite findet man damit

$$\begin{aligned} A + B &= A \frac{1 - e^{-i(q+k)a} + e^{i(q-k)a} - 1}{1 - e^{-i(q+k)a}} \\ &= A \frac{e^{-ika}}{1 - e^{-i(q+k)a}} (e^{iqa} - e^{-iqa}) \\ &= A \frac{e^{-ika}}{1 - e^{-i(q+k)a}} 2i \sin qa, \end{aligned}$$

auf der linken

$$\begin{aligned} &(A - B - Ae^{i(q-k)a} + Be^{-i(q+k)a}) \\ &= A \frac{1}{1 - e^{-i(q+k)a}} \left( 1 - e^{-i(q+k)a} - e^{i(q-k)a} + 1 \right. \\ &\quad \left. - (1 - e^{-i(q+k)a})e^{i(q-k)a} + (e^{i(q-k)a} - 1)e^{-i(q+k)a} \right) \\ &= A \frac{e^{-ika}}{1 - e^{-i(q+k)a}} \left( e^{ika} - e^{-iqa} - e^{iqa} + e^{ika} - e^{iqa} + e^{-ika} + e^{-ika} - e^{-iqa} \right) \\ &= A \frac{e^{-ika}}{1 - e^{-i(q+k)a}} (4 \cos ka - 4 \cos qa). \end{aligned}$$

Insgesamt liefert Gl. (II.4.25) dann die Beziehung

$$\cos ka = \cos qa + \frac{mV_0a}{\hbar^2} \frac{\sin qa}{qa}. \quad (\text{II.4.28})$$

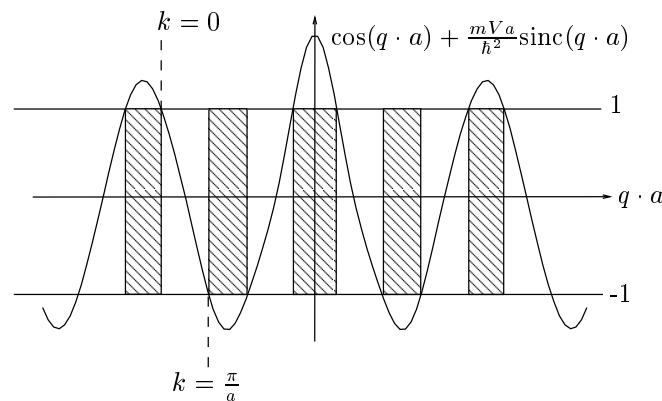


Abbildung II.10: Die rechte Seite der Gleichung (II.4.28), aufgefasst als Funktion von  $qa$ , wird in den schraffierten Bereichen größer als 1 oder kleiner als  $-1$ ; in diesen Bereichen besitzt diese Gleichung keine Lösung.

Obwohl diese Gleichung (II.4.28) aus einem sehr speziellen Modell gewonnen wurde, lassen sich daraus nun einige wichtige Schlüsse ziehen, die auch für *allgemeine* periodische

Potentiale gelten. Die rechte Seite von (II.4.28) ist eine Funktion der dimensionslosen Größe  $qa$  und damit der Energie des Teilchens; diese Funktion ist in Abbildung II.10 graphisch dargestellt. Da die linke Seite die Ungleichung  $|\cos ka| \leq 1$  erfüllt, kann die Gleichung nur für solche Energien Lösungen besitzen, für die andererseits auch die Ungleichung

$$\left| \cos qa + \frac{mV_0a}{\hbar^2} \frac{\sin qa}{qa} \right| \leq 1 \quad (\text{II.4.29})$$

eingehalten wird. Gibt man nun eine Bloch-Wellenzahl  $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$  vor, so findet man dazu offenbar unendlich viele Lösungen  $q_n a > 0$  (nämlich eine in jedem der nicht schraffierten Bereiche in Abbildung II.10 auf der positiven  $qa$ -Achse; der Index  $n = 1, 2, 3, \dots$  zählt diese Bereiche ab) und damit auch unendlich viele Eigenwerte  $E_n(k) = \frac{\hbar^2 q_n^2}{2m}$ ; da für jede Lösung  $q_n a$  auch  $-q_n a$  eine Lösung ist, sind diese Energien zweifach entartet. Die insgesamt möglichen Energieeigenwerte der Bloch-Wellen liegen in Intervallen, die als *Energiebänder* bezeichnet werden; diese Bänder werden durch *Energielücken* oder *verbotene Zonen* voneinander getrennt. Trägt man die die so gewonnenen Eigenwerte  $E_n(k)$  über der Bloch-Wellenzahl  $k$  auf, so erhält man die Dispersionsrelationen der einzelnen Bänder, wie sie qualitativ in Abbildung II.11 wiedergegeben sind.

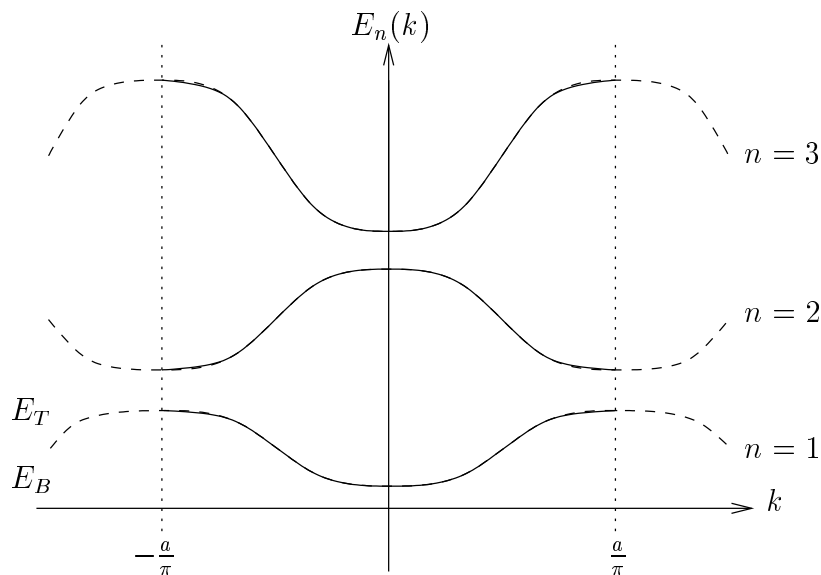


Abbildung II.11: Schematische Darstellung der Energieeigenwerte eines Bloch-Teilchens in einem eindimensionalen Gitterpotential als Funktionen der Bloch-Wellenzahl  $k$ . Hier bezeichnet  $E_T$  die Ober- und  $E_B$  die Unterkante des untersten Bandes.

Im Unterschied zur vertrauten Dispersionsrelation  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  eines freien Teilchens sind also die Dispersionsrelationen  $E_n(k)$  eines „Bloch-Teilchens“ *nicht* parabolisch in  $k$ . Allerdings lassen sich diese Relationen offenbar in der Umgebung ihrer Minima oder ihrer Maxima, also im Zentrum oder an den Rändern der Brillouin-Zone, quadratisch approximieren; der Koeffizient, der die Krümmung der Näherungsparabel beschreibt, kann dann als *effektive*

Masse des Teilchens interpretiert werden. So gilt z.B. für das „Grundzustandsband“ im Zentrum der Brillouin-Zone

$$E_1(k) \approx E_B + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad \text{für} \quad |k| \ll \frac{\pi}{a}, \quad (\text{II.4.30})$$

wobei die effektive Masse  $m^*$  hier durch

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \left. \frac{d^2 E_1}{dk^2} \right|_{k=0} \quad (\text{II.4.31})$$

gegeben wird; an der Zonengrenze, also in der Nähe von  $k = \frac{\pi}{a}$ , hat man dagegen

$$E_1(k) \approx E_T + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^{**}} \quad \text{für} \quad |k - \pi/a| \ll \frac{\pi}{a} \quad (\text{II.4.32})$$

mit einer *negativen* effektive Masse:

$$\frac{1}{m^{**}} = \frac{1}{\hbar^2} \left. \frac{d^2 E_1}{dk^2} \right|_{k=\pi/a} < 0. \quad (\text{II.4.33})$$

Ähnliche Approximationen gelten auch für alle übrigen Bänder; offenbar alterniert das Vorzeichen der effektiven Masse mit dem Bandindex  $n$ . ■

### II.4.1 Beispiel: Optische Gitter

Der Schwerpunkt eines Atoms der Masse  $m$ , das einer in  $x$ -Richtung orientierten, monochromatischen stehenden Lichtwelle ausgesetzt ist, deren Frequenz nur wenig von der eines dipolerlaubten Übergangs verstimmt ist, erfährt ein Cosinus-Potential

$$V(x) = \frac{V_0}{2} \cos(2k_L x), \quad (\text{II.4.34})$$

das durch das Quadrat der lokalen elektrischen Feldstärke gegeben wird;  $k_L$  ist die Wellenzahl des Lichtes. Die Tiefe  $V_0$  dieses optischen Cosinus-Gitters ist proportional zur Lichtintensität und umgekehrt proportional zur Verstimmung, kann also experimentell kontrolliert werden. Die stationäre Schrödingergleichung für die Bewegung des Atoms in Richtung der Welle,

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{V_0}{2} \cos(2k_L x) \right) \varphi(x) = E \varphi(x), \quad (\text{II.4.35})$$

erhält durch Übergang auf die dimensionslose Ortsvariable  $z = k_L x$  die Form

$$\left( -\frac{\hbar^2 k_L^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + \frac{V_0}{2} \cos(2z) - E \right) \varphi(z) = 0. \quad (\text{II.4.36})$$



Die hier sichtbar werdende natürliche Energieskala des Problems ist die *Ein-Photonen-Rückstoßenergie*

$$E_R = \frac{\hbar^2 k_L^2}{2m}, \quad (\text{II.4.37})$$

also diejenige kinetische Energie, die ein vorher ruhendes Atom bei der Emission eines Photons der Wellenzahl  $k_L$  aufnehmen würde. Für  $^{87}\text{Rb}$ -Atome in einer Stehwelle, die mit Laserlicht der Wellenlänge  $\lambda_L = 852 \text{ nm}$  erzeugt wird, findet man  $E_R = 1.31 \cdot 10^{-11} \text{ eV}$ ; typische optische Gitter haben eine Tiefe von etwa  $10 E_R$ . Man hat es dann also mit periodischen Potentialen zu tun, deren Tiefen um nicht weniger als 10 Größenordnungen geringer sind als die der üblichen Potentiale der Festkörperphysik.<sup>16</sup> Trotzdem greifen natürlich wieder die bekannten Konzepte: Auch für Atome in optischen Gittern gibt es Energiebänder, Bloch-Wellen und die zugehörigen Dispersionsrelationen.

Nach Division durch  $E_R$  erhält die Eigenwertgleichung die Gestalt

$$\left( \frac{d^2}{dz^2} + \frac{E}{E_R} - \frac{V_0}{2E_R} \cos(2z) \right) \varphi(z) = 0 \quad (\text{II.4.38})$$

oder

$$\varphi''(z) + [a - 2q \cos(2z)] \varphi(z) = 0, \quad (\text{II.4.39})$$

wobei

$$a = \frac{E}{E_R} \quad \text{und} \quad q = \frac{V_0}{4E_R} \quad (\text{II.4.40})$$

gesetzt wurde. Diese Gleichung (II.4.39) ist die *Mathieusche Differentialgleichung*, die für eine Reihe physikalischer Anwendungen eine wichtige Rolle spielt und in der Literatur intensiv studiert worden ist.<sup>17</sup> Von besonderem Interesse sind die *charakteristischen Werte* des Parameters  $a$ : Das sind diejenigen Werte von  $a$ , für welche die Gleichung (II.4.39) bei vorgegebenem  $q$  *periodische* Lösungen  $\varphi(z)$  mit der Periode  $\pi$  oder  $2\pi$  besitzt; solche periodischen Mathieu-Funktionen sind entweder gerade oder ungerade. Für diese charakteristischen Werte hat sich eine spezifische Nomenklatur eingebürgert:

Charakteristischer Wert	Parität	Periode
$a_{2r}$	g	$\pi$
$a_{2r+1}$	g	$2\pi$
$b_{2r}$	u	$\pi$
$b_{2r+1}$	u	$2\pi$

<sup>16</sup>Damit ein Atom ein derart schwaches optisches Gitterpotential spüren kann, darf es nur eine kinetische Energie von der Größenordnung der Gittertiefe (oder weniger) besitzen. Um also mit einem Ensemble von Atomen in einer stehenden Lichtwelle Gittereffekte nachweisen zu können, muss das Ensemble eine entsprechend geringe Temperatur besitzen: Das Temperaturäquivalent von  $10^{-10} \text{ eV}$  ist  $1.16 \cdot 10^{-6} \text{ K}$ ; die Atome müssen also „ultrakalt“ sein.

<sup>17</sup>Detaillierte Informationen über die Lösungen der Mathieuschen Differentialgleichung findet man in dem von Milton E. Abramowitz und Irene A. Stegun herausgegebenen *Handbook of Mathematical Functions* (Dover, New York, 1972).

Dabei ist  $r$  eine nichtnegative ganze Zahl. Charakteristische Werte vom Typ „ $a$ “ gehören also zu geraden Funktionen, solche vom Typ „ $b$ “ zu ungeraden; Werte mit geradem Index  $2r$  liefern die  $\pi$ -periodischen und Werte mit ungeradem Index  $2r + 1$  die  $2\pi$ -periodischen Mathieu-Funktionen.

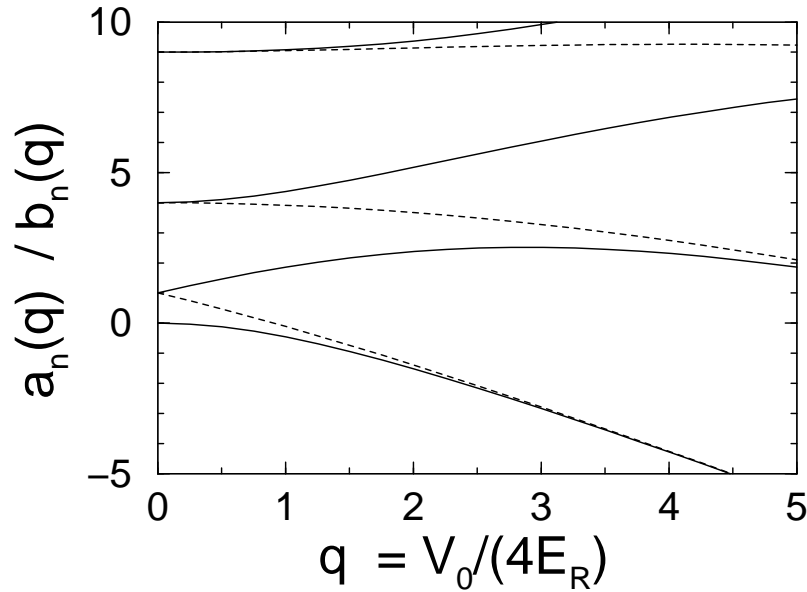


Abbildung II.12: Charakteristische Werte  $a_n$  (durchgezogene Linien) und  $b_n$  (gestrichelt) der Mathieschen Differentialgleichung. Diese Werte liefern die unteren bzw. oberen Kanten der Energiebänder eines Teilchens in einem optischen Gitter der Tiefe  $V_0 = 4q E_R$ .

Aus der Sicht der Bloch-Theorie wird die Bedeutung dieser charakteristischen Werte unmittelbar klar. Das optische Potential (II.4.34) ist periodisch in  $x$  mit der „Gitterkonstanten“  $\pi/k_L$ ; die Eigenwertgleichung (II.4.35) besitzt daher Lösungen in Form von Bloch-Wellen,

$$\varphi_k(x) = u_k(x)e^{ikx} \quad \text{mit} \quad u_k(x) = u_k(x + \pi/k_L). \quad (\text{II.4.41})$$

Beim Übergang auf die Variable  $z = k_L x$  werden die Bloch-Funktionen  $u_k$  periodisch in  $z$  mit der Periode  $\pi$ , so dass die  $\pi$ -periodischen Mathieu-Funktionen mit den Bloch-Wellen im Zentrum der Brillouin-Zone, also bei  $k/k_L = 0$  übereinstimmen; die zugehörigen charakteristischen Werte  $a_{2r}$  und  $b_{2r}$  liefern somit gemäß Gl. (II.4.40) die Energieeigenwerte  $E(k/k_L = 0)$  in Vielfachen der Rückstoßenergie (II.4.37). Betrachtet man dagegen die Ränder der Brillouin-Zone, also die Bloch-Wellenzahlen  $k/k_L = \pm 1$ , so wird der Faktor  $e^{ikx} = e^{i(k/k_L)z}$  zu  $e^{\pm iz}$ . Da dieser Faktor  $2\pi$ -periodisch in  $z$  ist, stimmen die  $2\pi$ -periodischen Mathieu-Funktionen überein mit den vollen Bloch-Wellen (II.4.41) an den Rändern der Brillouin-Zone; die charakteristischen Werte  $a_{2r+1}$  und  $b_{2r+1}$  liefern ihre Energien  $E(k/k_L = \pm 1)$ . Ein Blick auf Abbildung II.11 macht deutlich, dass die Energieeigenwerte im Zentrum bzw. am Rande der Brillouin-Zone genau die Energien

der „Bandkanten“ sind, wobei die untere Kante abwechselnd im Zentrum und am Rande der Zone auftritt, wenn alle Bänder nacheinander durchlaufen werden. Da in jedem Fall die untere Bandkante zu einer geraden Funktion gehört, die obere dagegen zu einer ungeraden, lassen sich diese Resultate wie folgt zusammenfassen:

*Die Energiebänder für ein Teilchen in einem Cosinus-Gitter (II.4.34) werden genau durch die charakteristischen Werte der Mathieschen Differentialgleichung gegeben, wobei die Gittertiefe  $V_0$  nach Gl. (II.4.40) den Mathieu-Parameter  $q$  bestimmt. Die Unterkanten der Bänder entsprechen den charakteristischen Werten vom Typ „a“ für gerade Mathieu-Funktionen, die Oberkanten denen vom Typ „b“ für ungerade.*

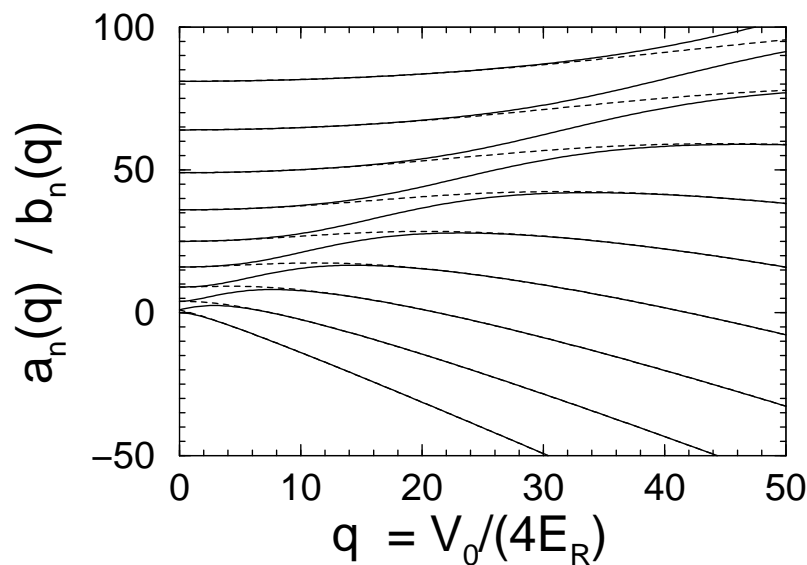


Abbildung II.13: Charakteristische Werte für ein größeres Intervall des Parameters  $q$ . Deutlich sichtbar ist hier der Übergangsbereich entlang der Geraden  $a = 2q$  bzw.  $E = V_0/2$ , in dem breite, energetisch oberhalb der Potentialberge liegende Bänder fast freier Teilchen zu engen Bändern werden, die in den Potentialmulden stark gebundene Zustände beschreiben.

Die charakteristischen Werte können leicht numerisch berechnet werden. (*Übungsaufgabe!*) Abbildung II.12 zeigt Resultate für das Intervall  $0 \leq q \leq 5$ , also für optische Gitter mit Tiefen bis zu  $20 E_R$ ; solche Gittertiefen sind für Experimente mit ultrakalten Atomen typisch. Das Verhalten der charakteristischen Werte wird besonders gut verständlich, wenn man sie wie in Abbildung II.13 auch für wesentlich größere Werte des Parameters  $q$  darstellt. Offenbar ist die Linie  $a = 2q$ , entsprechend der Energie  $E = V_0/2$ , besonders ausgezeichnet: Bänder, die für kleinere  $q$  noch relativ breit sind, verengen sich bei Vergrößerung von  $q$  im Bereich dieser Linie deutlich. Denn die Energie  $E = V_0/2$  kennzeichnet gerade die Oberkante des Cosinus-Gitters (II.4.34); Teilchen, die eine größere Energie als  $V_0/2$  besitzen, können sich über das ganze Gitter bewegen, ohne die Potentialberge durchtunneln

zu müssen. Dagegen können Teilchen mit einer kleineren Energie als  $V_0/2$  nur mit Hilfe des Tunneleffektes von einer Mulde in die andere gelangen; die Tatsache, dass dann die Transmissionswahrscheinlichkeit gemäß der Näherung (II.3.26) exponentiell klein wird, führt zu einer exponentiellen Verringerung der Bandbreite mit steigender Gittertiefe.<sup>18</sup> Die Gerade  $a = 2q$  markiert also in der Darstellung der charakteristischen Werte den Übergang von „fast freien“ zu „stark gebundenen“ Teilchen.

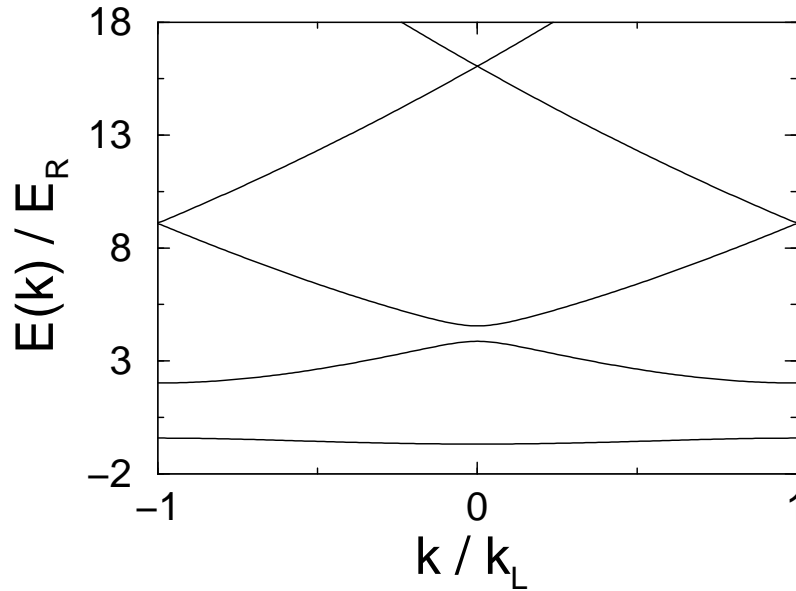


Abbildung II.14: Dispersionsrelationen für die niedrigsten Bänder eines optischen Gitters der Tiefe  $V_0 = 5 E_R$ . Die Breite des untersten Bandes beträgt  $W_1 = 0.2642 E_R$ ; die der Lücke zum nächsthöheren Band  $2.441 E_R$ .

Schließlich zeigt Abbildung II.14 die Dispersionsrelationen für die energetisch niedrigsten Bänder eines Teilchens in einem optischen Gitter der Tiefe  $V_0 = 5 E_R$ . In Übereinstimmung mit Abbildung II.12 erkennt man, dass das stark gebundene Grundzustandsband für ein Gitter dieser Tiefe durch eine Lücke mit einer Breite von ungefähr  $2.5 E_R$  vom nächsthöheren Band getrennt ist; die Breite der Lücke übertrifft die des Grundzustandsbandes um fast das zehnfache. Die Zustände in höheren Bändern nähern sich den Zuständen freier Teilchen an; bereits die Lücke zwischen den Bändern  $n = 3$  und  $n = 4$  ist kaum noch sichtbar.

Einerseits können die Parameter optischer Gitter im Gegensatz zu den Parametern konventioneller Festkörper-Gitter experimentell gezielt eingestellt und variiert werden, ande-

<sup>18</sup>Für die Breite  $W_1$  des Grundzustandsbandes des Cosinus-Gitters (II.4.34) und sehr große Gittertiefen ergibt sich die asymptotische Näherung

$$\frac{W_1}{E_R} \sim \frac{16}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{V_0}{E_R} \right)^{3/4} \exp \left( -2 \sqrt{\frac{V_0}{E_R}} \right).$$

rerseits lassen sich Zustände ultrakalter Atome in solchen Gittern mit hoher Genauigkeit detektieren. Diese Tatsachen haben dazu geführt, dass sich gegenwärtig ein neues Forschungsgebiet an der Nahtstelle zwischen Quantenoptik und Festkörperphysik entwickelt; paradigmatisch wichtige Modellsysteme der Physik der kondensierten Materie können nun mit quantenoptischer Präzision realisiert und untersucht werden.

## II.5 Streuzustände und Resonanzen

Die bisher betrachteten Beispiele führen entweder auf ein „reines Punktspektrum“ mit nur quadratintegrablen Eigenfunktionen (das „Teilchen im Kasten“, der harmonische Oszillator, der symmetrische Doppeltopf) oder auf ein kontinuierliches Spektrum mit nur uneigentlichen, nicht normierbaren Eigenfunktionen (die Potentialschwelle, periodische Potentiale). Für Potentiale von der Art des in Abbildung II.15 dargestellten Potentialtopfes, also für Potentiale, die (mindestens) eine Mulde besitzen und im Unendlichen verschwinden, ist das anders; solche Potentiale können offenbar sowohl normierbare Eigenzustände mit negativer Energie als auch uneigentliche Eigenzustände mit positiver Energie besitzen. Da die normierbaren Zustände mit negativen Eigenwerten vom Potential „gebunden“ werden, werden sie als *Bindungszustände* oder *gebundene Zustände* bezeichnet; die uneigentlichen dagegen als *Streuzustände*, da aus ihnen Wellenpakete aufgebaut werden können, die auf das Potential zulaufen und an ihm „gestreut“ werden.<sup>19</sup>

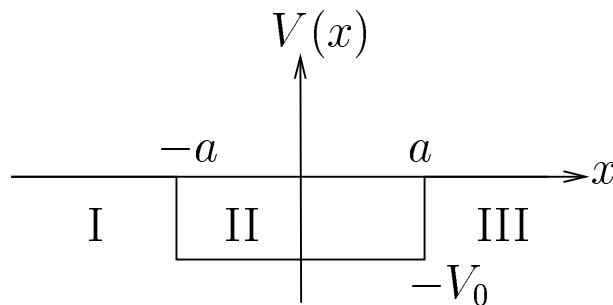


Abbildung II.15: Symmetrischer Potentialtopf der Tiefe  $V_0 > 0$  und Breite  $2a$ .

Um die Zusammenhänge zu beleuchten, die durch das Zusammenwirken dieser beiden Möglichkeiten bedingt werden, wird nun das Spektrum des abgebildeten symmetrischen Potentialtopfes untersucht werden. Ausgangspunkt für die folgenden Überlegungen ist also das Modell

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & , \quad |x| < a \\ 0 & , \quad |x| > a \end{cases} . \quad (\text{II.5.1})$$

<sup>19</sup>Der Begriff „Streuung“ erhält seine eigentliche Bedeutung erst für mindestens zweidimensionale Potentialtöpfe, also in Situationen, in denen ein auf das Potential zulaufender Teilchenstrom durch die Wechselwirkung in verschiedene Richtungen gestreut werden kann.

### II.5.1 Bindungs- und Streuzustände

Die Berechnung der gebundenen Zustände für dieses Potential folgt dem bereits mehrfach erprobten Schema. Da  $V(x)$  symmetrisch ist, können Eigenfunktionen mit gerader bzw. ungerader Parität konstruiert werden; ein entsprechender Ansatz lautet

$$\varphi_g(x) = \begin{cases} e^{\kappa x} & \text{(I)} \\ A \cos kx & \text{(II)} \\ e^{-\kappa x} & \text{(III)} \end{cases} \quad (\text{II.5.2})$$

für Zustände gerader Parität (g) und

$$\varphi_u(x) = \begin{cases} e^{\kappa x} & \text{(I)} \\ A \sin kx & \text{(II)} \\ -e^{-\kappa x} & \text{(III)} \end{cases} \quad (\text{II.5.3})$$

für Zustände mit ungerader Parität (u). Dabei ist

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E + V_0)} \quad \text{und} \quad \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(-E)} ; \quad (\text{II.5.4})$$

da Bindungszustände betrachtet werden, ist hier  $-V_0 < E < 0$ . Die Stetigkeitsbedingungen bei  $x = a$  liefern die Bestimmungsgleichungen

$$\begin{aligned} A \cos ka &= e^{-\kappa a} \\ -kA \sin ka &= -\kappa e^{-\kappa a} \end{aligned} \quad (\text{g}) \quad (\text{II.5.5})$$

sowie

$$\begin{aligned} A \sin ka &= -e^{-\kappa a} \\ kA \cos ka &= \kappa e^{-\kappa a} \end{aligned} \quad (\text{u}) , \quad (\text{II.5.6})$$

woraus durch Division die Amplitude  $A$  eliminiert wird:

$$\begin{aligned} \tan ka &= \frac{\kappa}{k} \quad (\text{g}) \\ -\cot ka &= \frac{\kappa}{k} \quad (\text{u}) . \end{aligned} \quad (\text{II.5.7})$$

Benutzt man nun den Zusammenhang

$$\kappa^2 = \frac{1}{\hbar^2} 2m(-E) = \frac{1}{\hbar^2} 2mV_0 - \frac{1}{\hbar^2} 2m(V_0 + E) = \frac{1}{\hbar^2} 2mV_0 - k^2 , \quad (\text{II.5.8})$$

findet man

$$\frac{\kappa}{k} = \frac{\kappa a}{ka} = \frac{\sqrt{2mV_0 a^2 / \hbar^2 - (ka)^2}}{ka} = \sqrt{\frac{2mV_0 a^2 / \hbar^2}{(ka)^2} - 1} . \quad (\text{II.5.9})$$

Daher ergeben sich die Energien der geraden und ungeraden Bindungszustände durch Lösung der transzendenten Gleichungen

$$\begin{aligned} \tan ka &= \sqrt{\frac{2mV_0a^2/\hbar^2}{(ka)^2} - 1} \quad (\text{g}) , \\ -\cot ka &= \sqrt{\frac{2mV_0a^2/\hbar^2}{(ka)^2} - 1} \quad (\text{u}) . \end{aligned} \quad (\text{II.5.10})$$

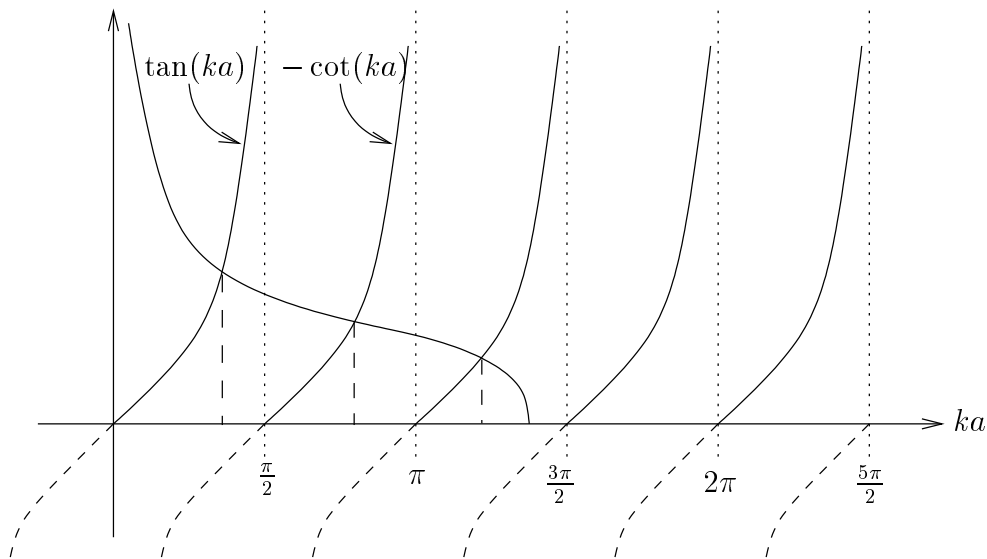


Abbildung II.16: Graphische Lösung der Gleichungen (II.5.10); jeder Schnittpunkt bestimmt die Energie eines Bindungszustandes. Zustände gerader und ungerader Parität wechseln sich ab; es gibt immer mindestens einen gebundenen Zustand.

Die Lösungen dieser beiden Gleichungen lassen sich graphisch finden, wenn man beide Seiten wie in Abbildung II.16 als Funktion von  $ka$  aufträgt und die Schnittpunkte bestimmt. Die rechte Seite liefert eine monoton fallende Kurve, die nur für  $ka \leq \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mV_0a^2}$  definiert ist; für größere Werte von  $ka$  existieren keine Schnittpunkte. Daher ergeben sich die folgenden Feststellungen:

- Die Anzahl der Bindungszustände des Potentialtopfes ist *endlich* und wird bestimmt durch den dimensionslosen Parameter  $\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mV_0a^2}$ , der daher als „Potentialstärke“ interpretiert werden kann.
- Zustände gerader und ungerader Parität wechseln sich ab.
- Es gibt *immer* (d.h. selbst für beliebig kleine Potentialstärken!) mindestens einen Bindungszustand gerader Parität.

Für die Konstruktion der uneigentlichen Streuzustände mit positiver Energie ist die Symmetrie des Potentials nicht hilfreich, weil ähnlich wie bei der Diskussion der Potentialschwelle diejenigen Situationen besonders aufschlussreich sind, in denen Teilchen von einer Seite „eingeschossen“ werden, wodurch die Symmetrie gebrochen wird. In genauer Analogie zur Diskussion der Transmission durch die Potentialschwelle in Abschnitt II.3 wählt man daher den Ansatz

$$\varphi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{(I)} \\ Ce^{i\tilde{k}x} + De^{-i\tilde{k}x} & \text{(II)} \\ Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} & \text{(III)} \end{cases} \quad (\text{II.5.11})$$

mit

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} \quad \text{und} \quad \tilde{k} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E + V_0)} ; \quad (\text{II.5.12})$$

die Stetigkeit von  $\varphi$  und von  $\varphi'$  bei  $x = -a$  und  $x = a$  liefert dann erneut vier Gleichungen für die sechs Unbekannten. Die beiden noch freibleibenden Konstanten können benutzt werden, um z.B. die Randbedingung eines „von links“ einfallenden Teilchenstroms mit vorgegebener Stärke zu implementieren. Da „Quantisierungsbedingungen“ fehlen, existieren stetige und stetig differenzierbare uneigentliche Eigenfunktionen für *alle*  $k$ , und damit auch für alle Energien  $E \geq 0$ ; das Spektrum eines Teilchens unter dem Einfluss des Topfpotentials (II.5.1) hat also die in Abbildung II.17 skizzierte Gestalt.

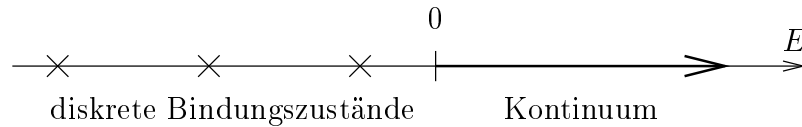


Abbildung II.17: Spektrum für ein Teilchen, das mit einem Potentialtopf wechselwirkt: Die diskreten, negativen Eigenwerte gehören zu Bindungszuständen, der positive, kontinuierliche Teil des Spektrums zu Streuzuständen.

Man kann nun genau wie bei der vorherigen Behandlung der Potentialschwelle eine Transmissionsamplitude und eine Reflektionsamplitude definieren; ein quantenmechanisches Teilchen kann im Unterschied zu einem klassischen an einer Potentialmulde auch *reflektiert* werden. Offensichtlich erhält man die hier benötigte Transmissionsamplitude, indem man in der Gl. (II.3.20) für die Transmissionsamplitude der Potentialschwelle einfach das dortige Argument

$$\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}$$

durch

$$\frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(-V_0 - E)} = \frac{i}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 + E)} = i\tilde{k} \quad (\text{II.5.13})$$



ersetzt. Unter Benutzung von  $\cosh i\alpha = \cos \alpha$  und  $\sinh i\alpha = i \sin \alpha$  kann dann die Transmissionsamplitude  $S(E)$  für den Potentialtopf ohne weitere Rechnung angegeben werden:

$$S(E) = \frac{e^{-2ika}}{\cos 2\tilde{k}a - \frac{i}{2}\left(\frac{\tilde{k}}{k} + \frac{k}{\tilde{k}}\right) \sin 2\tilde{k}a}. \quad (\text{II.5.14})$$

Daraus erhält man sofort die Transmissionswahrscheinlichkeit

$$|S(E)|^2 = \frac{1}{\cos^2 2\tilde{k}a + \frac{1}{4}\left(\frac{\tilde{k}}{k} + \frac{k}{\tilde{k}}\right)^2 \sin^2 2\tilde{k}a} = \frac{1}{1 + \frac{1}{4}\left(\frac{\tilde{k}}{k} - \frac{k}{\tilde{k}}\right)^2 \sin^2 2\tilde{k}a}. \quad (\text{II.5.15})$$

Wegen

$$\begin{aligned} \left(\frac{\tilde{k}}{k} - \frac{k}{\tilde{k}}\right)^2 &= \left(\sqrt{\frac{V_0 + E}{E}} - \sqrt{\frac{E}{V_0 + E}}\right)^2 = \frac{V_0 + E}{E} - 2 + \frac{E}{V_0 + E} \\ &= \frac{(V_0 + E)^2 - 2E(V_0 + E) + E^2}{E(V_0 + E)} = \frac{V_0^2}{E(V_0 + E)} \end{aligned} \quad (\text{II.5.16})$$

hat man schließlich den kompakten Ausdruck

$$|S(E)|^2 = \frac{1}{1 + \frac{\sin^2 2\tilde{k}a}{4\frac{E}{V_0}\left(1 + \frac{E}{V_0}\right)}}. \quad (\text{II.5.17})$$

Die in Abbildung II.18 schematisch dargestellte Transmissionswahrscheinlichkeit nimmt daher ihren Maximalwert 1 an, wenn die Wellenzahl im Potentialbereich durch eine Gleichung  $2\tilde{k}a = n\pi$ , also durch  $\tilde{k} = \frac{n\pi}{2a}$  mit einer ganzen Zahl  $n = 1, 2, 3, \dots$  gegeben wird. Die zugehörigen „Einschussenergien“  $E_n$  ergeben sich dann aus

$$\left(\frac{\pi}{2a}\right)^2 n^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 + E_n) \quad (\text{II.5.18})$$

zu

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(2a)^2} n^2 - V_0 \quad (\text{II.5.19})$$

und stimmen damit genau mit den Eigenenergien eines Teilchens in einem unendlich hohen Kastenpotential der Breite  $2a$  überein, dessen „Boden“ wie der des tatsächlich vorhandenen, endlich tiefen Topfes durch das Potentialniveau  $-V_0$  gegeben wird.

Diese Beobachtung ist bemerkenswert, weil sie andeutet, dass das Kontinuum der un-eigentlichen Eigenwerte ein gewisse Struktur besitzt: Offenbar treten „neue“ Bindungszustände, die bei stetiger Vergrößerung der Tiefe  $V_0$  des Potentialtopfes an der Grenze des Kontinuums, bei  $E = 0$ , als diskrete Eigenwerte auftauchen und dann tiefer „in den Topf hineinrutschen“, bereits als Transmissionsmaxima in Erscheinung, wenn sie noch nicht gebunden werden können. Derartige „Vorläufer“ von Bindungszuständen, die als Maxima der Transmissionswahrscheinlichkeit sichtbar sind, werden als *Resonanzen* bezeichnet.

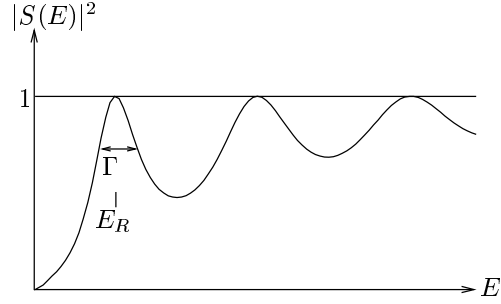


Abbildung II.18: Transmissionswahrscheinlichkeit  $|S(E)|^2$  für einen Potentialtopf (schematisch). Sofern die Topftiefe nicht derart ist, dass an der Kontinuums-kante ein neuer Bindungszustand auftaucht, verschwindet  $|S(E)|^2$  für  $E \rightarrow 0$ . Die Energien  $E_R$  der Transmissionsmaxima werden durch Gl. (II.5.19) gegeben.

### II.5.2 Analytische Eigenschaften der Transmissionsamplitude

Um den Charakter dieser Resonanzen genauer zu verstehen, ist es sehr aufschlussreich, die Transmissionsamplitude  $S(E)$  nicht nur als Funktion reeller  $E$ , sondern sogar für alle komplexen  $E$  zu betrachten. Da das Verhalten von Funktionen einer komplexer Variablen wesentlich durch ihre Pole bestimmt wird, sucht man nun zunächst die Pole der analytischen Fortsetzung von  $S(E)$  in der komplexen  $E$ -Ebene: Nach Gl. (II.5.14) liegt ein Pol vor, wenn

$$\cos 2\tilde{k}a = \frac{i}{2} \left( \frac{\tilde{k}}{k} + \frac{k}{\tilde{k}} \right) \sin 2\tilde{k}a . \quad (\text{II.5.20})$$

Mit  $\cot 2\alpha = \frac{\cot^2 \alpha - 1}{2 \cot \alpha} = \frac{1}{2}(\cot \alpha - \tan \alpha)$  erhält man daraus

$$\cot \tilde{k}a - \tan \tilde{k}a = \frac{ik}{\tilde{k}} - \frac{\tilde{k}}{ik} . \quad (\text{II.5.21})$$

Das verlangt<sup>20</sup>

$$\cot \tilde{k}a = \frac{ik}{\tilde{k}} \quad \text{oder} \quad \tan \tilde{k}a = -\frac{ik}{\tilde{k}} . \quad (\text{II.5.22})$$

Schreibt man nun  $E = |E| e^{i\varphi}$  sowie  $\sqrt{E} = |E|^{\frac{1}{2}} e^{i\frac{\varphi}{2}}$  und betrachtet die negative reelle  $E$ -Achse, setzt also  $\varphi = \pi$ , hat man

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m} |E|^{\frac{1}{2}} e^{i\frac{\varphi}{2}} = \frac{i}{\hbar} \sqrt{2m|E|} , \quad (\text{II.5.23})$$

so dass die Bedingung (II.5.22) für die Bestimmung einer Polstelle die Form

$$\tan \tilde{k}a = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar \tilde{k}} \quad \text{oder} \quad \cot \tilde{k}a = -\frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar \tilde{k}} \quad (\text{II.5.24})$$

<sup>20</sup>Beachte: Eine Gleichung  $x - \frac{1}{x} = y - \frac{1}{y}$  besitzt die beiden Lösungen  $x = y$  und  $x = -\frac{1}{y}$ .

erhält. Das sind genau die beiden Gleichungen (II.5.7) für die Eigenwerte der geraden und ungeraden Bindungszustände des Potentialtopfes, so dass eine erste wichtige Feststellung formuliert werden kann:

*Die Transmissionsamplitude  $S(E)$  für einen Potentialtopf, analytisch fortgesetzt in die komplexe  $E$ -Ebene, besitzt Polstellen auf der negativen reellen  $E$ -Achse bei den Energien der Bindungszustände.*

Es stellt sich dann die Frage, ob auch die Resonanzen als „Vorläufer von Bindungszuständen“ in ähnlicher Weise in der analytisch fortgesetzten Transmissionsamplitude in Erscheinung treten. Dazu wird der Ausdruck für  $S(E)$  in der Nähe einer solchen Resonanz, d.h. für  $2\tilde{k}a \approx n\pi$ , vereinfacht. Zunächst hat man nach Gl. (II.5.14) die Identität

$$S(E) e^{2ika} = \frac{1}{\cos 2\tilde{k}a} \frac{1}{1 - \frac{i}{2} \left( \frac{\tilde{k}}{k} + \frac{k}{\tilde{k}} \right) \tan 2\tilde{k}a}. \quad (\text{II.5.25})$$

Bei einer Resonanzenergie  $E = E_R$ , die durch eine Gleichung  $2\tilde{k}a = n\pi$  mit ganzzahligem  $n$  festgelegt wird, gilt nun

$$\cos 2\tilde{k}a = (-1)^n \quad \text{und} \quad \tan 2\tilde{k}a = 0; \quad (\text{II.5.26})$$

Entwicklung um  $E = E_R$  liefert daher in erster Ordnung

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left( \frac{\tilde{k}}{k} + \frac{k}{\tilde{k}} \right) \tan 2\tilde{k}a \\ & \approx \left[ 0 + \frac{1}{2} \left( \frac{\tilde{k}}{k} + \frac{k}{\tilde{k}} \right) \frac{d \tan 2\tilde{k}a}{dE} \Big|_{E_R} \right] (E - E_R) \\ & = \frac{1}{2} \left( \sqrt{\frac{V_0 + E_R}{E_R}} + \sqrt{\frac{E_R}{V_0 + E_R}} \right) \frac{d}{dE} \frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 + E)} \Big|_{E_R} (E - E_R) \\ & = \frac{1}{2} \left( \sqrt{\frac{V_0 + E_R}{E_R}} + \sqrt{\frac{E_R}{V_0 + E_R}} \right) \frac{a}{\hbar} \frac{2m}{\sqrt{2m(V_0 + E_R)}} (E - E_R) \\ & = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{2m} a}{\hbar} \left( \frac{1}{\sqrt{E_R}} + \frac{\sqrt{E_R}}{V_0 + E_R} \right) (E - E_R) \\ & = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{2m} a}{\hbar} \frac{V_0 + 2E_R}{\sqrt{E_R} (V_0 + E_R)} (E - E_R) \\ & \equiv \frac{2}{\Gamma} (E - E_R). \end{aligned} \quad (\text{II.5.27})$$

Die hier definierte Größe  $\Gamma$  hat die Dimension einer Energie. Für sehr tiefe Töpfe (d.h. für  $V_0 \gg E_R$ ) gilt näherungsweise

$$\frac{2}{\Gamma} \approx \frac{a}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{\frac{2E_R}{m}}} = \frac{a}{\hbar v_R}, \quad (\text{II.5.28})$$

wobei  $v_R = \sqrt{\frac{2E_R}{m}}$  die Einschussgeschwindigkeit von Teilchen mit der Energie  $E = E_R$  bezeichnet. Benutzt man nun diese Entwicklung (II.5.27) in dem Ausdruck (II.5.25) für die Transmissionsamplitude, ergibt sich die einfache Form

$$S(E) e^{2ika} \approx (-1)^n \frac{1}{1 - i\frac{\Gamma}{2}(E - E_R)} = (-1)^n \frac{i\frac{\Gamma}{2}}{E - E_R + i\frac{\Gamma}{2}}. \quad (\text{II.5.29})$$

Daher wird  $S(E)$  in der Umgebung einer Resonanz tatsächlich durch einen Pol dominiert, der allerdings nicht auf der reellen Achse liegt, sondern bei  $E = E_R - i\frac{\Gamma}{2}$ , also durch einen negativen Imaginärteil charakterisiert wird. Nun ist die vorher angegebene Transmissionsamplitude (II.5.14) eine Funktion von  $k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$ ; bei ihrer analytischen Fortsetzung stößt man somit auf die komplexe Wurzelfunktion. Folglich besteht die  $E$ -Ebene aus zwei Riemannschen Blättern; die Pole der Transmissionsamplitude, die Resonanzen beschreiben, gehören zur analytischen Fortsetzung von  $S(E)$  in das zweite Riemannsche Blatt.<sup>21</sup> Kurz zusammengefasst:

*Eine Transmissionsresonanz, die bei einer reellen Energie  $E_R$  auftritt, wird durch einen Pol der analytisch fortgesetzten Transmissionsamplitude  $S(E)$  beschrieben. Die Polstelle besitzt die Form*

$$E = E_R - i\frac{\Gamma}{2} \quad (\text{II.5.30})$$

*und liegt im daher zweiten Riemannschen Blatt, während ein Bindungszustand einem Pol im ersten Riemannschen Blatt entspricht.*

Die vorherige Abbildung II.17 kann daher durch die erweiterte Abbildung II.19 ersetzt werden.

Die Transmissionswahrscheinlichkeit für fast resonante Einschussenergien wird nun durch eine Lorentz-Funktion beschrieben, die in diesem Zusammenhang *Breit-Wigner-Funktion* genannt wird:

$$|S(E)|^2 = \frac{\frac{\Gamma^2}{4}}{(E - E_R)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}. \quad (\text{II.5.31})$$

Die charakteristische Größe  $\Gamma$  beschreibt die „volle Breite bei halber Maximalhöhe“ dieser Kurve („full width half maximum“, FWHM); sie wird daher auch als *Resonanzbreite* bezeichnet.

---

<sup>21</sup>Zur Erinnerung: Unter der Abbildung  $E = |E| e^{i\varphi} \mapsto \sqrt{E} \equiv |E|^{1/2} e^{i\varphi/2}$  wird die  $E$ -Ebene auf die obere Hälfte der  $\sqrt{E}$ -Ebene abgebildet. Die untere Hälfte entspricht dem Intervall  $2\pi \leq \varphi < 4\pi$ , so dass die  $\sqrt{E}$ -Ebene das Bild der doppelt überdeckten  $E$ -Ebene ist. Die  $E$ -Ebene besteht somit aus zwei Riemannschen Blättern, die den Punkt  $E = 0$  und den unendlich fernen Punkt  $E = \infty$  gemeinsam haben. Daher ist die Wurzelfunktion zweideutig; will man Eindeutigkeit erzwingen, benötigt man dazu einen *Verzweigungsschnitt*, der diese beiden Verzweigungspunkte miteinander verbindet. Die Linienführung eines solchen Schnittes ist willkürlich. Die Festlegung  $\sqrt{E} = |E|^{1/2} e^{i\varphi/2}$  entspricht einem Verzweigungsschnitt längs der positiven reellen  $E$ -Achse, so dass  $\sqrt{E}$  beim Überschreiten dieser Achse unstetig ist:  $\sqrt{E} = |E|^{1/2}$  für  $E = |E|$ , aber  $\sqrt{E} = -|E|^{1/2}$  für  $E = |E| e^{2\pi i}$ .

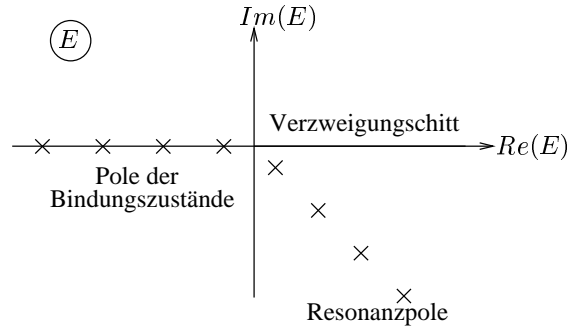


Abbildung II.19: Polstruktur der analytisch fortgesetzten Transmissionsamplitude für einen Potentialtopf: Die  $E$ -Ebene besitzt einen Verzweigungsschnitt längs der positiven reellen Achse. Die Pole auf der negativen reellen Achse im 1. Riemannschen Blatt beschreiben Bindungszustände; die Pole mit positivem Real- und negativem Imaginärteil liegen im 2. Riemannschen Blatt und beschreiben Resonanzen.

### II.5.3 Dynamik des Streuprozesses

Zerlegt man das Produkt  $S(E) e^{2ika}$  nach Betrag und Phase, schreibt also

$$S(E) = |S(E)| e^{i(\delta(E) - 2ka)}, \quad (\text{II.5.32})$$

so erhält man aus Gl. (II.5.25) sofort

$$\tan \delta(E) = \frac{\text{Im}(S(E) e^{2ika})}{\text{Re}(S(E) e^{2ika})} = \frac{1}{2} \left( \frac{\tilde{k}}{k} + \frac{k}{\tilde{k}} \right) \tan(2\tilde{k}a). \quad (\text{II.5.33})$$

Gemäß der Entwicklung (II.5.27) gilt daher für Energien, die sich nur wenig von einer Resonanzenergie  $E_R$  unterscheiden, die Näherung

$$\tan \delta(E) \approx \frac{2}{\Gamma} (E - E_R) \quad (\text{II.5.34})$$

oder

$$\delta(E) \approx \arctan \left( \frac{2}{\Gamma} (E - E_R) \right). \quad (\text{II.5.35})$$

Wenn also eine Welle genau mit der Energie  $E = E_R$  auf den Potentialtopf einläuft, besteht zwischen der einlaufenden und der transmittierten Welle kein Phasenunterschied. Es soll nun ein lokalisiertes Wellenpaket behandelt werden, das „von links“ auf den Potentialtopf zuläuft, also nur aus Komponenten mit Wellenzahlen  $k > 0$  besteht und daher vor seiner Wechselwirkung mit dem Potential durch eine Superposition rechtslaufender Wellen beschrieben wird:

$$\psi_{\text{in}}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} dk \varphi_0(k) e^{i(kx - E(k)t/\hbar)} \quad \text{für } x < -a; \quad (\text{II.5.36})$$

dabei ist  $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$  die Dispersionsrelation des freien Teilchens. Die reelle Amplitudenverteilung  $\varphi_0(k)$  soll scharf um eine Wellenzahl  $k_0 > 0$  herum zentriert sein, wobei  $E(k_0) \approx E_R$  vorausgesetzt wird. Das Zentrum des Wellenpaketes befindet sich dann an dem Ort  $x(t)$ , an dem die Phase des Integranden stationär wird, an dem also die Gleichung

$$\frac{d}{dk} \left( kx - \frac{E(k)t}{\hbar} \right)_{k_0} = 0 \quad (\text{II.5.37})$$

erfüllt wird; diese Bedingung liefert die erwartete Bewegung des Zentrums mit der Gruppengeschwindigkeit  $v_{\text{gr}} = \hbar k_0 / m$ :

$$x(t) = \frac{\hbar k_0}{m} t. \quad (\text{II.5.38})$$

Die Transmission des Paketes durch den Potentialbereich  $-a \leq x \leq a$  wird nun dadurch beschrieben, dass jede Impulskomponente mit der zugehörigen Transmissionsamplitude  $S(E) = |S(E)| e^{i(\delta(E) - 2ka)}$  multipliziert wird. Der transmittierte Teil des Paketes erhält daher die Form

$$\psi_{\text{tr}}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty dk \varphi_0(k) e^{i(kx - E(k)t/\hbar - 2ka + \delta(E))} |S(E)| \quad \text{für } x > a; \quad (\text{II.5.39})$$

der Ort seines Zentrums ergibt sich wie vorher aus der Stationarität der Phase des Integranden: Die Forderung

$$\frac{d}{dk} \left( kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t - 2ka + \delta(E) \right)_{k=k_0} = 0 \quad (\text{II.5.40})$$

führt sofort auf

$$\begin{aligned} x(t) &= \frac{\hbar k_0}{m} t + 2a - \left. \frac{dE}{dk} \frac{d\delta(E)}{dE} \right|_{k_0} \\ &= \frac{\hbar k_0}{m} t + 2a - \frac{\hbar^2 k_0}{m} \frac{2/\Gamma}{1 + \left[ \frac{2}{\Gamma} (E(k_0) - E_R) \right]^2}, \end{aligned} \quad (\text{II.5.41})$$

wobei die Näherung (II.5.35) verwendet wurde. Die drei Terme auf der rechten Seite dieser Gleichung besitzen eine einleuchtende Interpretation:

- Der erste Term beschreibt die freie Bewegung (II.5.38), die sich nach Durchlaufen des Potentialbereiches auch für  $x > a$  fortsetzt.
- Der zweite Term entspricht einem „instantanen Vorschub“ des Paketes als Folge eines „unendlich schnellen“ Durchgangs durch den Potentialbereich der Breite  $2a$ , wie er näherungsweise für einen sehr tiefen Top auftritt.
- Der dritte Term ist von der Form  $-v_{\text{gr}} \tau_d$ , wobei  $v_{\text{gr}} = \hbar k_0 / m$  wieder die „freie“ Geschwindigkeit bezeichnet und die Zeitdauer

$$\tau_d = \frac{2\hbar}{\Gamma} \left( 1 + \left[ \frac{2}{\Gamma} (E(k_0) - E_R) \right]^2 \right)^{-1}$$

die „Verweilzeit“ des Paketes im Potentialbereich angibt.

Eine Resonanz kann also ein auf den Potentialtopf einfallendes Wellenpaket für eine Zeitdauer der Größenordnung  $\tau_d$  einfangen und festhalten. Für  $E(k_0) = E_R$  hat man  $\tau_d = \frac{2\hbar}{\Gamma}$ ; für einen „kleinen“ Wert von  $\Gamma$  (d.h. für eine „scharfe“ Resonanz, deren Pol nahe an der reellen Achse liegt) kann  $\tau_d$  beliebig groß werden. Dieser Befund unterstreicht erneut, dass eine Resonanz den Charakter eines „Fast-Bindungszustandes“ besitzt.

Diese Sichtweise wird weiter untermauert durch Berechnung der Wahrscheinlichkeit  $P_{\text{tr}}(t)$  dafür, ein resonant einfallendes Teilchen „rechts“ vom Potentialbereich anzutreffen. Dazu wird nun vorausgesetzt, dass die Resonanzbreite  $\Gamma$  deutlich kleiner ist als die „Energieunschärfe“ des Paketes, so dass die im Resonanzbereich kaum variierende Amplitudenverteilung  $\varphi_0(k)$  durch die Konstante  $\varphi_0(k_R)$  ersetzt werden und die Näherung (II.5.29) dennoch unter dem Integral verwendet werden darf:

$$\psi_{\text{tr}}(x, t) = \pm i\varphi_0(k_R) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty dk e^{i(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t - 2ka)} \frac{\Gamma/2}{E - E_R + i\frac{\Gamma}{2}} \quad \text{für } x > a. \quad (\text{II.5.42})$$

Um die Integration mit Hilfe des Residuensatzes ausführen zu können, muss die Integrationsvariable  $k$  durch  $E$  ersetzt werden. Man hat

$$k \approx k_R + \left. \frac{dk}{dE} \right|_{E_R} (E - E_R) = k_R + \frac{m}{\hbar^2 k_R} (E - E_R)$$

und daher auch

$$dk = \frac{m}{\hbar^2 k_R} dE;$$

damit wird das Argument der Exponentialfunktion im Integranden zu

$$\begin{aligned} & i \left( kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t - 2ka \right) \\ & \approx i \left( k_R + \frac{m}{\hbar^2 k_R} (E - E_R) \right) (x - 2a) - \frac{i}{\hbar} (E - E_R) t - \frac{i}{\hbar} E_R t \\ & = i \left( k_R (x - 2a) - \frac{E_R t}{\hbar} \right) + \frac{i}{\hbar} \left( \frac{m}{\hbar k_R} (x - 2a) - t \right) (E - E_R). \end{aligned} \quad (\text{II.5.43})$$

Im Rahmen dieser Näherung findet man also für  $x > a$  den Ausdruck

$$\begin{aligned} \psi_{\text{tr}}(x, t) & \approx \pm i\varphi_0(k_R) \frac{\Gamma m}{\sqrt{2\pi} 2\hbar^2 k_R} e^{i(\hbar k_R (x-2a) - E_R t)} \\ & \times \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{e^{i\left(\frac{m}{\hbar k_R} (x-2a) - t\right) (E - E_R)}}{E - E_R + i\frac{\Gamma}{2}}. \end{aligned} \quad (\text{II.5.44})$$

Der Integrationsweg muss im Unendlichen der *oberen* komplexen  $E$ -Ebene geschlossen werden, wenn  $x - 2a - \frac{\hbar k_R}{m} t > 0$ ; dann verschwindet das Integral, da der Integrand in der oberen Halbebene keinen Pol besitzt. Wenn allerdings  $x - 2a - \frac{\hbar k_R}{m} t < 0$ , muss die

Schließung im Unendlichen der *unteren* Ebene erfolgen, so dass dann der Resonanzpol umfahren wird. Der Residuensatz liefert daher sofort

$$\psi_{\text{tr}}(x, t) \approx 0 \quad \text{für } x > 2a + \frac{\hbar k_R}{m} t \quad (\text{II.5.45})$$

und

$$\begin{aligned} \psi_{\text{trtr}}(x, t) \approx & \pm \sqrt{\frac{\pi}{2}} \varphi_0(k_R) \frac{\Gamma m}{\hbar^2 k_R} e^{\frac{i}{\hbar} (\hbar k_R (x-2a) - E_R t)} e^{-\frac{\Gamma}{2\hbar} \left( t - \frac{m}{\hbar k_R} (x-2a) \right)} \\ & \text{für } a < x < 2a + \frac{\hbar k_R}{m} t. \end{aligned} \quad (\text{II.5.46})$$

In Anbetracht der früheren Gl. (II.5.41) ist diese Fallunterscheidung plausibel: Noch weiter als bis zu dem Ort, der sich durch Fortsetzung der freien Bewegung in Kombination mit einem instantanen Vorschub im Potentialbereich ergibt, kann die Welle innerhalb der Zeit  $t$  nicht gelangen. Man beachte aber, dass der Betrag der transmittierten Wellenfunktion für  $a < x < 2a + \frac{\hbar k_R}{m} t$  exponentiell *anwächst*, das resonante Wellenpaket auf seiner Wanderung durch den Potentialbereich also stark verzerrt wird.

Die gesuchte Wahrscheinlichkeit dafür, das Teilchen rechts vom Potentialtopf anzutreffen, ist daher nach dem Eintreffen des Paketes im Potentialbereich gegeben durch

$$\begin{aligned} P_{\text{tr}}(t) &= \int_a^\infty dx |\psi_{\text{tr}}(x, t)|^2 \\ &= \frac{\pi |\varphi_0(k_R)|^2 (\Gamma m)^2}{2 (\hbar^2 k_R)^2} \int_a^{2a + \frac{\hbar k_R}{m} t} dx e^{-\frac{\Gamma}{\hbar} \left( t - \frac{m}{\hbar k_R} (x-2a) \right)}. \end{aligned} \quad (\text{II.5.47})$$

Das Integral ist elementar; es ergibt

$$\begin{aligned} e^{-\frac{\Gamma}{\hbar} t} \frac{\hbar^2 k_R}{\Gamma m} e^{\frac{m\Gamma}{\hbar^2 k_R} (x-2a)} \Big|_a^{2a + \frac{\hbar k_R}{m} t} &= e^{-\frac{\Gamma}{\hbar} t} \frac{\hbar^2 k_R}{\Gamma m} \left( e^{\frac{\Gamma}{\hbar} t} - e^{-\frac{m\Gamma a}{\hbar^2 k_R}} \right) \\ &= \frac{\hbar^2 k_R}{\Gamma m} \left( 1 - e^{-\frac{\Gamma}{\hbar} \left( t + \frac{ma}{\hbar k_R} \right)} \right). \end{aligned} \quad (\text{II.5.48})$$

Nun ist  $\frac{m}{\hbar k_R}(-a) = \frac{-a}{v_R} \equiv t_{-a}$  der Zeitpunkt, an dem das Zentrum des Wellenpakets auf den linken Potentialrand trifft. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit rechts von der Mulde erhält damit schließlich die Form

$$P_{\text{tr}}(t) = \frac{\pi |\varphi_0(k_R)|^2 \Gamma m}{2 \hbar^2 k_R} \left( 1 - e^{-\frac{\Gamma}{\hbar} (t - t_{-a})} \right) \quad \text{für } t > t_{-a}. \quad (\text{II.5.49})$$

Das zuvor resonant eingefangene Wellenpaket entspricht daher einem metastabilen Zustand, der mit der Rate  $\Gamma/\hbar$  „zerfällt“. In Erweiterung der im Anschluss an Gl. (II.5.41) angestellten Überlegungen zur Verweilzeit kann folglich nun die inverse Zerfallsrate, also

$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma}, \quad (\text{II.5.50})$$

als *Lebensdauer* des Resonanzzustandes aufgefasst werden.



Resonanzzustände spielen eine große Rolle in der Kern- und Teilchenphysik. Informationen über die zwischen den Bausteinen der Materie wirkenden Kräfte kann man erhalten, indem man Teilchen beschleunigt, aufeinander schießt und die Reaktionsprodukte analysiert. Ein große Rolle spielt dabei der einem jeden Prozess zuzuordnende Wirkungsquerschnitt  $\sigma$ , also diejenige Fläche, die das Target in einem Streuexperiment, in dem dieser Prozess auftritt, dem Projektil effektiv entgegenstellt.<sup>22</sup> Zum Beispiel ist in dem Verlauf des Wirkungsquerschnitts  $\sigma(E)$  für den bei der Elektron-Positron-Streuung auftretenden Prozess  $e^+e^- \rightarrow \pi^+\pi^-$  bei einer Energie von 765 MeV eine Resonanz zu erkennen, die auf die Existenz eines metastabilen Zwischenzustandes hindeutet, nämlich des  $\rho$ -Mesons. Ein Fit von  $\sigma(E)$  an eine Breit-Wigner-Funktion ergibt die Breite  $\Gamma_\rho = 150$  MeV, entsprechend einer Lebensdauer von

$$\tau = \frac{6.582 \cdot 10^{-22} \text{ MeVs}}{150 \text{ MeV}} \approx 4.39 \cdot 10^{-24} \text{ s} .$$

Das ist eine typische Zeitskala für die starke Wechselwirkung. Ein anderes, besonders prominentes Beispiel liefert das  $J/\psi$ -Meson, das man bei einer Energie von 3.1 GeV im Wirkungsquerschnitt für den Prozess  $e^+e^- \rightarrow \text{Hadronen}$  findet. Sein Resonanzzustand besitzt eine auffallend geringe Breite von  $\Gamma_{J/\psi} = 0.063$  MeV, also eine vergleichsweise überaus lange Lebensdauer von  $\tau = 1.05 \cdot 10^{-20}$  s. Dieses Teilchen wurde von zwei Gruppen fast gleichzeitig im Jahre 1974 entdeckt; zu diesem Zeitpunkt waren nur 3 Quarks bekannt (u, d, s). Die lange Lebensdauer des  $J/\psi$  war nur durch die Existenz eines weiteren Quarks, des „Charm-Quarks“ (c) zu erklären.<sup>23</sup>

---

<sup>22</sup>Als Einheit des Wirkungsquerschnitts dient das *barn* (englisch für Scheune); es gilt  $1 \text{ b} = 100 \text{ fm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$ . Bei der Streuung thermischer Neutronen an Urankernen treten Wirkungsquerschnitte mit der Größenordnung von einigen barn auf; diese Wirkungsquerschnitte sind damit deutlich größer als die geometrischen Querschnitte der Kerne.

<sup>23</sup>Eine Übersicht über die Physik der Elementarteilchen findet man in dem Lehrbuch *Elementarteilchen und ihre Wechselwirkungen* von Klaus Bethge und Ulrich E. Schröder (Wiley-VCH, Weinheim, 2006).

### III Bahndrehimpuls und zentralsymmetrische Eigenwertprobleme

#### III.1 Eigenschaften des Drehimpulsoperators

Der Operator  $\vec{L}$  des Bahndrehimpulses kann in genauer Analogie zur klassischen Mechanik eingeführt werden: Ist  $\vec{r}$  der Orts- und  $\vec{p}$  der Impulsoperator eines Teilchens, so ist

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}. \quad (\text{III.1.1})$$

Bei der Bildung von  $\vec{L}$  kommutieren stets die Komponenten des Ortsoperators mit denjenigen Komponenten des Impulsoperators, mit denen sie multipliziert werden. Zum Beispiel hat man

$$L_x = yp_z - zp_y \quad (\text{III.1.2})$$

und daher auch

$$\begin{aligned} L_x^\dagger &= (yp_z)^\dagger - (zp_y)^\dagger \\ &= p_z^\dagger y^\dagger - p_y^\dagger z^\dagger \\ &= p_z y - p_y z \\ &= yp_z - zp_y \\ &= L_x, \end{aligned} \quad (\text{III.1.3})$$

so dass die Hermitezität von  $\vec{L}$  gesichert ist. Aus der Definition von  $\vec{L}$  erhält man nun sofort Vertauschungsrelationen für die Komponenten von  $\vec{L}$  und  $\vec{r}$ :

$$\begin{aligned} [L_x, x] &= [yp_z - zp_y, x] = 0 \\ [L_x, y] &= [yp_z - zp_y, y] = -z[p_y, y] = i\hbar z \\ [L_x, z] &= [yp_z - zp_y, z] = y[p_z, z] = -i\hbar y; \end{aligned}$$

ebenso verfährt man mit  $L_y$  und  $L_z$ . Die so gefundenen Relationen lassen sich mit Hilfe des total antisymmetrischen Tensors  $\varepsilon_{jkl}$  einfach und prägnant zusammenfassen:<sup>1</sup>

$$[L_j, r_k] = i\hbar \varepsilon_{jkl} r_l. \quad (\text{III.1.4})$$

Ebenso ergeben sich die analog strukturierten Relationen (*Übungsaufgabe!*)

$$[L_j, L_k] = i\hbar \varepsilon_{jkl} L_l. \quad (\text{III.1.5})$$

Ist nun  $\vec{n}$  ein beliebiger (normierter) Richtungsvektor, so erhält man durch Multiplikation von Gl. (III.1.4) mit  $n_j$  und anschließende Summation über  $j$  die Beziehung

$$[\vec{n} \cdot \vec{L}, r_k] = i\hbar \varepsilon_{k\ell j} r_\ell n_j = i\hbar (\vec{r} \times \vec{n})_k \quad (\text{III.1.6})$$

---

<sup>1</sup>Hier wird stets die *Einsteinsche Summenkonvention* verwendet, d.h. über doppelt vorkommende Indizes wird summiert.

oder

$$\vec{n} \times \vec{r} = \frac{i}{\hbar} [\vec{n} \cdot \vec{L}, \vec{r}], \quad (\text{III.1.7})$$

so dass das Kreuzprodukt  $\vec{n} \times \vec{r}$  auf einen Kommutator von  $\vec{r}$  mit dem in die Richtung von  $\vec{n}$  projizierten Drehimpulsoperator zurückgeführt wird.

Diese Beziehung wird im folgenden ausgenutzt werden, um zunächst kleine und dann beliebige Drehungen mit Hilfe des Drehimpulsoperators auszudrücken. Sei dazu  $\vec{\alpha}$  ein Vektor mit einem infinitesimal kleinen Betrag  $\alpha = |\vec{\alpha}|$ . Wie Abbildung III.1 verdeutlicht, ist dann

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{\alpha} \times \vec{r} = \vec{r} + \frac{i}{\hbar} [\vec{\alpha} \cdot \vec{L}, \vec{r}] \quad (\text{III.1.8})$$

der Vektor, den man durch rechtshändige Drehung von  $\vec{r}$  um die in  $\vec{\alpha}$ -Richtung zeigende Achse mit dem Winkel  $\alpha$  erhält. Aufgrund der Eigenschaften des Kreuzproduktes gilt nämlich, da für infinitesimales  $\alpha$  die Länge des bei der Drehung überstrichenen Kreisbogenteiles mit  $|\vec{\alpha} \times \vec{r}|$  identifiziert werden darf, die Gleichung

$$\begin{aligned} \text{Drehwinkel} &= \frac{\text{Bogenlänge}}{\text{Radius}} \\ &= \frac{|\vec{\alpha}| |\vec{r}| \sin \vartheta}{|\vec{r}| \sin \vartheta} \\ &= \alpha, \end{aligned}$$

wobei  $\vartheta$  den von  $\vec{\alpha}$  und  $\vec{r}$  eingeschlossenen Winkel bezeichnet.

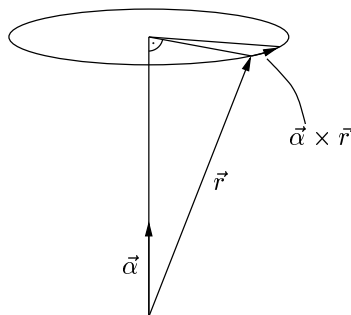


Abbildung III.1: Der Vektor  $\vec{\alpha} \times \vec{r}$  beschreibt den „Vorschub“ von  $\vec{r}$  bei einer Drehung um die durch  $\vec{\alpha}$  gegebene Achse mit dem infinitesimal kleinen Winkel  $\alpha = |\vec{\alpha}|$ .

Die Gleichung (III.1.8) für den infinitesimal gedrehten Ortsoperator  $\vec{r}'$  stimmt in *erster* Ordnung von  $\alpha = |\vec{\alpha}|$  überein mit der Operatorgleichung

$$\vec{r}' = e^{\frac{i}{\hbar} \vec{\alpha} \cdot \vec{L}} \vec{r} e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{\alpha} \cdot \vec{L}}. \quad (\text{III.1.9})$$

Schreibt man nämlich  $\vec{\alpha} = \alpha \vec{n}_\alpha$  und differenziert nach dem Parameter  $\alpha$ , erhält man daraus

$$\frac{d\vec{r}'}{d\alpha} = e^{\frac{i}{\hbar}\alpha\vec{n}_\alpha\cdot\vec{L}} \left[ \frac{i}{\hbar}\vec{n}_\alpha \cdot \vec{L}, \vec{r}' \right] e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha\vec{n}_\alpha\cdot\vec{L}}, \quad (\text{III.1.10})$$

also auch

$$\left. \frac{d\vec{r}'}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = \frac{i}{\hbar} [\vec{n}_\alpha \cdot \vec{L}, \vec{r}'] , \quad (\text{III.1.11})$$

in Übereinstimmung mit dem Resultat der Differentiation von Gl. (III.1.8). Da zudem die Anfangswerte für  $\alpha = 0$  übereinstimmen, folgt die Behauptung. Die Gleichung (III.1.9) gilt jedoch auch für *beliebige*, endlich große Drehwinkel. Zum Beweis dieser Aussage ist es bequem, die  $z$ -Achse in Richtung der Drehachse zu legen, so dass  $\vec{\alpha} \cdot \vec{L} = \alpha L_z$ . Die bekannte Identität (*Übungsaufgabe!*)

$$e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} = B + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} [A, B]_{(n)} \quad (\text{III.1.12})$$

mit  $[A, B]_{(1)} = [A, B]$  und den rekursiv definierten „Schachtelkommutatoren“  $[A, B]_{(n)} = [A, [A, B]_{(n-1)}]$  liefert dann zunächst

$$e^{\frac{i}{\hbar}\alpha L_z} \vec{r}' e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha L_z} = \vec{r}' + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha^n}{n!} \left( \frac{i}{\hbar} \right)^n [L_z, \vec{r}']_{(n)} . \quad (\text{III.1.13})$$

Die Vertauschungsregeln (III.1.4) führen nun auf

$$\begin{aligned} [L_z, \vec{r}']_{(1)} &= \left[ L_z, \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right] = i\hbar \begin{pmatrix} y \\ -x \\ 0 \end{pmatrix} , \\ [L_z, \vec{r}']_{(2)} &= i\hbar \begin{pmatrix} -i\hbar x \\ -i\hbar y \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar^2 \begin{pmatrix} x \\ y \\ 0 \end{pmatrix} , \end{aligned} \quad (\text{III.1.14})$$

woraus die höheren Schachtelkommutatoren sofort abgelesen werden können:

$$\begin{aligned} [L_z, \vec{r}']_{(2m+1)} &= i\hbar^{2m+1} \begin{pmatrix} y \\ -x \\ 0 \end{pmatrix} , \\ [L_z, \vec{r}']_{(2m)} &= \hbar^{2m} \begin{pmatrix} x \\ y \\ 0 \end{pmatrix} . \end{aligned} \quad (\text{III.1.15})$$

Setzt man diese Ausdrücke in die rechte Seite von Gl. (III.1.13) ein, zerfällt diese Reihe in eine „gerade“ und eine „ungerade“ Teilreihe, wobei die Taylorentwicklungen der Sinus- und der Cosinusfunktion auftreten. Man erhält auf diese Weise

$$\begin{aligned}
e^{\frac{i}{\hbar}\alpha L_z} \vec{r} e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha L_z} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\alpha^{2m}}{(2m)!} (-1)^m \begin{pmatrix} x \\ y \\ 0 \end{pmatrix} \\
&\quad + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\alpha^{2m+1}}{(2m+1)!} (-1)^{m+1} \begin{pmatrix} y \\ -x \\ 0 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix} + \cos \alpha \begin{pmatrix} x \\ y \\ 0 \end{pmatrix} - \sin \alpha \begin{pmatrix} y \\ -x \\ 0 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \tag{III.1.16}
\end{aligned}$$

Die letzte Zeile entspricht genau der bekannten Matrixdarstellung der Drehung des Vektors  $\vec{r}$  mit dem beliebigen Winkel  $\alpha$  um die  $z$ -Achse.

Um die wichtige Transformationsgleichung (III.1.9) für die Drehung des Ortsoperators weiter zu erläutern, soll auch die analoge Gleichung für eine Translation angegeben werden. Gemäß den in Abschnitt II.4 behandelten Gleichungen (II.4.5) und (II.4.6) wird die Translation einer Wellenfunktion  $\psi(x)$  um eine Strecke  $a$  längs der  $x$ -Achse beschrieben durch den Operator  $T(a) = e^{\frac{i}{\hbar}ap}$ , denn

$$\begin{aligned}
T(a) \psi(x) &= e^{\frac{i}{\hbar}ap} \psi(x) \\
&= e^{a \frac{d}{dx}} \psi(x) \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!} \left. \frac{d^n \psi}{dx^n} \right|_x \\
&= \psi(x+a). \tag{III.1.17}
\end{aligned}$$

Um nun auch den Ortsoperator  $x$  (d.h. das Koordinatensystem) so zu transformieren, dass die transformierte Wellenfunktion im neuen Koordinatensystem genauso liegt wie die nicht transformierte im alten, benutzt man die Beziehung

$$\begin{aligned}
T(a) x \psi(x) &= (T(a) x T(a)^{-1}) T(a) \psi(x) \\
&= x' \psi(x+a). \tag{III.1.18}
\end{aligned}$$

Tatsächlich lässt sich mit Hilfe der Identität (III.1.12) leicht zeigen, dass (*Übungsaufgabe!*)

$$\begin{aligned}
x' &= T(a) x T(a)^{-1} \\
&= e^{\frac{i}{\hbar}ap} x e^{-\frac{i}{\hbar}ap} \\
&= x + a, \tag{III.1.19}
\end{aligned}$$

wie erwartet. Diese Resultate lassen sich sofort auf den dreidimensionalen Fall übertragen:

Eine Translation um einen Vektor  $\vec{a}$  wird beschrieben durch den Translationsoperator

$$T(\vec{a}) = e^{\frac{i}{\hbar}\vec{a}\cdot\vec{p}}; \quad (\text{III.1.20})$$

es gilt die Beziehung

$$T(\vec{a})\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{a}). \quad (\text{III.1.21})$$

Die entsprechende Translation des Koordinatensystems, die dazu führt, dass  $\psi(\vec{r} + \vec{a})$  im neuen System ebenso liegt wie  $\psi(\vec{r})$  im alten, wird realisiert durch

$$T(\vec{a})\vec{r}T(\vec{a})^{-1} = \vec{r} + \vec{a}. \quad (\text{III.1.22})$$

Der Translationsoperator ist *unitär*, d.h.  $T(\vec{a})^{-1} = T(\vec{a})^\dagger$ .

In genau der gleichen Weise werden nun Drehungen einer Wellenfunktion mit dem Winkel  $\alpha$  um eine in  $\vec{n}_\alpha$ -Richtung zeigende Achse beschrieben durch den unitären Rotationsoperator

$$D(\vec{\alpha}) = e^{\frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\cdot\vec{L}} \quad \text{mit} \quad \vec{\alpha} = \alpha\vec{n}_\alpha; \quad (\text{III.1.23})$$

die zugehörige Drehung (III.1.9) des Koordinatensystems erhält damit die Form

$$\vec{r}' = D(\vec{\alpha})\vec{r}D(\vec{\alpha})^{-1}. \quad (\text{III.1.24})$$

Die Tatsache, dass

$$D(\vec{\alpha})\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}') \quad (\text{III.1.25})$$

die „gedrehte Wellenfunktion“ liefert, ist für kleine Drehwinkel  $\alpha$  unmittelbar einsichtig: Dann gilt nämlich

$$\begin{aligned} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\cdot\vec{L}}\psi(\vec{r}) &\approx \left(1 + \frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\cdot\vec{L}\right)\psi(\vec{r}) \\ &= \left(1 + \vec{\alpha}\cdot\vec{r}\times\vec{\nabla}\right)\psi(\vec{r}) \\ &= \left(1 + \vec{\alpha}\times\vec{r}\cdot\vec{\nabla}\right)\psi(\vec{r}) \\ &\approx \psi(\vec{r} + \vec{\alpha}\times\vec{r}) \\ &= \psi(\vec{r}'), \end{aligned} \quad (\text{III.1.26})$$

wobei Gl. (III.1.8) benutzt wurde. Nachdem also bereits in Abschnitt II.4 der Impulsoperator als Generator von Translationen aufgetreten ist, kann nun der Drehimpulsoperator als Generator der Rotationen identifiziert werden.<sup>2</sup>

<sup>2</sup>Man beachte: Ein Generator tritt wie in Gl. (III.1.8) bei infinitesimalen Transformationen auf; seine Exponentialreihe beschreibt dann Transformationen mit beliebig großen Parametern.

Die in Gl. (III.1.25) angegebenen Operatoren  $D(\vec{\alpha})$  bilden eine *Darstellung* der Drehgruppe  $SO(3)$ , d.h. der speziellen orthogonalen Gruppe in drei Raumdimensionen: Die Hintereinanderausführung zweier Drehungen mit den Drehvektoren  $\vec{\alpha}$  und  $\vec{\beta}$  (in dieser Reihenfolge) wird dargestellt durch das Operatorprodukt  $D(\vec{\beta})D(\vec{\alpha})$ . Ebenso bilden die Translationsoperatoren (III.1.20) eine Darstellung der Translationsgruppe. Man beachte, dass diese Operatoren zunächst *nichts* mit der Quantenmechanik zu tun haben, sondern allein durch die Symmetriegruppe bestimmt werden, die sie beschreiben: Die für die Quantenmechanik charakteristische Plancksche Konstante  $\hbar$  fällt ja sowohl aus  $D(\vec{\alpha})$  als auch aus  $T(\vec{\alpha})$  heraus. Gleiches gilt auch für die Vertauschungsrelationen (III.1.5) der Komponenten des Drehimpulsoperators: Auch diese Relationen sind „ $\hbar$ -frei“ und somit im eigentlichen Sinne nicht quantenmechanischer Natur, sondern charakteristisch für die Drehgruppe  $SO(3)$ ; sie werden daher als *Strukturrelationen* dieser Drehgruppe bezeichnet. Die hier angedeuteten Konzepte werden in der Mathematik im Rahmen der Theorie der *Lie-Gruppen* weiter entwickelt. Solche Lie-Gruppen, mit denen kontinuierliche Symmetrien beschrieben werden, spielen insbesondere in der Teilchenphysik eine wichtige Rolle.

## III.2 Algebraische Konstruktion der Drehimpuls-Eigenwerte

Während der Impulsoperator  $\vec{p}$  ein kontinuierliches Spektrum<sup>3</sup> zulässt, führen die Komponenten des Drehimpulsoperators auf *diskrete* Eigenwerte. Diese auf den ersten Blick vielleicht überraschende Tatsache kann als Folge der Randbedingungen verstanden werden: Betrachtet man z.B. eine Drehung des Koordinatensystems mit dem Winkel  $\phi = 2\pi$  um eine vorgegebene Achse, so entspricht diese Drehung der „Eins-Operation“, so dass sich auch die Wellenfunktionen unter dieser Operation nicht ändern sollten. Folglich wird man periodische Randbedingungen in  $\phi$  stellen; diese Randbedingungen können nur mit einer diskreten Menge von Eigenwerten erfüllt werden.

Um nun die Eigenwerte des Drehimpulsoperators zu konstruieren, sollen hier nur die Hermitizität von  $\vec{L}$  und die charakteristischen Drehimpulsvertauschungsrelationen (III.1.5), also

$$[L_j, L_k] = i\hbar\varepsilon_{jkl}L_l \quad (\text{III.2.1})$$

verwendet werden, *nicht* jedoch die erst im folgenden Abschnitt zu behandelnde, explizite Darstellung von  $\vec{L}$  durch einen im Ortsraum wirkenden Differentialoperator. Dieser algebraische Zugang entspricht der in Abschnitt II.1.2 vorgestellten Konstruktion des Spektrums des harmonischen Oszillators mit Hilfe von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren. Eine derart abstrakte Vorgehensweise bietet einen großen Vorteil: Die auf diese Weise erzielten Resultate gelten nämlich für *jeden* hermiteschen Vektoroperator, dessen Komponenten die Vertauschungsrelationen (III.2.1) erfüllen, *ohne* dass dieser Operator, wie es der Bahndrehimpulsoperator  $\vec{L}$  tut, Drehungen im Anschauungsraum generieren muss. Man kann sogar noch weitergehen und die *Definition* eines Drehimpulsoperators an den Vertauschungsrelationen festmachen:

---

<sup>3</sup>mit uneigentlichen Eigenfunktionen, nämlich den eben Wellen

Ein Drehimpulsoperator ist ein Satz von drei Operatoren  $L_x$ ,  $L_y$  und  $L_z$ , der den Vertauschungsrelationen (III.2.1) gehorcht.

Ausgangspunkt der folgenden Argumentationskette ist die Beobachtung, dass jede Komponente  $L_j$  eines Drehimpulsoperators mit dem Operator

$$\vec{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (\text{III.2.2})$$

des Quadrates des Drehimpulses kommutiert (*Übungsaufgabe!*):

$$[\vec{L}^2, L_j] = 0 \quad , \quad j = 1, 2, 3 . \quad (\text{III.2.3})$$

Die Eigenfunktionen von  $\vec{L}^2$  können daher so gewählt werden, dass sie gleichzeitig auch Eigenfunktionen zu einer Komponente von  $\vec{L}$  sind; man wählt hier üblicherweise<sup>4</sup> die Komponente  $L_z$ . Da die verschiedenen Drehimpulskomponenten untereinander nicht kommutieren, ist es nicht möglich, gemeinsame Eigenfunktionen zu mehr als einer Komponente anzugeben: Wäre etwa  $\psi_{\ell_x \ell_z}$  gemeinsame Eigenfunktion von  $L_x$  und  $L_z$  mit den Eigenwerten  $\ell_x$  bzw.  $\ell_z$ , dann gälte

$$i\hbar L_y \psi_{\ell_x \ell_z} = [L_z, L_x] \psi_{\ell_x \ell_z} = (\ell_z \ell_x - \ell_x \ell_z) \psi_{\ell_x \ell_z} = 0 . \quad (\text{III.2.4})$$

Da aber der lineare Operator  $L_y$  nicht der Nulloperator ist, ist das ein Widerspruch. Die gemeinsamen Eigenfunktionen von  $\vec{L}^2$  und  $L_z$  sollen nun vorläufig als  $\psi_{\lambda \mu}$  bezeichnet werden:

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 \psi_{\lambda \mu} &= \hbar^2 \lambda \psi_{\lambda \mu} \\ L_z \psi_{\lambda \mu} &= \hbar \mu \psi_{\lambda \mu} , \end{aligned} \quad (\text{III.2.5})$$

wobei die explizite Abfaktorisierung von  $\hbar^2$  bzw.  $\hbar$  gewährleistet, dass die noch zu bestimmenden möglichen Werte von  $\lambda$  und  $\mu$  dimensionslos sind.<sup>5</sup> Man hat nun sofort

$$\begin{aligned} \hbar^2 \lambda &= \langle \psi_{\lambda \mu} | \vec{L}^2 | \psi_{\lambda \mu} \rangle \\ &= \sum_{j=1}^3 \langle \psi_{\lambda \mu} | L_j^2 | \psi_{\lambda \mu} \rangle \\ &= \sum_{j=1}^3 \|L_j | \psi_{\lambda \mu} \rangle\|^2 \geq 0 , \end{aligned} \quad (\text{III.2.6})$$

und damit auch  $\lambda \geq 0$ : Das Quadrat des Drehimpulsoperators besitzt nur nichtnegative Eigenwerte.

Definiert man weiterhin die beiden Operatoren

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y , \quad (\text{III.2.7})$$

---

<sup>4</sup>Diese Wahl ist natürlich nicht zwingend: Genauso könnte man z.B. gemeinsame Eigenfunktionen von  $\vec{L}^2$  und  $L_x$  konstruieren.

<sup>5</sup>Man beachte, dass „Drehimpuls“ und „Wirkung“ identische Dimensionen tragen!



so findet man die Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned}
 [L_+, L_-] &= [L_x + iL_y, L_x - iL_y] \\
 &= -i[L_x, L_y] + i[L_y, L_x] \\
 &= 2\hbar L_z
 \end{aligned} \tag{III.2.8}$$

und

$$\begin{aligned}
 [L_z, L_\pm] &= [L_z, L_x \pm iL_y] \\
 &= i\hbar L_y \pm i(-i\hbar L_x) \\
 &= \pm\hbar L_x + i\hbar L_y \\
 &= \pm\hbar(L_x \pm iL_y) \\
 &= \pm\hbar L_\pm .
 \end{aligned} \tag{III.2.9}$$

Außerdem gilt

$$L_-^\dagger = L_+ \tag{III.2.10}$$

sowie

$$\begin{aligned}
 L_+ L_- &= (L_x + iL_y)(L_x - iL_y) \\
 &= L_x^2 - i(L_x L_y - L_y L_x) + L_y^2 \\
 &= \vec{L}^2 - L_z^2 + \hbar L_z
 \end{aligned} \tag{III.2.11}$$

und entsprechend

$$L_- L_+ = \vec{L}^2 - L_z^2 - \hbar L_z . \tag{III.2.12}$$

Also hat man einerseits

$$\langle \psi_{\lambda \mu} | L_+ L_- | \psi_{\lambda \mu} \rangle = \|L_- | \psi_{\lambda \mu} \rangle\|^2 \geq 0 , \tag{III.2.13}$$

andererseits

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{\lambda \mu} | L_+ L_- | \psi_{\lambda \mu} \rangle &= \langle \psi_{\lambda \mu} | \vec{L}^2 - L_z^2 + \hbar L_z | \psi_{\lambda \mu} \rangle \\
 &= \hbar^2(\lambda - \mu^2 + \mu)
 \end{aligned} \tag{III.2.14}$$

und daher  $\lambda - \mu(\mu - 1) \geq 0$ . Ebenso findet man

$$\langle \psi_{\lambda \mu} | L_- L_+ | \psi_{\lambda \mu} \rangle = \hbar^2(\lambda - \mu^2 - \mu) \geq 0 , \tag{III.2.15}$$

d.h.  $\lambda - \mu(\mu + 1) \geq 0$ .

Entscheidend wichtig sind nun die Vertauschungsregeln (III.2.9) für  $L_z$  und  $L_\pm$ : Aus diesen folgt nämlich

$$\begin{aligned}
 L_z L_- | \psi_{\lambda \mu} \rangle &= (L_- L_z - \hbar L_-) | \psi_{\lambda \mu} \rangle \\
 &= \hbar(\mu - 1) L_- | \psi_{\lambda \mu} \rangle .
 \end{aligned} \tag{III.2.16}$$

Somit wirkt  $L_-$  für die Eigenfunktionen von  $L_z$  als *Leiteroperator*: Ist  $|\psi_{\lambda\mu}\rangle$  Eigenfunktion von  $L_z$  zum Eigenwert  $\hbar\mu$ , so ist  $L_-|\psi_{\lambda\mu}\rangle$  Eigenfunktion zum Eigenwert  $\hbar(\mu-1)$ . Schreibt man daher

$$L_-|\psi_{\lambda\mu}\rangle = c_-|\psi_{\lambda\mu-1}\rangle, \quad (\text{III.2.17})$$

wobei  $|\psi_{\lambda\mu}\rangle$  und  $|\psi_{\lambda\mu-1}\rangle$  normiert sein sollen, so findet man unter Berücksichtigung von Gl. (III.2.14)

$$\begin{aligned} \|L_-|\psi_{\lambda\mu}\rangle\|^2 &= |c_-|^2 \\ &= \hbar^2(\lambda - \mu(\mu - 1)). \end{aligned} \quad (\text{III.2.18})$$

Wählt man nun die Phase von  $|\psi_{\lambda\mu-1}\rangle$  so, dass  $c_-$  eine positive reelle Zahl wird, gilt schließlich

$$L_-|\psi_{\lambda\mu}\rangle = \hbar\sqrt{\lambda - \mu(\mu - 1)}|\psi_{\lambda\mu-1}\rangle. \quad (\text{III.2.19})$$

Genauso schließt man für  $L_+$ : Der Kommutator  $[L_z, L_+] = \hbar L_+$  liefert zunächst

$$\begin{aligned} L_z L_+|\psi_{\lambda\mu}\rangle &= (L_+ L_z + \hbar L_+)|\psi_{\lambda\mu}\rangle \\ &= \hbar(\mu + 1)L_+|\psi_{\lambda\mu}\rangle, \end{aligned} \quad (\text{III.2.20})$$

so dass auch  $L_+$  ein Leiteroperator ist, mit dessen Hilfe man nun allerdings auf der Leiter der Eigenwerte von  $L_z$  um jeweils eine Einheit *nach oben* steigt. Der Ansatz

$$L_+|\psi_{\lambda\mu}\rangle = c_+|\psi_{\lambda\mu+1}\rangle \quad (\text{III.2.21})$$

führt wegen Gl. (III.2.15) auf

$$\begin{aligned} \|L_+|\psi_{\lambda\mu}\rangle\|^2 &= |c_+|^2 \\ &= \hbar^2(\lambda - \mu(\mu + 1)), \end{aligned} \quad (\text{III.2.22})$$

also hat man bei entsprechender Phasenwahl

$$L_+|\psi_{\lambda\mu}\rangle = \hbar\sqrt{\lambda - \mu(\mu + 1)}|\psi_{\lambda\mu+1}\rangle. \quad (\text{III.2.23})$$

Ausgehend von einer gemeinsamen Eigenfunktion  $|\psi_{\lambda\mu}\rangle$  von  $\vec{L}^2$  und  $L_z$  erhält man somit durch wiederholte Anwendung von  $L_{\pm}$  weitere Eigenfunktionen  $|\psi_{\lambda\mu\pm 1}\rangle$ ,  $|\psi_{\lambda\mu\pm 2}\rangle$ , usw. Da jedoch

$$\|L_-|\psi_{\lambda\mu}\rangle\|^2 = \hbar^2(\lambda - \mu(\mu - 1)) \geq 0$$

und

$$\|L_+|\psi_{\lambda\mu}\rangle\|^2 = \hbar^2(\lambda - \mu(\mu + 1)) \geq 0,$$

muss die so erzeugte Sequenz nach *beiden* Seiten hin abbrechen. Das ist genau dann der Fall, wenn der kleinstmögliche Wert  $\mu_{\min}$  und der größtmögliche Wert  $\mu_{\max}$  die Gleichungen

$$\begin{aligned} \mu_{\min}(\mu_{\min} - 1) &= \lambda \\ \mu_{\max}(\mu_{\max} + 1) &= \lambda \end{aligned} \quad (\text{III.2.24})$$

erfüllen. Gleichsetzen ergibt

$$\mu_{\max}^2 + \mu_{\max} = \mu_{\min}^2 - \mu_{\min} ; \quad (\text{III.2.25})$$

nach Addition von  $(\frac{1}{2})^2$  liefern die binomischen Formeln dann

$$\mu_{\max} + \frac{1}{2} = \pm \left( \mu_{\min} - \frac{1}{2} \right) . \quad (\text{III.2.26})$$

Die Lösung  $\mu_{\max} = \mu_{\min} - 1$  scheidet aus, da ja  $\mu_{\max} \geq \mu_{\min}$  vorauszusetzen ist; es folgt daher

$$\mu_{\max} = -\mu_{\min} . \quad (\text{III.2.27})$$

Da sich weiterhin  $\mu_{\max}$  und  $\mu_{\min} = -\mu_{\max}$  um eine ganze Zahl unterscheiden, kann  $\mu_{\max}$  nur *ganz- oder halbzahlig* sein. Diese ganze oder halbe Zahl wird nun mit dem Buchstaben  $\ell$  bezeichnet:

$$\mu_{\max} = \ell = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots . \quad (\text{III.2.28})$$

Aus Gl. (III.2.24) folgt dann sofort  $\lambda = \ell(\ell + 1)$ : Die Eigenwerte des Quadrates  $\vec{L}^2$  des Drehimpulsoperators sind von der Form  $\hbar^2\ell(\ell + 1)$ ; die ganze oder halbe Zahl  $\ell$  wird daher als *Drehimpulsquantenzahl* bezeichnet. Bei gegebener Drehimpulsquantenzahl  $\ell$  kann die  $z$ -Komponente  $L_z$  einen der  $2\ell + 1$  Eigenwerte  $\hbar\ell, \hbar(\ell - 1), \hbar(\ell - 2), \dots, -\hbar\ell$  annehmen. Diese ganze oder halbe Zahl  $L_z/\hbar$  wird (anstelle von  $\mu$ ) mit dem Buchstaben  $m$  bezeichnet und *magnetische Quantenzahl* genannt.

Verwendet man für die durch die Quantenzahlen  $\ell$  und  $m$  charakterisierten gemeinsamen Eigenfunktionen von  $\vec{L}^2$  und  $L_z$  nun das Symbol  $|\ell, m\rangle$ , so lassen sich die Ergebnisse der algebraischen Konstruktion wie folgt zusammenfassen:

*Es sei  $\vec{L}$  ein hermitescher Vektoroperator, dessen 3 Komponenten die Vertauschungsrelationen  $[L_j, L_k] = i\hbar\varepsilon_{jkl}L_l$  erfüllen, und es sei  $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$ . Dann gilt:*

(i) *Die Eigenwerte von  $\vec{L}^2$  sind von der Form  $\hbar^2\ell(\ell + 1)$ ,*

$$\vec{L}^2 |\ell, m\rangle = \hbar^2\ell(\ell + 1) |\ell, m\rangle , \quad (\text{III.2.29})$$

*wobei die Drehimpulsquantenzahl  $\ell$  ganz- oder halbzahlig sein kann.*

(ii) *Die Eigenwerte von  $L_z$  sind von der Form  $\hbar m$ ,*

$$L_z |\ell, m\rangle = \hbar m |\ell, m\rangle , \quad (\text{III.2.30})$$

*wobei die magnetische Quantenzahl  $m$  einen der  $2\ell + 1$  Werte  $m = \ell, \ell - 1, \dots, -\ell$  annimmt.*

(iii)  *$L_+$  und  $L_-$  wirken bezüglich der magnetischen Quantenzahl  $m$  als Leiteroperatoren,*

$$L_{\pm} |\ell, m\rangle = \hbar\sqrt{\ell(\ell + 1) - m(m \pm 1)} |\ell, m \pm 1\rangle \quad (\text{III.2.31})$$

*bei geeigneter Phasenwahl der Eigenzustände.*

### III.3 Der Bahndrehimpulsoperator in Polarkoordinaten

Für die Behandlung von Eigenwertproblemen mit einem zentralsymmetrischen Potential  $V(r)$ , das nur vom Betrag, aber nicht von der Richtung von  $\vec{r}$  abhängt, werden die üblichen Polarkoordinaten eingeführt:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \vartheta \cos \varphi & r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ y &= r \sin \vartheta \sin \varphi & \vartheta &= \arctan\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}\right) \\ z &= r \cos \vartheta & \varphi &= \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \end{aligned} .$$

Um die kartesischen Komponenten  $L_j$  des Bahndrehimpulsoperators (III.1.1) in diesen Polarkoordinaten auszudrücken, ist es sinnvoll, von der bekannten Darstellung des Nabla-Operators auszugehen (*Übungsaufgabe!*):

$$\vec{\nabla} = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\vartheta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (\text{III.3.1})$$

wobei

$$\vec{e}_r = \begin{pmatrix} \sin \vartheta \cos \varphi \\ \sin \vartheta \sin \varphi \\ \cos \vartheta \end{pmatrix}, \quad \vec{e}_\vartheta = \begin{pmatrix} \cos \vartheta \cos \varphi \\ \cos \vartheta \sin \varphi \\ -\sin \vartheta \end{pmatrix}, \quad \vec{e}_\varphi = \begin{pmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{III.3.2})$$

die lokalen Einheitsvektoren bezeichnen. Diese Vektoren bilden in dieser Reihenfolge ein (rechts-)orientiertes Dreibein; es gilt also  $\vec{e}_r \times \vec{e}_\vartheta = \vec{e}_\varphi$  und  $\vec{e}_r \times \vec{e}_\varphi = -\vec{e}_\vartheta$ . Damit erhält man sofort

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \frac{\hbar}{i} r \vec{e}_r \times \vec{\nabla} \\ &= \frac{\hbar}{i} \left( \vec{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \vec{e}_\vartheta \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \end{aligned} \quad (\text{III.3.3})$$

Einsetzen der Darstellungen (III.3.2) liefert dann die gesuchten Ausdrücke

$$\begin{aligned} L_x &= \frac{\hbar}{i} \left[ -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cot \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \\ L_y &= \frac{\hbar}{i} \left[ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cot \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \\ L_z &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \end{aligned} \quad (\text{III.3.4})$$

Da bei einer Drehung um den Ursprung des Koordinatensystems der Betrag  $r$  eines Vektors  $\vec{r}$  nicht verändert wird, taucht hier keine Ableitung nach  $r$  auf. Auch die einfache Form von  $L_z$  ist unmittelbar einsichtig: Da eine Drehung um die  $z$ -Achse lediglich einer „Verschiebung“ im Azimutalwinkel  $\varphi$  entspricht, muss  $L_z$  lediglich eine „Translation in  $\varphi$ “ generieren.

Um auch  $\vec{L}^2$  in Polarkoordinaten ausdrücken zu können, ohne die Komponenten (III.3.4) mühsam einzeln „quadrieren“ und aufaddieren zu müssen, kann in eleganter Weise die

Hermitezität von  $\vec{L}$  ausgenutzt werden. Für zwei beliebige Wellenfunktionen  $\psi_1(\vec{r})$  und  $\psi_2(\vec{r})$  gilt nämlich

$$\langle \psi_1 | \vec{L}^2 \psi_2 \rangle = \sum_{j=1}^3 \langle L_j \psi_1 | L_j \psi_2 \rangle = \int d^3r (\vec{L}\psi_1)^* \cdot \vec{L}\psi_2 . \quad (\text{III.3.5})$$

Setzt man nun auf der rechten Seite die vektorielle Darstellung (III.3.3) von  $\vec{L}$  ein, ergibt sich sofort

$$\langle \psi_1 | \vec{L}^2 \psi_2 \rangle = \hbar^2 \int d^3r \frac{\partial \psi_1^*}{\partial \vartheta} \frac{\partial \psi_2}{\partial \vartheta} + \hbar^2 \int d^3r \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi_1^*}{\partial \varphi} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi_2}{\partial \varphi} . \quad (\text{III.3.6})$$

Jetzt sollen die auf  $\psi_1$  wirkenden Ableitungsoperatoren mit partieller Integration auf  $\psi_2$  herübergewälzt werden. Dabei ist zu beachten, dass das Volumenelement

$$d^3r = r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (\text{III.3.7})$$

selbst einen Faktor  $\sin \vartheta$  enthält, der beim Herüberwälzen von  $\partial/\partial\vartheta$  mitdifferenziert und anschließend reinstalliert werden muss. Man findet daher

$$\langle \psi_1 | \vec{L}^2 \psi_2 \rangle = -\hbar^2 \int d^3r \psi_1^* \left( \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \psi_2 \quad (\text{III.3.8})$$

und damit, da diese Identität für alle zulässigen Funktionen  $\psi_1$  und  $\psi_2$  gilt, auch die gesuchte Operatorgleichung

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 &= L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \\ &= -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] . \end{aligned} \quad (\text{III.3.9})$$

Die auf der Oberfläche der Einheitskugel (d.h. für  $0 \leq \vartheta < \pi$  und  $0 \leq \varphi < 2\pi$ ) definierten, stetigen und quadratintegrablen gemeinsamen Eigenfunktionen  $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$  von  $\vec{L}^2$  und  $L_z$  werden als *Kugelflächenfunktionen* bezeichnet. Sie lassen sich auf elementare Weise konstruieren (*Übungsaufgabe!*) und besitzen die Form

$$Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_{\ell|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} , \quad (\text{III.3.10})$$

wobei der Vorfaktor die Normierung sicherstellt:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta |Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)|^2 = 1 . \quad (\text{III.3.11})$$

Weiterhin ist  $P_{\ell m}(\cos \vartheta)$  eine zugeordnete (assozierte) Legendre-Funktion erster Art. Diese speziellen Funktionen besitzen für  $m \geq 0$  die Darstellung

$$P_{\ell m}(\cos \vartheta) = \frac{(-1)^{\ell}}{2^{\ell} \ell!} (\sin \vartheta)^m \left( \frac{d}{d \cos \vartheta} \right)^{\ell+m} (\sin \vartheta)^{2\ell} \quad (\text{III.3.12})$$

oder, in der Variablen  $x = \cos \vartheta$ ,

$$\begin{aligned} P_{\ell m}(x) &= \frac{1}{2^\ell \ell!} (1-x^2)^{m/2} \left(\frac{d}{dx}\right)^{\ell+m} (x^2-1)^\ell \\ &= (1-x^2)^{m/2} \left(\frac{d}{dx}\right)^m P_\ell(x), \end{aligned} \quad (\text{III.3.13})$$

wobei  $P_\ell(x) \equiv P_{\ell 0}(x)$  die für  $m = 0$  auftretenden *Legendre-Polynome* bezeichnet:<sup>6</sup>

$$P_\ell(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \left(\frac{d}{dx}\right)^\ell (x^2-1)^\ell. \quad (\text{III.3.14})$$

Man erkennt sofort, dass  $P_\ell(x)$  ein Polynom  $\ell$ -ten Grades in  $x$  ist; es besitzt  $\ell$  Nullstellen im Intervall  $-1 < x < 1$ . Die zugeordneten Legendre-Funktionen bestehen aus Polynomen  $(\ell - m)$ -ten Grades und Faktoren  $(1-x^2)^{m/2}$ , sind also für ungerades  $m$  keine Polynome mehr; sie besitzen  $\ell - m$  Nullstellen im selben Intervall  $-1 < x < 1$ . Einige Beispiele:

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1 \\ P_1(x) &= x & P_{1,1}(x) &= \sqrt{1-x^2} \\ P_2(x) &= \frac{1}{2}(3x^2-1) & P_{2,1}(x) &= 3x\sqrt{1-x^2} \\ & & P_{2,2}(x) &= 3(1-x^2). \end{aligned} \quad (\text{III.3.15})$$

Die mit Hilfe dieser Funktionen konstruierten Kugelflächenfunktionen  $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$  bilden ein vollständiges normiertes Funktionensystem auf der Oberfläche der Einheitskugel. Es gelten also die Orthonormalitätsrelation

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta Y_{\ell m}^*(\vartheta, \varphi) Y_{\ell' m'}(\vartheta, \varphi) = \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'} \quad (\text{III.3.16})$$

und die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) Y_{\ell m}^*(\vartheta', \varphi') = \frac{1}{\sin \vartheta} \delta(\vartheta - \vartheta') \delta(\varphi - \varphi'). \quad (\text{III.3.17})$$

---

<sup>6</sup>In dem von M. Abramowitz und I.A. Stegun herausgegebenen *Handbook of Mathematical Functions* werden anstelle der hier betrachteten Funktionen  $P_{\ell m}(x)$  die in der komplexen Ebene definierten Funktionen

$$P_\ell^m(z) = (z^2-1)^{m/2} \left(\frac{d}{dz}\right)^m P_\ell(z)$$

eingeführt; für reelle Argumente  $x$  mit  $-1 < x < 1$  gilt dann

$$P_{\ell m}(x) = (-1)^m P_\ell^m(x).$$

Die Funktionen  $P_\ell^m(z)$  werden in diesem Handbuch auch als *Spherical Harmonics* bezeichnet; dieser Name wird in der englischsprachigen physikalischen Literatur allerdings für die vollen Kugelflächenfunktionen  $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$  verwendet.

Weiterhin hat man natürlich die im vorherigen Abschnitt allgemein bewiesenen Eigenwertgleichungen

$$\begin{aligned}\vec{L}^2 Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) &= \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \\ L_z Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) &= \hbar m Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi).\end{aligned}\quad (\text{III.3.18})$$

Allerdings gibt es gegenüber dem vorherigen Abschnitt eine wesentliche Einschränkung: Für Bahndrehimpulse, die durch die  $Y_{\ell m}$  beschrieben werden, kann die Drehimpulsquantenzahl  $\ell$  nur ganzzahlig, nicht aber halbzahlig sein. Das wird bereits durch den Faktor  $e^{im\varphi}$  nahegelegt, der die Abhängigkeit vom Azimutalwinkel  $\varphi$  beschreibt: Wäre  $\ell$  halbzahlig, so auch  $m$ ; für halbzahliges  $m = \frac{2n+1}{2}$  gilt jedoch

$$\exp\left(i \frac{2n+1}{2} 2\pi\right) = e^{i\pi} = -1. \quad (\text{III.3.19})$$

Die Drehimpuls-Eigenfunktion  $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$  würde daher bei einer Drehung um die  $z$ -Achse um den Winkel  $2\pi$  das Vorzeichen wechseln und erst nach einer Drehung um  $4\pi$  wieder den Ausgangswert annehmen, wäre also auf dem physikalischen Raum nicht ein- sondern *zweiwertig*. Fordert man nun die Einwertigkeit der Wellenfunktionen, werden halbzahlige  $\ell$ ,  $m$  ausgeschlossen.<sup>7</sup> Anders ausgedrückt: Durch Bahndrehimpulse können nicht alle der Möglichkeiten realisiert werden, die durch die Vertauschungsrelationen (III.2.1) für Drehimpulsoperatoren algebraisch angelegt sind.

Mit Hilfe des allgemeinen Ausdrucks (III.3.10) und der Legendre-Funktionen (III.3.15) lassen sich die niedrigsten Kugelflächenfunktionen sofort angeben:

$$\begin{aligned}Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta & Y_{1\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi} \\ Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1) & Y_{2\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi} \\ & & Y_{2\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}.\end{aligned}\quad (\text{III.3.20})$$

Anstelle dieser komplexen Funktionen verwendet man manchmal auch reelle Linearkombinationen, die als *Orbitale* bezeichnet werden. Zum Beispiel werden die drei „ $p$ -Orbitale“ gegeben durch

$$\begin{aligned}p_x &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{11} - Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi \\ p_y &= -\frac{1}{\sqrt{2}i} (Y_{11} + Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi\end{aligned}$$

<sup>7</sup>Dieses zunächst einleuchtende und häufig benutzte Argument greift jedoch zu kurz, da die Zweiwertigkeit einer Wellenfunktion diese nicht automatisch als unphysikalisch disqualifiziert: Siehe dazu W. Pauli, *Über ein Kriterium für Ein- oder Zweiwertigkeit der Eigenfunktionen in der Wellenmechanik*, Helvetica Physica Acta **12**, 147 (1939).

$$p_z = Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \varphi .$$

Eine weitere sehr wichtige Eigenschaft der Kugelflächenfunktionen besteht darin, dass sie auch Eigenfunktionen des Paritätsoperators  $P$  sind, der die Raumspiegelung  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$  bewirkt. Bei dieser Operation wird offenbar der Winkel  $\varphi$  in  $\varphi + \pi$  und der Winkel  $\vartheta$  in  $\pi - \vartheta$  überführt, das Argument  $\cos \vartheta$  der Legendre-Funktionen also in  $-\cos \vartheta$ . Damit liefert der Faktor  $e^{im\varphi}$  unter einer Raumspiegelung einen Faktor  $(-1)^m$ ; aus der Darstellung (III.3.12) folgt zudem die Identität  $P_{\ell|m|}(-\cos \vartheta) = (-1)^{\ell+|m|} P_{\ell|m|}(\cos \vartheta)$ . Das liefert zusammen die Gleichung

$$P Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^\ell Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) , \quad (\text{III.3.21})$$

so dass die Parität eines Drehimpuls-Eigenzustandes nur durch seine Drehimpulsquantenzahl  $\ell$ , nicht aber durch seine magnetische Quantenzahl  $m$  bestimmt wird.

## III.4 Die radiale Schrödinger-Gleichung

### III.4.1 Der Operator des Radialimpulses

Zur Erinnerung: In der klassischen Mechanik hat man die Beziehung

$$\vec{L}^2 = (\vec{r} \times \vec{p})^2 = \vec{r}^2 \vec{p}^2 - (\vec{r} \cdot \vec{p})^2 . \quad (\text{III.4.1})$$

Daraus ergibt sich für das Quadrat des klassischen Impulsvektors die Zerlegung

$$\vec{p}^2 = p_r^2 + \frac{\vec{L}^2}{r^2} , \quad (\text{III.4.2})$$

wobei  $p_r = \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p}$  die Radialkomponente des Impulses bezeichnet. Die Hamilton-Funktion eines Teilchens in einem zentralsymmetrischen Potential  $V(r)$ ,

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} + V(r) , \quad (\text{III.4.3})$$

entspricht dann, da der Drehimpuls „erhalten“ ist, der Hamilton-Funktion für die Bewegung eines Teilchens in *einer* Raumdimension unter dem Einfluss des effektiven Potentials

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} , \quad (\text{III.4.4})$$

das sich von dem eigentlichen Potential  $V(r)$  um die zu  $r^{-2}$  proportionale *Drehimpulsbarriere* unterscheidet.

Eine solche Rückführung des *drei*dimensionalen Problems der Bewegung in einem Zentralpotential auf ein *eind*imensionales ist auch in der Quantenmechanik möglich. Um dazu das Quadrat des Impulsoperators in Analogie zum klassischen Fall in einen Radial- und einen Winkelteil zu zerlegen, wird erneut die bereits in den Gleichungen (III.3.5) bis (III.3.9) angewandte Technik herangezogen, mit deren Hilfe die Darstellung von  $\vec{L}^2$  in



Polarkoordinaten recht einfach erschlossen werden konnte. Es seien also wieder  $\psi_1(\vec{r})$  und  $\psi_2(\vec{r})$  zwei Test-Wellenfunktionen; die Hermitizität des Impulsoperators garantiert dann

$$\langle \psi_1 | \vec{p}^2 \psi_2 \rangle = \int d^3r (\vec{p}\psi_1)^* \cdot \vec{p}\psi_2 = \hbar^2 \int d^3r \vec{\nabla}\psi_1^* \cdot \vec{\nabla}\psi_2. \quad (\text{III.4.5})$$

Für die Zerlegung des Skalarproduktes auf der rechten Seite in radiale und tangentielle Komponenten verwendet man nun die Identität

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = (\vec{e}_r \cdot \vec{a})(\vec{e}_r \cdot \vec{b}) + (\vec{e}_r \times \vec{a}) \cdot (\vec{e}_r \times \vec{b}). \quad (\text{III.4.6})$$

Wegen  $\vec{e}_r \times \vec{\nabla} = \frac{1}{r}\vec{r} \times \vec{\nabla}$  taucht in der tangentialen Komponente sofort der Drehimpulsoperator auf; in der radialen Komponente benutzt man die aus Gl. (III.3.1) folgende Beziehung  $\vec{e}_r \cdot \vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial r}$ . Damit hat man

$$\langle \psi_1 | \vec{p}^2 \psi_2 \rangle = \hbar^2 \int d^3r \frac{\partial \psi_1^*}{\partial r} \frac{\partial \psi_2}{\partial r} + \int d^3r \left( \frac{\vec{L}}{r} \psi_1 \right)^* \left( \frac{\vec{L}}{r} \psi_2 \right). \quad (\text{III.4.7})$$

Nach bewährtem Vorbild sollen nun alle Ableitungsoperatoren auf  $\psi_2$  herübergewälzt werden. Für den zweiten Summanden auf der rechten Seite ist das aufgrund der Hermitizität von  $\vec{L}$  problemlos möglich, wobei entscheidend wichtig ist, dass  $\vec{L}$  mit  $\frac{1}{r}$  kommutiert. Im ersten Summanden ist dagegen zu beachten, dass das Volumenelement (III.3.7) einen Faktor  $r^2$  enthält; dieser Faktor muss bei der partiellen Integration „mitdifferenziert und reinstalled“ werden:

$$\langle \psi_1 | \vec{p}^2 \psi_2 \rangle = -\hbar^2 \int d^3r \psi_1^* \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi_2 + \left\langle \psi_1 \left| \frac{\vec{L}^2}{r^2} \psi_2 \right. \right\rangle. \quad (\text{III.4.8})$$

Das ergibt die Operatorgleichung, die das gesuchte quantenmechanische Gegenstück zu der klassischen Gleichung (III.4.2) bildet:

$$\vec{p}^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\vec{L}^2}{r^2}. \quad (\text{III.4.9})$$

Hier lassen sich die im Radialteil auftauchenden Operatoren in verschiedener Weise arrangieren, nämlich

$$-\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) = -\frac{\hbar^2}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r = \left( \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2, \quad (\text{III.4.10})$$

so dass schließlich

$$p_r = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r = \frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \quad (\text{III.4.11})$$

als der *Operator des Radialimpulses* identifiziert werden kann. Dieses wichtige Ergebnis ist nicht trivial — man hätte vielleicht in Analogie zu  $L_z$  den Ausdruck  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r}$  erwartet —, da

an dieser Stelle beim Übergang von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik ein Kommutationsproblem auftritt: In der klassischen Mechanik erhält man die radiale Impulskomponente einfach durch die Projektion  $p_r = \vec{e}_r \cdot \vec{p} = \vec{p} \cdot \vec{e}_r$ , wobei  $\vec{p}$  den Impulsvektor und  $\vec{e}_r$  wieder den radialen Einheitsvektor (III.3.2) bezeichnet. In der Quantenmechanik kommutiert der Impulsoperator  $\vec{p}$  dagegen nicht mit  $\vec{e}_r$ ! Es lässt sich jedoch leicht zeigen (*Übungsaufgabe!*), dass nun die symmetrische (und damit auch hermitesche) Linearkombination

$$p_r = \frac{1}{2}(\vec{e}_r \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{e}_r) \quad (\text{III.4.12})$$

genau auf den Ausdruck (III.4.11) führt, das Kommutationsproblem also durch die Forderung nach Hermitezität aufgehoben wird.

### III.4.2 Radialgleichung und Randbedingung für $r \rightarrow 0$

Im folgenden soll die Gleichung (III.4.9) in der Form

$$-\hbar^2 \Delta = -\frac{\hbar^2}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\vec{L}^2}{r^2} \quad (\text{III.4.13})$$

verwendet werden. Die stationäre Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen, das sich in einem Zentralpotential  $V(r)$  bewegt, lautet damit

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \psi(\vec{r}) \\ &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \end{aligned} \quad (\text{III.4.14})$$

Nun bietet sich der Separationsansatz

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} u(r) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \quad (\text{III.4.15})$$

an: Wenn der Operator  $\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r$  auf dieses Produkt wirkt, kürzt sich zunächst der Faktor  $\frac{1}{r}$  aus dem Ansatz (III.4.15) heraus, wird aber nach Ausführung der Differentiationen wieder „reinstalliert“ und kann dann aus der gesamten Eigenwertgleichung (III.4.14) gekürzt werden. Da weiterhin  $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$  gemäß Gl. (III.3.18) Eigenfunktion von  $\vec{L}^2$  ist, erhält man auf diese Weise für die Funktion  $u(r)$  die „radiale Schrödinger-Gleichung“

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r) \right] u(r) = Eu(r) \quad (\text{III.4.16})$$

als quantenmechanisches Gegenstück zu der klassischen Gleichung (III.4.3). Diese Gleichung beschreibt die eindimensionale Bewegung eines Teilchens in dem effektiven Potential

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2}, \quad (\text{III.4.17})$$

in dem wie in der klassischen Gleichung (III.4.4) eine zu  $r^{-2}$  proportionale Drehimpulsbarriere auftritt. Noch eine weitere wichtige Tatsache lässt sich nun sofort erkennen: Da in der radialen Schrödingergleichung (III.4.16) zwar die Drehimpulsquantenzahl  $\ell$ , nicht aber die magnetische Quantenzahl  $m$  auftritt, kann eine Lösung  $u(r)$  zu gegebenem  $\ell$  mit allen  $2\ell + 1$  Kugelflächenfunktionen  $Y_{\ell,\ell}, Y_{\ell,\ell-1}, \dots, Y_{\ell,-\ell}$  kombiniert werden, um gemäß der Gleichung (III.4.15) eine dreidimensionale Energieeigenfunktion zu erhalten; in einem radialsymmetrischen Potential ist daher ein Energieeigenwert zur Bahndrehimpulsquantenzahl  $\ell$  mindestens  $(2\ell + 1)$ -fach entartet.

Zur Kennzeichnung der stationären Zustände in einem Zentralpotential benutzt man anstelle der Drehimpulsquantenzahl  $\ell$  häufig auch eine spektroskopische Bezeichnung:

$\ell$	spektroskopische Notation
0	$s$ (“sharp”)
1	$p$ (“principal”)
2	$d$ (“diffuse”)
3	$f$ (“fundamental”)

Das Problem der Bestimmung der Energieeigenwerte für ein radialsymmetrisches Potential  $V(r)$  wird jedoch durch die radiale Schrödinger-Gleichung (III.4.16) noch nicht vollständig beschrieben: Da nämlich die Radialkoordinate auf den Bereich  $r \geq 0$  eingeschränkt ist, muss zur Lösung dieser Gleichung auch eine Randbedingung bei  $r = 0$  gestellt werden. Dazu soll im folgenden vorausgesetzt werden, dass das Zentralpotential  $V(r)$  für  $r \rightarrow 0$  schwächer singularär wird als  $r^{-2}$ , so dass das Verhalten der Lösungen  $u(r)$  bei kleinen Abständen vom Ursprung von der Drehimpulsbarriere bestimmt wird:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] u(r) \sim 0 \quad \text{für } r \rightarrow 0. \quad (\text{III.4.18})$$

Der Ansatz  $u(r) \sim cr^\alpha$  mit noch offenem Exponenten  $\alpha$  und einer Konstanten  $c \neq 0$  führt sofort auf die quadratische Bestimmungsgleichung

$$-\alpha(\alpha-1) + \ell(\ell+1) = 0 \quad \text{oder} \quad \alpha^2 - \alpha + \frac{1}{4} = \ell^2 + \ell + \frac{1}{4}$$

mit den beiden Lösungen

$$\alpha = \frac{1}{2} \pm \left( \ell + \frac{1}{2} \right), \quad (\text{III.4.19})$$

also  $\alpha = \ell + 1$  oder  $\alpha = -\ell$  und somit  $u(r) \sim cr^{\ell+1}$  oder  $u(r) \sim cr^{-\ell}$  für  $r \rightarrow 0$  bei gegebenem Drehimpuls  $\ell$ . Für eine Eigenfunktion der Form (III.4.15) gilt nun

$$\int d^3r |\psi(\vec{r})|^2 = \int_0^\infty dr r^2 \left| \frac{1}{r} u(r) \right|^2 = \int_0^\infty dr |u(r)|^2, \quad (\text{III.4.20})$$

so dass die zweite Lösung  $\alpha = -\ell$  aus Normierbarkeitsgründen ausscheidet, sofern  $\ell > 0$ . Für  $\ell = 0$  reicht die Forderung nach Normierbarkeit jedoch offensichtlich *nicht* aus, um diese zweite Lösung ausschließen zu können; dann hat man  $u(r) \sim cr^0 = c \neq 0$  für  $r \rightarrow 0$ . Entscheidend ist in diesem Fall die geforderte Hermitizität des Operators des Radialimpulses: Für zwei Radialfunktionen  $u(r), v(r)$  findet man zunächst

$$\begin{aligned}
& \int_0^\infty dr r^2 \frac{1}{r} v^*(r) \left( \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right) \frac{1}{r} u(r) \\
&= \int_0^\infty dr v^*(r) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} u(r) \\
&= \frac{\hbar}{i} v^*(r) u(r) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty dr \left( \frac{\partial}{\partial r} v^*(r) \right) \frac{\hbar}{i} u(r) \\
&= \frac{\hbar}{i} v^*(r) u(r) \Big|_0^\infty + \int_0^\infty dr r^2 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{1}{r} v(r) \right)^* \frac{1}{r} u(r). \tag{III.4.21}
\end{aligned}$$

Gemäß der Definition (I.4.42) ist daher  $p_r = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r$  hermitesch genau dann, wenn die Randterme der partiellen Integration verschwinden. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn einerseits  $u(r) \rightarrow 0$  und  $v(r) \rightarrow 0$  für  $r \rightarrow \infty$ , was erneut aus Gründen der Normierbarkeit ohnehin zu fordern ist, *und* wenn andererseits  $u(0) = 0$ ,  $v(0) = 0$ . Diese zweite Forderung ist jedoch nicht verträglich mit dem Verhalten der oben gefundenen zweiten Lösung,  $u(r) \sim c \neq 0$  für  $r \rightarrow 0$ . Für  $\ell = 0$  muss daher diese zweite Lösung nun nicht aus Normierbarkeitsgründen ausgeschlossen werden, sondern um die Hermitizität des Operators des Radialimpulses zu gewährleisten.<sup>8</sup>

Die bisher gewonnenen Einsichten lassen sich daher wie folgt zusammenfassen:

*Sofern das Zentralpotential  $V(r)$  für  $r \rightarrow 0$  schwächer singular wird als  $r^{-2}$ , haben die Lösungen der stationären Schrödinger-Gleichung mit gegebenem Drehimpuls  $\ell$  für  $r \rightarrow 0$  die Form*

$$\psi(\vec{r}) \sim \frac{c}{r} r^{\ell+1} Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi) = c r^\ell Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi). \tag{III.4.22}$$

*Die Drehimpulsbarriere „drängt also die Wahrscheinlichkeitsdichte vom Ursprung weg“; nur für  $\ell = 0$  — d.h. nur für  $s$ -Zustände — findet man bei  $r = 0$  eine von Null verschiedene Dichte.*

---

<sup>8</sup>Genauer: Hier wird auch die Unterscheidung von hermiteschen und selbstadjungierten Operatoren wichtig, die in Abschnitt I.4.4 am Beispiel des Impulsoperators auf einem endlichen Intervall anhand der Umformungen (I.4.44) und (I.4.50) diskutiert worden war. Um die Hermitizität von  $p_r$  zu gewährleisten, reicht es nämlich, in (III.4.21) das Verschwinden nur von  $u(r)$  sowohl für  $r \rightarrow \infty$  als auch für  $r \rightarrow 0$  zu fordern, während  $v(r)$  z.B. für  $r \rightarrow 0$  endlich bleiben darf. Dann allerdings ist der zu  $p_r$  adjungierte Operator eine nichttriviale Erweiterung von  $p_r$ .

### III.4.3 Beispiel: Der sphärische Potentialtopf

Ein naheliegendes konkretes Anwendungsbeispiel liefert der dreidimensionale sphärische Potentialtopf:

$$V(r) = \begin{cases} V_0 < 0 & , \quad r \leq a \\ 0 & , \quad r > a . \end{cases} \quad (\text{III.4.23})$$

Im folgenden sollen die Bindungszustände für diesen Potentialtopf konstruiert werden, also die normierbaren Eigenzustände mit einer Energie  $V_0 < E < 0$ .

Im Falle eines solchen in  $r$  stückweise konstanten Potentials greift man zur Separation der Schrödinger-Gleichung zweckmäßigerweise nicht auf den sonst üblichen Ansatz (III.4.15) zurück, sondern benutzt den einfacheren Ansatz

$$\psi(\vec{r}) = R(r) Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi) . \quad (\text{III.4.24})$$

Betrachtet wird nun zunächst der „Innenbereich“, also das Intervall  $0 \leq r \leq a$ . Gemäß der zweiten in Gl. (III.4.10) gewonnenen Darstellung von  $p_r^2$  erhält man für die durch den Ansatz (III.4.24) eingeführte Radialfunktion  $R(r)$  sofort die Gleichung

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + k^2 \right] R(r) = 0 \quad \text{für } 0 \leq r \leq a \quad (\text{III.4.25})$$

mit der Wellenzahl  $k$ , die in gewohnter Weise die gesuchten Energieeigenwerte  $E$  enthält:

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)} . \quad (\text{III.4.26})$$

Die Fundamentallösungen dieser Gleichung (III.4.25) definieren eine wichtige Klasse spezieller Funktionen, nämlich die *sphärischen Bessel-Funktionen*  $j_\ell(kr)$  sowie die *sphärischen Neumann-Funktionen*  $n_\ell(kr)$ , die elementar konstruiert werden können. (*Übungsaufgabe!*) Die niedrigsten drei sphärischen Bessel-Funktionen lauten

$$\begin{aligned} j_0(z) &= \frac{\sin z}{z} \\ j_1(z) &= \frac{\sin z}{z^2} - \frac{\cos z}{z} \\ j_2(z) &= \left( \frac{3}{z^3} - \frac{1}{z} \right) \sin z - \frac{3}{z^2} \cos z ; \end{aligned} \quad (\text{III.4.27})$$

die ersten drei sphärischen Neumann-Funktionen sind<sup>9</sup>

$$\begin{aligned} n_0(z) &= -\frac{\cos z}{z} \\ n_1(z) &= -\frac{\cos z}{z^2} - \frac{\sin z}{z} \\ n_2(z) &= -\left( \frac{3}{z^3} - \frac{1}{z} \right) \cos z - \frac{3}{z^2} \sin z . \end{aligned} \quad (\text{III.4.28})$$

---

<sup>9</sup>In dem von M. Abramowitz und I.A. Stegun herausgegebenen *Handbook of Mathematical Functions* werden die sphärischen Neumann-Funktionen als *sphärische Bessel-Funktionen der zweiten Art* bezeichnet und mit dem Symbol  $y_\ell(z)$  abgekürzt.

Wichtig ist vor allem die Kenntnis des Verhaltens dieser Funktionen für  $z = kr \rightarrow 0$  und für  $z \rightarrow \infty$ : Für  $z \rightarrow 0$  bleibt  $j_\ell(z)$  regulär,<sup>10</sup>

$$j_\ell(z) \sim \frac{z^\ell}{(2\ell + 1)!!} \quad \text{für } z \rightarrow 0, \quad (\text{III.4.29})$$

wogegen  $n_\ell(z)$  singularär wird:

$$n_\ell(z) \sim -\frac{(2\ell - 1)!!}{z^{\ell+1}} \quad \text{für } z \rightarrow 0. \quad (\text{III.4.30})$$

Diese zwei Fundamentallösungen entsprechen daher genau den beiden Lösungen, die durch die frühere Gleichung (III.4.19) beschrieben werden; man beachte, dass nun  $R(r) = \frac{1}{r}u(r)$ . Für  $z \rightarrow \infty$  findet man

$$j_\ell(z) \sim \frac{\sin(z - \ell\pi/2)}{z} \quad (\text{III.4.31})$$

und

$$n_\ell(z) \sim -\frac{\cos(z - \ell\pi/2)}{z}. \quad (\text{III.4.32})$$

Da die Radialgleichung (III.4.25) durch die Randbedingung  $rR(r) \rightarrow 0$  für  $r \rightarrow 0$  zu ergänzen ist, scheiden gemäß Gl. (III.4.30) die sphärischen Neumann-Funktionen für die Konstruktion der Lösungen im Bereich  $0 \leq r \leq a$  aus; es bleibt

$$R(r) = A j_\ell(kr) \quad \text{für } 0 \leq r \leq a \quad (\text{III.4.33})$$

mit einer noch offenen Konstanten  $A$ .

Im „Außenbereich“  $a < r$  erhält die Radialgleichung des sphärischen Potentialtopfes eine etwas andere Form:

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} - \kappa^2 \right] R(r) = 0 \quad \text{für } a < r, \quad (\text{III.4.34})$$

wobei

$$\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m|E|}, \quad (\text{III.4.35})$$

so dass ein System von Fundamentallösungen sofort durch  $j_\ell(i\kappa r)$  und  $n_\ell(i\kappa r)$  gegeben wird. Allerdings verlangt die Normierbarkeit der gesuchten Bindungszustände nun

$$\int_0^\infty dr r^2 |R(r)|^2 < \infty. \quad (\text{III.4.36})$$

---

<sup>10</sup>Die „Doppelfakultät“  $(2\ell + 1)!!$  einer ungeraden Zahl entsteht aus ihrer Fakultät  $(2\ell + 1)!$  durch Weglassen aller geraden Faktoren:

$$(2\ell + 1)!! = (2\ell + 1)(2\ell - 1)(2\ell - 3) \dots 1.$$

Da jedoch das durch die Gleichungen (III.4.31) und (III.4.32) beschriebene asymptotische Verhalten der sphärischen Bessel- und Neumann-Funktionen mit dieser Forderung nicht verträglich ist, ist es nicht mehr möglich, die gesuchten Radialfunktionen  $R(r)$  für  $a < r$  allein durch  $j_\ell$  oder allein durch  $n_\ell$  auszudrücken. Anstelle dieser Funktionen betrachtet man ihre Linearkombinationen

$$h_\ell^{(1)}(z) = j_\ell(z) + in_\ell(z) \quad (\text{III.4.37})$$

und

$$h_\ell^{(2)}(z) = j_\ell(z) - in_\ell(z) , \quad (\text{III.4.38})$$

die als *sphärische Hankel-Funktionen* bezeichnet werden. Die niedrigsten dieser Funktionen lauten

$$\begin{aligned} h_0^{(1)}(z) &= \frac{e^{iz}}{iz} , \\ h_1^{(1)}(z) &= -\frac{e^{iz}}{z} \left( 1 + \frac{i}{z} \right) , \\ h_2^{(1)}(z) &= \frac{ie^{iz}}{z} \left( 1 + \frac{3i}{z} - \frac{3}{z^2} \right) ; \end{aligned} \quad (\text{III.4.39})$$

ihr asymptotisches Verhalten für  $z \rightarrow \infty$  wird gegeben durch

$$h_\ell^{(1)}(z) \sim \frac{1}{iz} e^{i(z-\ell\pi/2)} . \quad (\text{III.4.40})$$

Für reelle Argumente  $z = kr$  beschreiben die Funktionen  $h_\ell^{(1)}(z)$  daher *auslaufende* Kugelwellen; die Funktionen  $h_\ell^{(2)}(z)$  dagegen *einlaufende* Kugelwellen.<sup>11</sup> Die gesuchten Lösungen der Radialgleichung eines sphärischen Potentialtopfes verlangen jedoch rein imaginäre Argumente  $z = i\kappa r$ . Da  $h_\ell^{(1)}(i\kappa r)$  gemäß Gl. (III.4.40) asymptotisch exponentiell mit  $r$  abfällt, während  $h_\ell^{(2)}(i\kappa r)$  exponentiell anwächst, erfordert die Normierbarkeit der Radialfunktionen nun den Ausschluss von  $h_\ell^{(2)}$ : Die für die Konstruktion von Bindungszuständen brauchbaren Lösungen der Radialgleichung (III.4.34) besitzen die Form

$$R(r) = B h_\ell^{(1)}(i\kappa r) \quad \text{für } a < r , \quad (\text{III.4.41})$$

mit noch zu bestimmenden Konstanten  $B$ .

Diese beiden Teillösungen (III.4.33) und (III.4.41) sind nun wie üblich bei  $r = a$  stetig und stetig differenzierbar zu verbinden. Das liefert die Gleichungen

$$\begin{aligned} A j_\ell(ka) &= B h_\ell^{(1)}(i\kappa a) \\ k A j'_\ell(ka) &= i\kappa B h_\ell^{(1)'}(i\kappa a) , \end{aligned} \quad (\text{III.4.42})$$

---

<sup>11</sup>Die Funktionen  $h_\ell^{(1)}(kr)$  und  $h_\ell^{(2)}(kr)$  mit reellem Argument  $kr$  werden natürlich erst dann zu ein- oder auslaufenden Kugelwellen, wenn man noch den Zeitentwicklungsfaktor  $e^{-i\omega t}$  hinzunimmt. Die Flächen konstanter Phase sind dann konzentrische Sphären um  $r = 0$ , deren Radius mit der Phasengeschwindigkeit  $\pm\omega/k$  zu- bzw. abnimmt.

wobei der „Strich“ die Ableitung nach dem jeweiligen Argument andeutet; daraus folgen schließlich die diskreten Energien der Bindungszustände. (*Übungsaufgabe!*)

Für  $s$ -Zustände, also für Zustände mit der Drehimpulsquantenzahl  $\ell = 0$  existiert keine Drehimpulsbarriere, so dass sich das Problem erheblich vereinfacht. Setzt man dann wieder  $R(r) = \frac{1}{r}u(r)$ , entspricht die Randbedingung  $u(0) = 0$  einer „harten Potentialwand“ bei  $r = 0$ . Die  $s$ -Zustände des sphärischen Potentialtopfes ergeben sich daher als Lösung einer eindimensionalen Schrödinger-Gleichung mit dem Potential

$$V(r) = \begin{cases} +\infty & , \quad r < 0 \\ V_0 < 0 & , \quad 0 \leq r \leq a \\ 0 & , \quad a < r . \end{cases} \quad (\text{III.4.43})$$

Der übliche Ansatz

$$u(r) = \begin{cases} A \sin kr & , \quad 0 \leq r \leq a \\ B e^{-\kappa r} & , \quad a < r \end{cases} \quad (\text{III.4.44})$$

führt auf die transzendente Gleichung

$$\cot ka = -\frac{\kappa}{k} \quad (\text{III.4.45})$$

für die Bestimmung der Energieeigenwerte der Zustände mit  $\ell = 0$ . Diese Bedingung entspricht genau der Gleichung (II.5.7) für die Eigenwerte der *ungeraden* Bindungszustände des *symmetrischen* eindimensionalen Potentialtopfes (II.5.1). Diese Übereinstimmung ist unmittelbar einsichtig: Die Bindungszustände dieses symmetrischen Topfes besitzen abwechselnd gerade oder ungerade Parität. Während die Wellenfunktionen der Zustände gerader Parität für  $x = 0$  einen endlichen Wert annehmen und daher nach Einschränkung auf den Bereich  $x > 0$  und Identifizierung  $x \equiv r$  keine brauchbaren Lösungen für das „halbierte“ Potential (III.4.43) liefern, besitzen die Zustände ungerader Parität für  $x = 0$  einen Knoten, erfüllen also nach Einschränkung auf die positive Halbachse die von der harten Wand bei  $r = 0$  geforderte Randbedingung. Daher entsprechen die  $s$ -Zustände des dreidimensionalen sphärischen Potentialtopfes (III.4.23) genau den ungeraden Bindungszuständen des eindimensionalen Topfes (II.5.1). Während ein solcher Topf, wie in Abschnitt II.5.1 diskutiert wurde, immer mindestens einen geraden Bindungszustand trägt, taucht der erste Bindungszustand ungerader Parität an der „Kontinuums-kante“  $|E| = 0$  erst oberhalb einer Potentialstärke auf, die durch die Gleichung  $ka = \pi/2$ , also

$$\frac{m|V_0|a^2}{\hbar^2} = \frac{\pi^2}{8} \quad (\text{III.4.46})$$

gegeben wird. Daher kann auch der dreidimensionale Topf (III.4.23) nur dann einen  $s$ -Zustand binden, wenn seine Stärke diese Grenze überschreitet. Da der Grundzustand des sphärischen Potentialtopfes die Drehimpulsquantenzahl  $\ell = 0$  besitzen muss, existiert unterhalb dieser Grenze überhaupt kein Bindungszustand.

Hier zeigt sich also ein wesentlicher Unterschied zwischen ein- und dreidimensionalen Potentialtöpfen: Während ein eindimensionaler Topf *immer* mindestens einen Bindungszustand trägt, muss ein dreidimensionaler Topf eine gewisse Mindeststärke besitzen, um einen Zustand binden zu können.



## III.5 Das Wasserstoff-Atom

Das Wasserstoff-Atom, bestehend aus einem Proton mit der Masse  $m_p = 1.6726 \cdot 10^{-27}$  kg und einem Elektron mit der Masse  $m_e = 9.1096 \cdot 10^{-31}$  kg, stellt zunächst ein Zweikörper-Problem dar. In Analogie zur klassischen Mechanik lassen sich jedoch die Schwerpunkts- und die Relativbewegung separieren (*Übungsaufgabe!*), so dass man auf ein effektives Einteilchen-Problem für ein Teilchen der reduzierten Masse

$$m = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} = \frac{m_e}{1 + m_e/m_p} \quad (\text{III.5.1})$$

geführt wird, das sich im Coulomb-Potential bewegt. Da nun die Masse des Protons um den Faktor  $m_p/m_e \approx 1836.1$  größer ist als die des Elektrons, stimmt diese reduzierte Masse praktisch mit der Elektronenmasse überein,  $m \approx 0.99946 m_e$ .

### III.5.1 Das Spektrum der Bindungszustände

Es wird daher nun die quantenmechanische Bewegung eines Teilchens der Masse  $m$  und der Ladung ( $-e$ ) in dem Coulomb-Potential eines idealisiert punktförmigen, raumfesten Protons behandelt:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}, \quad (\text{III.5.2})$$

wobei  $\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12}$  As/Vm die Dielektrizitätskonstante des Vakuums bezeichnet. Der übliche Separationsansatz (III.4.15), also

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} u(r) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$$

führt damit sofort auf die radiale Schrödinger-Gleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] u(r) = E u(r). \quad (\text{III.5.3})$$

Um nun die Bindungszustände zu bestimmen, ist es wieder sinnvoll, zunächst diese Gleichung so zu skalieren, dass nur noch dimensionslose Größen auftreten. Dazu sei  $\kappa$  eine Wellenzahl, die erst später geeignet gewählt werden soll, und

$$\varrho = \kappa r \quad (\text{III.5.4})$$

die damit dimensionslos gemachte Radialkoordinate. Dann ist  $\frac{d}{dr} = \kappa \frac{d}{d\varrho}$ , so dass die radiale Schrödinger-Gleichung die Form

$$\left[ \kappa^2 \frac{d^2}{d\varrho^2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2me^2\kappa}{\hbar^2} \frac{1}{\varrho} - \frac{\kappa^2 \ell(\ell+1)}{\varrho^2} \right] u(\varrho) = -\frac{2mE}{\hbar^2} u(\varrho) \quad (\text{III.5.5})$$

oder

$$\left[ \frac{d^2}{d\varrho^2} + \frac{\eta}{\varrho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\varrho^2} \right] u(\varrho) = \frac{2m(-E)}{\hbar^2 \kappa^2} u(\varrho) \quad (\text{III.5.6})$$

erhält, wobei der hier eingeführte dimensionslose Parameter  $\eta$  durch

$$\eta = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2me^2}{\hbar^2\kappa} \quad (\text{III.5.7})$$

gegeben wird. Wählt man nun im Hinblick auf die rechte Seite von Gl. (III.5.6) die Wellenzahl  $\kappa$  derart, dass

$$\frac{2m(-E)}{\hbar^2\kappa^2} = \frac{1}{4},$$

setzt also

$$\kappa = 2 \cdot \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(-E)}, \quad (\text{III.5.8})$$

dann ist

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2me^2}{\hbar^2} \frac{\hbar}{2\sqrt{2m(-E)}} \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} \sqrt{\frac{mc^2}{2(-E)}}. \end{aligned} \quad (\text{III.5.9})$$

Die wichtige dimensionslose Kombination von Naturkonstanten

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c}, \quad (\text{III.5.10})$$

die in diesen Ausdruck eingeht, trägt den Namen *Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante*; ihr numerischer Wert ist<sup>12</sup>

$$\alpha = 7.297\,352\,5698(24) \cdot 10^{-3} \approx \frac{1}{137}. \quad (\text{III.5.11})$$

Mit dieser Festsetzung (III.5.8) reduziert sich die radiale Schrödinger-Gleichung (III.5.6) nun auf

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{\eta}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} - \frac{1}{4} \right] u(\rho) = 0. \quad (\text{III.5.12})$$

---

<sup>12</sup>Diese Konstante wurde 1916 von Arnold Sommerfeld zur Beschreibung der Aufspaltung (Feinstruktur) der Spektrallinien des Wasserstoffatoms eingeführt. Ihre besondere Bedeutung beruht darauf, dass sie *dimensionslos* und damit völlig unabhängig vom verwendeten Einheitensystem ist:

*It has been a mystery ever since it was discovered more than fifty years ago, and all good theoretical physicists put this number up on their wall and worry about it. Immediately you would like to know where this number for a coupling comes from: is it related to  $\pi$  or perhaps to the base of natural logarithms? Nobody knows. It's one of the greatest damn mysteries of physics: a magic number that comes to us with no understanding by man. You might say the "hand of God" wrote that number, and "we don't know how He pushed his pencil." We know what kind of a dance to do experimentally to measure this number very accurately, but we don't know what kind of dance to do on the computer to make this number come out, without putting it in secretly!*

Im Unterschied zu der Behandlung des harmonischen Oszillators in Abschnitt II.1.1, bei der zur Skalierung der Längenvariablen  $q$  die feste Oszillatorlänge (II.1.4) herangezogen wurde, hängt nun der Skalierungsfaktor  $\kappa$  selbst von den gesuchten (negativen) Energieeigenwerten der Bindungszustände ab. Als Konsequenz davon taucht der Eigenwert  $E$  in dieser Gleichung (III.5.12) nicht mehr unmittelbar auf, sondern geht in den *Sommerfeld-Parameter*  $\eta$  ein: Zu bestimmen sind diejenigen Werte von  $\eta$ , für die die Lösungen  $u(\varrho)$  der Gleichung (III.5.12) mit  $\varrho = \kappa r$  auf quadratintegrale Eigenzustände führen; daraus erhält man dann mit Hilfe von Gl. (III.5.9) das gesuchte Spektrum.

Ähnlich wie im Falle des harmonischen Oszillators ist es nun zweckmäßig, das asymptotische Verhalten der gesuchten Lösungen explizit abzufaktorisieren: Für  $\varrho \rightarrow \infty$  wird  $u(\varrho)$  bestimmt durch die einfache Gleichung

$$\left[ \frac{d^2}{d\varrho^2} - \frac{1}{4} \right] u(\varrho) \sim 0 ,$$

also gilt  $u(\varrho) \sim e^{\pm\varrho/2}$  für  $\varrho \rightarrow \infty$ . Im Hinblick auf die geforderte Normierbarkeit ist nur die exponentiell abfallende Lösung sinnvoll. Außerdem muss die Radialfunktion für  $\varrho \rightarrow 0$  das durch Gl. (III.4.22) beschriebene Verhalten zeigen, d.h.  $u(\varrho) \sim \varrho^{\ell+1}$  für  $\varrho \rightarrow 0$ . Diese beiden Forderungen motivieren den Ansatz

$$u(\varrho) = \varrho^{\ell+1} e^{-\varrho/2} v(\varrho) , \quad (\text{III.5.13})$$

wobei die neu eingeführte Funktion  $v(\varrho)$  für  $\varrho \rightarrow 0$  einen von Null verschiedenen Wert annehmen muss und für  $\varrho \rightarrow \infty$  nicht zu stark anwachsen darf.

Aus der Gleichung (III.5.12) erhält man eine Differentialgleichung für  $v$ : Man hat

$$\begin{aligned} \frac{du}{d\varrho} &= (\ell + 1) \varrho^\ell e^{-\varrho/2} v \\ &\quad - \frac{1}{2} \varrho^{\ell+1} e^{-\varrho/2} v \\ &\quad + \varrho^{\ell+1} e^{-\varrho/2} v' \end{aligned} \quad (\text{III.5.14})$$

und

$$\begin{aligned} \frac{d^2u}{d\varrho^2} &= \ell(\ell + 1) \varrho^{\ell-1} e^{-\varrho/2} v \\ &\quad - \frac{1}{2} (\ell + 1) \varrho^\ell e^{-\varrho/2} v \cdot 2 \\ &\quad + (\ell + 1) \varrho^\ell e^{-\varrho/2} v' \cdot 2 \\ &\quad + \frac{1}{4} \varrho^{\ell+1} e^{-\varrho/2} v \\ &\quad - \frac{1}{2} \varrho^{\ell+1} e^{-\varrho/2} v' \cdot 2 \\ &\quad + \varrho^{\ell+1} e^{-\varrho/2} v'' . \end{aligned} \quad (\text{III.5.15})$$

Einsetzen in die Differentialgleichung (III.5.12) und Ausklammern von  $\varrho^\ell e^{-\varrho/2}$  liefert nun

$$\left[ \varrho \frac{d^2}{d\varrho^2} + (2\ell + 2 - \varrho) \frac{d}{d\varrho} + \frac{\ell(\ell + 1)}{\varrho} - (\ell + 1) + \frac{1}{4}\varrho - \frac{\ell(\ell + 1)}{\varrho} + \eta - \frac{1}{4}\varrho \right] v(\varrho) = 0, \quad (\text{III.5.16})$$

wobei alle Terme in der ersten Zeile aus der zweiten Ableitung von  $u$  resultieren; Zusammenfassung ergibt

$$\left[ \varrho \frac{d^2}{d\varrho^2} + (2\ell + 2 - \varrho) \frac{d}{d\varrho} + \eta - \ell - 1 \right] v(\varrho) = 0. \quad (\text{III.5.17})$$

Es ist natürlich kein Zufall, dass sich hier genau die Terme kompensiert haben, die das Verhalten der Funktion  $u$  für  $\varrho \rightarrow 0$  und  $\varrho \rightarrow \infty$  bestimmen, denn zu diesem Zweck wurde der Ansatz (III.5.13) ja gemacht. Diese Gleichung (III.5.17) besitzt genau die Form der bekannten *konfluenten hypergeometrischen Differentialgleichung*

$$z \frac{d^2 v}{dz^2} + (b - z) \frac{dv}{dz} - av = 0, \quad (\text{III.5.18})$$

die auch als *Kummersche Gleichung* bezeichnet wird, mit den Parametern

$$\begin{aligned} b &= 2\ell + 2 \\ a &= -(\eta - \ell - 1). \end{aligned} \quad (\text{III.5.19})$$

Diese Differentialgleichung (III.5.18) zählt zu den wichtigsten der mathematischen Physik; entsprechend gut ist das Verhalten ihrer Lösungen bekannt. Sofern der Parameter  $b$  keine negative ganze Zahl und nicht Null ist, wird eine Lösung gegeben durch die *Kummersche Funktion* (*Übungsaufgabe!*)

$$v_1(z) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(a)_\nu z^\nu}{(b)_\nu \nu!} \equiv M(a; b; z) \quad (b \notin -\mathbb{N}_0), \quad (\text{III.5.20})$$

wobei das Symbol  $(a)_\nu$  durch  $(a)_\nu = a(a+1)(a+2)\dots(a+\nu-1)$  und  $(a)_0 = 1$  definiert wird; sofern auch  $|b| \notin \mathbb{N}_0$ , erhält man eine zweite, linear unabhängige Lösung aus der entsprechend gebildeten Reihe

$$v_2(z) = z^{1-b} M(1+a-b; 2-b; z). \quad (\text{III.5.21})$$

Die Kummersche Funktion (III.5.20) wird für  $z \rightarrow 0$  konstant,

$$M(a; b; z) \rightarrow 1 \quad \text{für } z \rightarrow 0. \quad (\text{III.5.22})$$

Falls  $-a = N \in \mathbb{N}_0$ , bricht die Reihe (III.5.20) ab und wird ein Polynom  $N$ -ten Grades. Andernfalls ist diese Reihe für alle  $z$  konvergent; ihr asymptotisches Verhalten für große positive Argumente wird beschrieben durch<sup>13</sup>

$$M(a; b; z) \sim \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} e^z z^{a-b} \quad \text{für } z \rightarrow +\infty. \quad (\text{III.5.23})$$

<sup>13</sup>Quelle auch dieser Weisheit: Das berühmte *Handbook of Mathematical Functions*, herausgegeben von M. Abramowitz und I.A. Stegun.

Unter Rückgriff auf diese bekannten Tatsachen lassen sich die für die Bindungszustände des Wasserstoff-Atoms benötigten Lösungen der Gleichung (III.5.17) sofort identifizieren. Das Verhalten (III.5.22) der Kummer-Funktionen für  $z \rightarrow 0$  garantiert in Verbindung mit dem Ansatz (III.5.13) das korrekte Verhalten (III.4.22) der Radialfunktionen für  $\varrho \rightarrow 0$ , also erhält man die gesuchten Funktionen  $v(\varrho)$  aus den Fundamentallösungen (III.5.20) vom Typ  $v_1$ :

$$v(\varrho) = M(-(\eta - \ell - 1), 2\ell + 2; \varrho) . \quad (\text{III.5.24})$$

Die weiteren Fundamentallösungen (III.5.21) vom Typ  $v_2$  führen dagegen auf die in Abschnitt III.4.2 ausgeschlossenen Funktionen, die sich für  $\varrho \rightarrow 0$  wie  $\varrho^{-\ell}$  verhalten.

Diese Reihe (III.5.24) *muss* abbrechen, da andernfalls das exponentielle asymptotische Anwachsen (III.5.23) den bereits in (III.5.13) abgespaltenen Faktor  $e^{-\varrho/2}$  überkompensieren und damit die geforderte Normierbarkeit unmöglich machen würde. Das Abbruchkriterium  $-a = N \in \mathbb{N}_0$  für die Kummersche Funktion (III.5.20) verlangt daher nun, dass

$$\eta - \ell - 1 \equiv N \quad (\text{III.5.25})$$

eine nichtnegative ganze Zahl ist,  $N = 0, 1, 2, \dots$ ; diese Zahl gibt die Anzahl der Knoten (Nullstellen) der Radialfunktion an und wird daher als *radiale Quantenzahl* bezeichnet. Damit sind nun auch die gesuchten Werte des Sommerfeld-Parameters (III.5.9) bekannt, die auf quadratintegrale Eigenfunktionen des Wasserstoff-Atoms führen:

$$\eta = N + \ell + 1 \equiv n ; \quad (\text{III.5.26})$$

da auch  $\ell = 0, 1, 2, \dots$  ganzzahlig ist, ist  $\eta \equiv n = 1, 2, 3, \dots$  eine positive ganze Zahl. Mit diesem Resultat kann schließlich vermöge der Definition (III.5.9) von  $\eta$  auch das gesuchte Spektrum der Bindungszustände sofort angegeben werden: Man hat

$$\eta^2 = \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \left( -\frac{m}{2E} \right) = n^2 , \quad (\text{III.5.27})$$

daher werden die Energien der Bindungszustände nicht durch zwei Quantenzahlen  $N$  und  $\ell$ , sondern lediglich durch  $n$  indiziert:

$$E_n = -\frac{m}{2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2} . \quad (\text{III.5.28})$$

Erweitert man Zähler und Nenner auf der rechten Seite um den Faktor  $c^2$ , um die Feinstrukturkonstante (III.5.10) wieder einzuführen, erhält man dieses Ergebnis in der einprägsamen Form

$$\frac{E_n}{mc^2} = -\frac{\alpha^2}{2} \cdot \frac{1}{n^2} . \quad (\text{III.5.29})$$

Die Energien der Bindungszustände des Wasserstoff-Atoms unterscheiden sich also um einen Faktor der Größenordnung  $\alpha^2 \approx 5 \cdot 10^{-5}$  von der Ruheenergie des Elektrons.<sup>14</sup> Im Hinblick auf das Coulomb-Gesetz schreibt man auch

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (\text{III.5.30})$$

wobei die Länge

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \approx 0.52918 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (\text{III.5.31})$$

den so genannten *Bohrschen Radius* bezeichnet.<sup>15</sup> Einsetzen der numerischen Werte aller Konstanten ergibt schließlich

$$E_n \approx -13.606 \text{ eV} \cdot \frac{1}{n^2}; \quad (\text{III.5.32})$$

die Ionisierungsenergie des Wasserstoff-Atoms im Grundzustand, also der Abstand der Grundzustandsenergie von der „Kontinuumschranke“, beträgt daher etwa 13.6 eV.

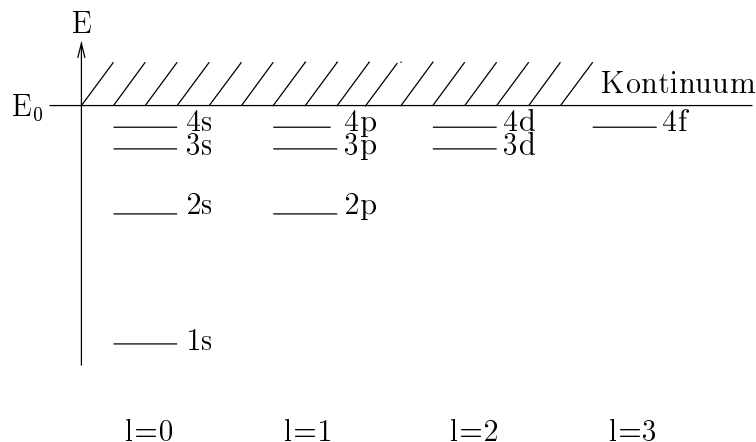


Abbildung III.2: Energieschema des Wasserstoff-Atoms: Alle Zustände mit Drehimpulsquantenzahlen  $\ell = 0, 1, \dots, n - 1$ , die zur gleichen Hauptquantenzahl  $n$  gehören, haben die gleiche Energie.

Die Indizierung der Eigenwerte weist auf eine auffallende Eigenart des Wasserstoff-Atoms hin. Bei der Bestimmung der Eigenwerte für ein anderes radialsymmetrisches Potential, etwa für den in Abschnitt III.4.3 behandelten sphärischen Potentialtopf, erhält man als

<sup>14</sup>Zur Orientierung:  $m_e c^2 = 511 \text{ keV}$ .

<sup>15</sup>Offensichtlich kann der Faktor  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}$ , der in dem Ausdruck (III.5.28) auftaucht, aus klassischer (nicht-quantenmechanischer) Sicht als „Geschwindigkeit des Elektrons auf der 1. Bohrschen Bahn“ aufgefasst werden. Damit erhält auch die Feinstrukturkonstante eine „anschauliche“ Bedeutung:  $\alpha$  ist das Verhältnis dieser Geschwindigkeit zur Lichtgeschwindigkeit.

Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung zu gegebenem Drehimpuls  $\ell$  ebenfalls Funktionen mit  $N$  Knoten, wobei aber  $N$  und  $\ell$  *nicht* durch die besondere Beziehung (III.5.26) verbunden werden. Entsprechend werden dann die Eigenwerte  $E = E_{N,\ell}$  durch die radiale Quantenzahl  $N$  und die Drehimpulsquantenzahl  $\ell$  indiziert; jeder Eigenwert ist im allgemeinen lediglich  $(2\ell+1)$ -fach entartet. Als Index der Eigenwerte der Bindungszustände des Wasserstoff-Atoms taucht dagegen nur die Kombination  $n = N + \ell + 1$  auf, die als *Hauptquantenzahl* bezeichnet wird. Da nun  $N \geq 0$ , kann die Drehimpulsquantenzahl  $\ell$  bei gegebener Hauptquantenzahl  $n$  nur einen der Werte  $0, 1, \dots, n-1$  annehmen, wird also durch  $n-1$  nach oben beschränkt. Das Schema der Energien der Bindungszustände des Wasserstoff-Atoms, aufgeschlüsselt nach Drehimpulsquantenzahlen, ist in Abbildung III.2 dargestellt.

Da alle Zustände  $\ell = 0, \dots, \ell = n-1$  mit gleicher Hauptquantenzahl  $n$  die gleiche Energie besitzen und ein Zustand mit der Drehimpulsquantenzahl  $\ell$  ohnehin bereits  $(2\ell+1)$ -fach entartet ist, beträgt der Entartungsgrad eines Bindungszustandes des Wasserstoff-Atoms mit der Hauptquantenzahl  $n$  sogar

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2. \quad (\text{III.5.33})$$

Der Grund für diese hohe, über die normale Drehimpulsentartung weit hinausgehende Entartung liegt in einer „versteckten“ Symmetrie des Wasserstoff-Atoms, die im späteren Abschnitt III.6 noch aus algebraischer Sicht untersucht werden soll.

### III.5.2 Die radialen Wellenfunktionen

Die spezielle Form der konfluenten hypergeometrischen Differentialgleichung (III.5.18), die bei der Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoff-Atom auftritt, also

$$\rho v''(\rho) + (2\ell + 2 - \rho)v'(\rho) + Nv(\rho) = 0, \quad (\text{III.5.34})$$

führt auf wichtige Klassen orthogonaler Polynome: Diejenigen Lösungen der Kummer-schen Gleichung (III.5.18) mit den Parametern  $b = 1$  und  $a = -r$ , also der Gleichung<sup>16</sup>

$$zv''(z) + (1-z)v'(z) + rv(z) = 0, \quad (\text{III.5.35})$$

die für  $z \rightarrow 0$  regulär bleiben, reduzieren sich gemäß Gl. (III.5.22) für ganzzahliges  $r \in \mathbb{N}_0$  auf die Polynome

$$v(z) = M(-r; 1; z) = \sum_{\nu=0}^r \frac{(-r)_{\nu}}{(1)_{\nu}} \frac{z^{\nu}}{\nu!}; \quad (\text{III.5.36})$$

mit  $(1)_{\nu} = \nu!$  und  $(-r)_{\nu} = (-1)^{\nu} r(r-1)\dots(r-\nu+1)$  also auf

$$v(z) = \sum_{\nu=0}^r \frac{(-1)^{\nu} r!}{(r-\nu)! (\nu!)^2} \frac{z^{\nu}}{\nu!} = \sum_{\nu=0}^r \binom{r}{\nu} \frac{(-z)^{\nu}}{\nu!}. \quad (\text{III.5.37})$$

<sup>16</sup>Diese Gleichung wird auch als *Laguerresche Differentialgleichung* bezeichnet.

Diese Polynome heißen *Laguerresche Polynome*  $L_r(z)$ :

$$M(-r; 1; z) \equiv L_r(z) \quad (r \in \mathbb{N}_0). \quad (\text{III.5.38})$$

Aus diesen Laguerreschen Polynomen erhält man die „assozierten“ oder *zugeordneten Laguerreschen Polynome*  $L_r^s(z)$  durch  $s$ -fache Differentiation:<sup>17</sup>

$$\begin{aligned} L_r^s(z) &= (-1)^s \left( \frac{d}{dz} \right)^s L_r(z) \\ &= (-1)^s \sum_{\nu=s}^r \frac{(-1)^\nu r!}{(r-\nu)!} \frac{z^{\nu-s}}{\nu! (\nu-s)!} \\ &= \sum_{\nu=0}^{r-s} \frac{(-1)^\nu r!}{(r-s-\nu)! (\nu+s)!} \frac{z^\nu}{\nu!} \\ &= \sum_{\nu=0}^{r-s} \binom{r}{r-s-\nu} \frac{(-z)^\nu}{\nu!}. \end{aligned} \quad (\text{III.5.39})$$

Damit ist  $L_r^s(z)$  ein Polynom vom Grade  $r-s$ . Aus der Laguerreschen Differentialgleichung (III.5.35), also aus

$$zv'' + (1-z)v' + rv = 0$$

erhält man nun durch Differentiation

$$v'' + zv''' - v' + (1-z)v'' + rv' = 0$$

oder kurz

$$zv''' + (2-z)v'' + (r-1)v' = 0. \quad (\text{III.5.40})$$

Durch Iteration sieht man sofort, dass daher  $L_r^s(z) = (-1)^s \left( \frac{d}{dz} \right)^s L_r(z)$  der Gleichung

$$zv'' + (s+1-z)v' + (r-s)v = 0 \quad (\text{III.5.41})$$

gehört. Mit den Ersetzungen

$$\begin{aligned} s &= 2\ell + 1 \\ r &= N + 2\ell + 1 = n + \ell \end{aligned} \quad (\text{III.5.42})$$

ist das genau die Ausgangsgleichung (III.5.34) für die Radialfunktionen des Wasserstoff-Atoms. Folglich stimmen diese Radialfunktionen bis auf den Normierungsfaktor überein mit den zugeordneten Laguerre-Polynomen

$$L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\varrho) = \sum_{\nu=0}^{n-\ell-1} \frac{(-1)^\nu (n+\ell)!}{(n-\ell-1-\nu)! (2\ell+1+\nu)! \nu!} \varrho^\nu. \quad (\text{III.5.43})$$

---

<sup>17</sup>Vorsicht: Im *Handbook of Mathematical Functions* werden dieselben Polynome mit dem Symbol  $L_{r-s}^{(s)}$  bezeichnet!



Diese Polynome besitzen den Grad  $n + \ell - (2\ell + 1) = N$ , wie bereits bekannt, und haben  $N$  positive Nullstellen (Knoten). Ihr Argument  $\varrho$  wird gemäß der im vorherigen Abschnitt III.5.1 vorgenommenen Skalierung gegeben durch

$$\begin{aligned}\varrho = \kappa r &= \frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(-E)} r \\ &= \frac{2}{\hbar} \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \frac{1}{n} r \\ &= \frac{2r}{na},\end{aligned}\tag{III.5.44}$$

wobei  $a$  wieder den Bohrschen Radius (III.5.31) bezeichnet. Die vollständigen Radialfunktionen des Wasserstoff-Atoms,  $R_{n,\ell}(r) = \frac{1}{r}u(r)$ , erhalten daher schließlich die Form

$$R_{n,\ell}(r) = N_{n,\ell} \left(\frac{2r}{na}\right)^\ell e^{-\frac{r}{na}} L_{n+\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na}\right).\tag{III.5.45}$$

Ihre Normierungskonstanten lassen sich mit Hilfe der Rodrigues-Darstellung

$$L_r^s(z) = \frac{1}{(r-s)!} z^{-s} e^z \left(\frac{d}{dz}\right)^{r-s} (z^r e^{-z})\tag{III.5.46}$$

berechnen (*Übungsaufgabe!*); es ergibt sich

$$N_{n,\ell} = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}}.\tag{III.5.47}$$

### III.6 Der Runge-Lenz-Vektor in der Quantenmechanik

Die Lösungen des klassischen Kepler-Problems, also die Trajektorien eines Teilchens in einem Potential  $V(r) = -\gamma r^{-1}$ , besitzen eine Besonderheit: Alle Bahnen, die eine „gebundene Bewegung“ mit negativer Energie beschreiben, sind in sich geschlossen.<sup>18</sup> Die Kepler-Ellipsen präzedieren nicht; es existiert also neben der Energie und dem Drehimpuls noch eine weitere Konstante der Bewegung. Diese weitere Erhaltungsgröße ist der Runge-Lenz-Vektor

$$\vec{A} = \frac{1}{m} \vec{p} \times \vec{L} - \frac{\gamma}{r} \vec{r},\tag{III.6.1}$$

der die Dimension „Energie  $\times$  Länge“ trägt. Wenn sich das Teilchen in dem Punkt befindet, der am weitesten vom Kraftzentrum entfernt ist, zeigt  $\vec{p} \times \vec{L}$  und damit auch  $\vec{A}$  in die Richtung von  $\vec{r}$ ; da aber  $\vec{A}$  eine Erhaltungsgröße ist, zeigt  $\vec{A}$  immer in Richtung der großen Halbachse der Kepler-Ellipse.

<sup>18</sup>Neben dem  $\frac{1}{r}$ -Potential gibt es nur noch ein weiteres Potential, das ebenfalls diese ungewöhnliche Eigenschaft besitzt, nämlich das des isotropen harmonischen Oszillators.

Bei der Übertragung dieser klassischen Erhaltungsgröße auf das quantenmechanische Coulomb-Problem (mit  $\gamma = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$  für das Wasserstoff-Atom) ist zu beachten, dass der Operator  $\vec{p} \times \vec{L}$  nicht hermitesch ist: Man hat

$$\begin{aligned} (\vec{p} \times \vec{L})_j^\dagger &= (\varepsilon_{jkl} p_k L_l)^\dagger \\ &= \varepsilon_{jkl} L_l^\dagger p_k^\dagger \\ &= -\varepsilon_{jlk} L_l p_k \\ &= -(\vec{L} \times \vec{p})_j . \end{aligned} \quad (\text{III.6.2})$$

In Analogie zu der Konstruktion (III.4.12) des Operators des Radialimpulses erhält man daher den quantenmechanischen Runge-Lenz-Operator durch die symmetrische Kombination

$$\vec{A} = \frac{1}{2m} (\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p}) - \frac{\gamma}{r} \vec{r} . \quad (\text{III.6.3})$$

Dieser Operator besitzt die folgenden Eigenschaften, die zwar elementar, aber ein wenig mühsam nachzuweisen sind (*Übungsaufgabe!*):

- (i) Die Komponenten des Runge-Lenz-Vektors  $\vec{A}$  kommutieren mit dem Hamilton-Operator  $H = p^2/2m - \gamma/r$ , also

$$[\vec{A}, H] = \vec{0} . \quad (\text{III.6.4})$$

Daher ist  $\vec{A}$  (neben dem Drehimpuls  $\vec{L}$ ) eine weitere Erhaltungsgröße für das Wasserstoff-Atom.

- (ii) In Analogie zur klassischen Mechanik gilt

$$\vec{A} \cdot \vec{L} = \vec{L} \cdot \vec{A} = 0 . \quad (\text{III.6.5})$$

- (iii) Das Quadrat des Runge-Lenz-Vektors lässt sich durch die Erhaltungsgrößen  $H$  und  $L^2$  ausdrücken:

$$A^2 = \gamma^2 + \frac{2}{m} H(L^2 + \hbar^2) . \quad (\text{III.6.6})$$

- (iv) Da  $\vec{A}$  ein Vektor ist, gelten in Analogie zu Gl. (III.1.4) die üblichen Regeln für die Vertauschung seiner Komponenten mit den Komponenten des Drehimpulsoperators:

$$[L_j, A_k] = i\hbar \varepsilon_{jkl} A_l . \quad (\text{III.6.7})$$

(v) Die Vertauschungsrelationen der Komponenten von  $\vec{A}$  untereinander lauten

$$[A_j, A_k] = i\hbar\varepsilon_{jkl} \left( -\frac{2}{m}H \right) L_\ell. \quad (\text{III.6.8})$$

Diese Vertauschungsregeln (III.6.8) erinnern an diejenigen des Drehimpulsoperators, sind aber nicht „geschlossen“, d.h. der Kommutator zweier Komponenten von  $\vec{A}$  führt aus der Menge  $\{A_1, A_2, A_3\}$  heraus. Um nun eine Menge von Operatoren zu erhalten, die in diesem Sinne unter der Kommutatorbildung geschlossen ist, definiert man zunächst den Operator

$$\vec{K} = \sqrt{\frac{-m}{2H}} \vec{A}, \quad (\text{III.6.9})$$

der nur auf dem Teilraum der Bindungszustände von  $H$  wirken soll, also auf dem Raum, der von den Zuständen negativer Energie aufgespannt wird; dieser Operator trägt ebenfalls die Dimension eines Drehimpulses. Man beachte, dass er wegen der Eigenschaft (III.6.4) hermitesch ist: Da  $[\vec{A}, H] = \vec{0}$ , ist es unerheblich, ob der Operator  $\sqrt{-H}$  links oder rechts von den Komponenten von  $\vec{A}$  auftaucht. Man hat damit eine unter Kommutatorbildung geschlossene Menge von 6 Operatoren:

$$\begin{aligned} [K_j, K_k] &= i\hbar\varepsilon_{jkl} L_\ell && \text{(wegen Gl. (III.6.8))} \\ [L_j, K_k] &= i\hbar\varepsilon_{jkl} K_\ell && \text{(wegen Gl. (III.6.7))} \\ [L_j, L_k] &= i\hbar\varepsilon_{jkl} L_\ell. \end{aligned} \quad (\text{III.6.10})$$

Definiert man nun die Linearkombinationen

$$\begin{aligned} \vec{M} &= \frac{1}{2} (\vec{L} + \vec{K}) \\ \vec{N} &= \frac{1}{2} (\vec{L} - \vec{K}), \end{aligned} \quad (\text{III.6.11})$$

so findet man dafür die Vertauschungsregeln<sup>19</sup>

$$\begin{aligned} [M_j, M_k] &= \frac{1}{4} [L_j + K_j, L_k + K_k] \\ &= \frac{1}{4} i\hbar\varepsilon_{jkl} (L_\ell + K_\ell + K_\ell + L_\ell) \\ &= i\hbar\varepsilon_{jkl} M_\ell, \end{aligned} \quad (\text{III.6.12})$$

$$\begin{aligned} [N_j, N_k] &= \frac{1}{4} [L_j - K_j, L_k - K_k] \\ &= \frac{1}{4} i\hbar\varepsilon_{jkl} (L_\ell - K_\ell - K_\ell + L_\ell) \\ &= i\hbar\varepsilon_{jkl} N_\ell, \end{aligned} \quad (\text{III.6.13})$$

<sup>19</sup>Man beachte:  $[K_j, L_k] = -[L_k, K_j] = -i\hbar\varepsilon_{kjl} K_\ell = +i\hbar\varepsilon_{jkl} K_\ell$ .

$$\begin{aligned}
 [M_j, N_k] &= \frac{1}{4} [L_j + K_j, L_k - K_k] \\
 &= \frac{1}{4} i\hbar \varepsilon_{jkl} (L_\ell - K_\ell + K_\ell - L_\ell) \\
 &= 0.
 \end{aligned} \tag{III.6.14}$$

Die Komponenten der Vektoroperatoren  $\vec{M}$  und  $\vec{N}$  erfüllen also die charakteristischen Drehimpuls-Vertauschungsrelationen (III.2.1), so dass  $\vec{M}$  und  $\vec{N}$  tatsächlich Drehimpulsoperatoren *sind*, deren Komponenten nach Gl. (III.6.14) sogar miteinander vertauschen. Die Operatoridentität (III.6.6) liefert nun

$$\begin{aligned}
 K^2 &= \left(-\frac{m}{2H}\right) A^2 \\
 &= -\frac{m}{2H} \gamma^2 - (L^2 + \hbar^2),
 \end{aligned}$$

also auch

$$H = -\frac{m}{2} \frac{\gamma^2}{L^2 + K^2 + \hbar^2}. \tag{III.6.15}$$

Da weiterhin

$$\begin{aligned}
 M^2 &= \frac{1}{4} (L^2 + K^2 + \vec{K} \cdot \vec{L} + \vec{L} \cdot \vec{K}), \\
 N^2 &= \frac{1}{4} (L^2 + K^2 - \vec{K} \cdot \vec{L} - \vec{L} \cdot \vec{K}),
 \end{aligned} \tag{III.6.16}$$

hat man  $L^2 + K^2 = 2(M^2 + N^2)$  und daher schließlich

$$H = -\frac{m}{2} \frac{\gamma^2}{2M^2 + 2N^2 + \hbar^2}, \tag{III.6.17}$$

so dass das Spektrum der Bindungszustände von  $H$  auf das Spektrum von  $M^2$  und  $N^2$  zurückgeführt werden kann.

Da die Komponenten der Drehimpulse  $\vec{M}$  und  $\vec{N}$  miteinander kommutieren, existieren gemeinsame Eigenzustände der vier Operatoren  $M^2$ ,  $M_z$ ,  $N^2$  und  $N_z$ . Diese Eigenzustände sollen hier entsprechend ihren Quantenzahlen mit dem Symbol  $|\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle$  bezeichnet werden. Man hat also unter Ausnutzung der allgemeinen Beziehungen (III.2.29) und (III.2.30) nun

$$\begin{aligned}
 M^2 |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle &= \hbar^2 \mathcal{M}(\mathcal{M} + 1) |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle \\
 N^2 |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle &= \hbar^2 \mathcal{N}(\mathcal{N} + 1) |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle \\
 M_z |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle &= \hbar \mu |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle \\
 N_z |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle &= \hbar \nu |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle.
 \end{aligned} \tag{III.6.18}$$

Da nun  $\vec{M}$  und  $\vec{N}$  zwar Drehimpulse im algebraischen Sinn, aber keine *Bahndrehimpulse* sind, können die Drehimpulsquantenzahlen  $\mathcal{M}$  und  $\mathcal{N}$  ganz- oder halbzahlig sein; die zugehörigen „magnetischen Quantenzahlen“ durchlaufen die üblichen Werte:

$$\begin{aligned}
 \mu &= -\mathcal{M}, -\mathcal{M} + 1, \dots, \mathcal{M} \\
 \nu &= -\mathcal{N}, -\mathcal{N} + 1, \dots, \mathcal{N}.
 \end{aligned} \tag{III.6.19}$$

Schließlich wird noch die Identität (III.6.5) ausgenutzt. Aus ihr erhält man zunächst  $\vec{K} \cdot \vec{L} = \vec{L} \cdot \vec{K} = 0$  und daher nach Gl. (III.6.16) auch

$$M^2 = N^2. \quad (\text{III.6.20})$$

Von allen Zuständen  $|\mathcal{M}, \mu, \mathcal{N}, \nu\rangle$  sind daher nur diejenigen mit  $\mathcal{M} = \mathcal{N}$  für das Wasserstoff-Atom relevant, so dass dessen Bindungszustände nun erneut durch drei Quantenzahlen charakterisiert werden:  $(\mathcal{M}, \mu, \nu)$  anstelle von  $(n, \ell, m)$ . Damit kann jetzt das Spektrum der Bindungszustände ohne weitere Rechnung angegeben werden: Die Gleichungen (III.6.17) und (III.6.20) ergeben zusammen

$$\begin{aligned} H |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{M}, \nu\rangle &= -\frac{m}{2\hbar^2} \frac{\gamma^2}{4\mathcal{M}(\mathcal{M}+1)+1} |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{M}, \nu\rangle \\ &= -\frac{m\gamma^2}{2\hbar^2} \frac{1}{(2\mathcal{M}+1)^2} |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{M}, \nu\rangle \\ &= -\frac{m}{2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \frac{1}{(2\mathcal{M}+1)^2} |\mathcal{M}, \mu, \mathcal{M}, \nu\rangle \end{aligned} \quad (\text{III.6.21})$$

mit  $\gamma = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ . Man erhält somit auf diese rein algebraische Weise das bekannte Spektrum (III.5.28) des Wasserstoff-Atoms, wobei  $2\mathcal{M}+1 \equiv n$  die Rolle der Hauptquantenzahl übernimmt. Auch der ungewöhnliche Entartungsgrad der Bindungszustände wird dadurch sofort verständlich: Zu gegebenem Wert von  $\mathcal{M} = \mathcal{N}$  gibt es  $2\mathcal{M}+1$  verschiedene Werte von  $\mu$  und ebenso  $2\mathcal{M}+1$  verschiedene Werte von  $\nu$ , und daher insgesamt  $(2\mathcal{M}+1)^2 = n^2$  Zustände gleicher Energie, in Übereinstimmung mit der früheren Zählung (III.5.33). Die durch die zusätzliche Erhaltungsgröße  $\vec{A}$  ausgedrückte und durch die beiden kommutierenden Drehimpulse  $\vec{M}$  und  $\vec{N}$  formal präzisierte „höhere“ Symmetrie des Wasserstoff-Atoms, die über die Rotationsinvarianz anderer Hamiltonoperatoren mit radialsymmetrischem Potential hinausgeht, erklärt somit den ungewöhnlich hohen Entartungsgrad seiner Bindungszustände.<sup>20</sup>

Die für diese Erklärung konstruierten gemeinsamen Eigenzustände  $|\mathcal{M}, \mu, \mathcal{M}, \nu\rangle$  stimmen allerdings nicht mit den in Abschnitt (III.5.2) konstruierten Zuständen  $|n, \ell, m\rangle$  überein: Zwar ist  $|\mathcal{M}, \mu, \mathcal{M}, \nu\rangle$  ein Eigenzustand von  $L_z = M_z + N_z$ , so dass dessen Eigenwerte  $\hbar(\mu + \nu)$  auch bei halbzahligen  $\mu, \nu$  eine ganzzahlige magnetische Quantenzahl  $m = \mu + \nu$  ergeben. Dagegen ist  $|\mathcal{M}, \mu, \mathcal{M}, \nu\rangle$  kein Eigenzustand von  $\vec{L}^2 = (\vec{M} + \vec{N})^2$ , sondern eine Linearkombination der Eigenzustände  $|n, \ell, m\rangle$  mit festen Werten von  $n$  und  $m$ , aber verschiedenen Werten von  $\ell$ .

<sup>20</sup>Genauer: Die Kommutatorrelationen (III.6.12), (III.6.13), (III.6.14) bilden die Strukturrelationen der Lie-Algebra von  $SO(4)$ . Da  $H$  mit den Komponenten von  $\vec{M}$  und  $\vec{N}$  vertauscht, ist der Hamiltonoperator des Wasserstoff-Atoms sogar  $SO(4)$ -invariant, wogegen ein Hamiltonoperator mit einem „normalen“ radialsymmetrischen Potential nur  $SO(3)$ -invariant ist.

## IV Näherungsverfahren und Anwendungen

### IV.1 Zustandsvektoren und „bra-ket“-Schreibweise

Schon in Abschnitt I.3 wurde erkannt, dass man von der Wellenfunktion  $\psi(\vec{r}, t)$  eines Teilchens *in Ortsdarstellung* durch die Fourier-Transformation

$$\widehat{\psi}(\vec{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{d/2}} \int d^d r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \psi(\vec{r}, t) \quad (\text{IV.1.1})$$

zu der Wellenfunktion  $\widehat{\psi}(\vec{k}, t)$  *in Impulsdarstellung* übergehen kann. Dabei sollten  $\psi(\vec{r}, t)$  und  $\widehat{\psi}(\vec{k}, t)$  nicht als zwei verschiedene Funktionen angesehen werden, sondern vielmehr als zwei verschiedene Darstellungen des betrachteten physikalischen Zustandes: Ebenso wie ein Vektor  $\vec{v}$  in verschiedenen Basen  $\{\vec{e}_i\}$  verschiedene Darstellungen mit verschiedenen Komponenten  $\vec{e}_i \cdot \vec{v}$  besitzt, sind auch  $\psi(\vec{r}, t)$  und  $\widehat{\psi}(\vec{k}, t)$  Darstellungen *desselben* „Zustandsvektors“ in zwei verschiedenen Basen, nämlich in der Orts- oder der Impulsbasis. Häufig werden auch weitere Basen herangezogen, z.B. eine „Energiebasis“, die aus den Eigenfunktionen eines gegebenen Hamilton-Operators besteht. Für viele Überlegungen ist jedoch die konkrete Wahl des Basissystems unerheblich, weil man in erster Linie an dem „Ding an sich“ interessiert ist, eben an dem Zustandsvektor.

Es ist daher sinnvoll, den Zustand eines Systems zunächst nur durch einen abstrakten Zustandsvektor  $|\psi\rangle$  zu repräsentieren, *ohne* die Darstellung zu spezifizieren. Aufgrund der Forderung nach der Gültigkeit des Superpositionsprinzips müssen diese Zustände einen Vektorraum bilden, den Zustandsraum  $\mathcal{H}$ . Um die Postulate der Quantentheorie abzubilden, muss dieser Zustandsraum mit einem Skalarprodukt  $\langle \cdot | \cdot \rangle$  ausgestattet sein: Die Wahrscheinlichkeit  $p_\chi(|\psi\rangle)$  dafür, ein System, das sich in einem Zustand  $|\psi\rangle$  befindet, bei einer Messung in einem anderen Zustand  $|\chi\rangle$  zu finden, wird gegeben durch

$$p_\chi(|\psi\rangle) = |\langle \chi | \psi \rangle|^2, \quad (\text{IV.1.2})$$

also durch das Betragsquadrat der Projektion von  $|\psi\rangle$  auf  $|\chi\rangle$ , wobei vorausgesetzt wird, dass beide Zustände normiert sind. Nun wird durch die Rechenvorschrift

$$\begin{aligned} L_\chi &: \mathcal{H} \longrightarrow \mathbb{C} \\ |\psi\rangle &\mapsto \langle \chi | \psi \rangle, \end{aligned} \quad (\text{IV.1.3})$$

also durch die Bildung des Skalarproduktes beliebiger Zustandsvektoren  $|\psi\rangle$  mit dem links stehenden, festgehaltenen  $|\chi\rangle$  ein *lineares Funktional*  $L_\chi$  auf dem Zustandsraum  $\mathcal{H}$  definiert, das ist eine lineare Abbildung von  $\mathcal{H}$  nach  $\mathbb{C}$ . Das „links stehende“  $|\chi\rangle$ , also das „ $\langle \chi |$ “, ist dann nicht mehr als ein Element von  $\mathcal{H}$  aufzufassen, sondern als ein Element des zu  $\mathcal{H}$  dualen Raums  $\mathcal{H}^*$ , der aus allen auf  $\mathcal{H}$  wirkenden linearen Funktionalen besteht. Ist  $\mathcal{H}$  sogar — wie in der Quantentheorie verlangt wird — ein Hilbertraum und somit bezüglich der vom Skalarprodukt induzierten Norm vollständig, so stellt die Funktionalanalysis den Rieszschen Darstellungssatz zur Verfügung: Demnach ist  $\mathcal{H}^*$  normisomorph zu  $\mathcal{H}$ , so dass jedes Element aus  $\mathcal{H}^*$  durch genau ein Element aus  $\mathcal{H}$  dargestellt werden kann. Es ist dann nicht mehr nötig, zwischen  $\mathcal{H}$  und  $\mathcal{H}^*$  zu unterscheiden: Jedem Zustandsvektor  $|\psi\rangle$  entspricht ein Funktional  $\langle \psi |$ , und umgekehrt.

Die von Dirac eingeführte *bra-ket-Notation* drückt diese Zusammenhänge symbolisch aus und befreit sie dadurch von unnötigem mathematischen Ballast:

- Einem Zustandsvektor entspricht ein „ket“  $|\psi\rangle$  ;
- einem Funktional auf dem Zustandsraum entspricht ein „bra“  $\langle\chi|$  ;
- die Anwendung des bra (des Funktionals) auf das ket (den Zustandsvektor) ergibt die „bracket“ (das Skalarprodukt)  $\langle\chi|\psi\rangle$ .

Diese Dirac-Notation ist intuitiv einfach zu handhaben und sehr suggestiv. Ist etwa  $|\chi\rangle$  ein normierter Vektor, so ist  $P_\chi = |\chi\rangle\langle\chi|$  ein *Projektor*, d.h. ein Projektionsoperator auf den von  $|\chi\rangle$  aufgespannten eindimensionalen Unterraum von  $\mathcal{H}$ , denn es gilt die für solche Projektoren charakteristische Identität

$$P_\chi^2 = |\chi\rangle\langle\chi|\chi\rangle\langle\chi| = |\chi\rangle\langle\chi| = P_\chi . \quad (\text{IV.1.4})$$

Ist weiterhin  $\{|\chi_n\rangle, n \in \mathbb{N}\}$  ein vollständiges Orthonormalsystem, zum Beispiel das System der normierten Energie-Eigenfunktionen eines Hamilton-Operators  $H$ , so erhält die aus Abschnitt I.6.1 bekannte Vollständigkeitsrelation die abstrakte Form

$$\sum_n |\chi_n\rangle\langle\chi_n| = 1 , \quad (\text{IV.1.5})$$

die sehr anschaulich macht, was „Vollständigkeit“ bedeutet: Das System ist vollständig, wenn die Summe der Projektoren auf alle Eigenräume den „Eins-Operator“ ergibt, so dass jeder Zustand vollständig durch die Summe seiner Projektionen auf die Eigenräume beschrieben wird.

Die Wirkung anderer Operatoren lässt sich nun mit Hilfe von Projektoren in sehr übersichtlicher Weise beschreiben. Ist  $H$  ein Hamilton-Operator mit den Eigenzuständen  $|\chi_n\rangle$  und den Eigenwerten  $E_n$ , gilt also  $H|\chi_n\rangle = E_n|\chi_n\rangle$ , so besteht die Wirkung von  $H$  auf einen beliebigen Zustandsvektor  $|\psi\rangle$  darin, dass der in den von  $|\chi_n\rangle$  aufgespannten Eigenraum projizierte Anteil von  $|\psi\rangle$  mit  $E_n$  multipliziert wird. Der Operator  $H$  besitzt daher die *Spektraldarstellung*

$$H = \sum_n E_n |\chi_n\rangle\langle\chi_n| , \quad (\text{IV.1.6})$$

wie sofort durch seine Anwendung auf die Basisvektoren  $|\chi_m\rangle$  sichtbar wird:

$$H|\chi_m\rangle = \sum_n E_n |\chi_n\rangle\langle\chi_n|\chi_m\rangle = \sum_n E_n |\chi_n\rangle \delta_{nm} = E_m|\chi_m\rangle \quad \text{für alle } m . \quad (\text{IV.1.7})$$

Nicht nur der Bequemlichkeit, sondern vor allem auch der Übersicht halber indiziert man bras und kets häufig nur durch ihre Quantenzahlen und schreibt dann  $|n\rangle$  anstelle von  $|\chi_n\rangle$ . In diesem Sinne wurden bereits in Abschnitt III.2 die gemeinsamen Eigenzustände der Drehimpulsoperatoren  $\vec{L}^2$  und  $L_z$  als  $|\ell, m\rangle$  bezeichnet, ebenso bietet sich die Bezeichnung  $|n, \ell, m\rangle$  an für einen Eigenzustand des Wasserstoff-Atoms mit Hauptquantenzahl  $n$ ,

Drehimpulsquantenzahl  $\ell$  und magnetischer Quantenzahl  $m$ . Die Vollständigkeitsrelation (IV.1.5) erhält dann die Gestalt

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1. \quad (\text{IV.1.8})$$

Der bra-ket-Formalismus führt auch sofort auf die *Matrizenmechanik*, also auf die Matrixformulierung der Quantenmechanik: Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \partial_t |\psi_t\rangle = H |\psi_t\rangle \quad (\text{IV.1.9})$$

wird nach „Multiplikation“ von links mit  $\langle n|$  zu

$$i\hbar \langle n | \partial_t \psi_t \rangle = \langle n | H | \psi_t \rangle = \sum_m \langle n | H | m \rangle \langle m | \psi_t \rangle, \quad (\text{IV.1.10})$$

wobei im letzten Schritt auf der rechten Seite noch eine „Eins eingeschoben“, d.h. die Vollständigkeitsrelation (IV.1.8) ausgenutzt wurde. In dieser Gleichung wird der Operator  $H$  nun dargestellt als eine Matrix mit den Elementen  $\langle n | H | m \rangle = H_{nm}$ , der Zustand dagegen durch den Vektor seiner Entwicklungskoeffizienten  $\langle n | \psi_t \rangle = a_n(t)$ ; Matrixelemente und Koeffizienten hängen natürlich von der gewählten Basis ab. Die Anwendung des Operators auf den Zustand wird dann durch die übliche Multiplikation seiner Matrix mit dem Koeffizientenvektor beschrieben:

$$i\hbar \dot{a}_n(t) = \sum_m H_{nm} a_m(t). \quad (\text{IV.1.11})$$

Diese Matrixform der Schrödinger-Gleichung ist insbesondere für praktische numerische Rechnungen wichtig.

Der Dirac-Formalismus wird besonders leistungsfähig, wenn er auch auf „uneigentliche“ Eigenvektoren ausgedehnt wird, also auf Vektoren, die nicht im physikalischen Zustandsraum liegen. So sei  $|\vec{r}\rangle$  ein Eigenzustand des Ortsoperators  $\hat{r}$ ; es gelte also die Eigenwertgleichung  $\hat{r}|\vec{r}\rangle = \vec{r}|\vec{r}\rangle$ . Dann liefert das Skalarprodukt

$$\langle \vec{r} | \psi \rangle = \psi(\vec{r}) \quad (\text{IV.1.12})$$

nichts anderes als die übliche Ortsdarstellung  $\psi(\vec{r})$  des Zustandes  $|\psi\rangle$ , also seine Wellenfunktion im Ortsraum, denn im Sinne der vorherigen Gl. (IV.1.2) ist nun

$$p_{\vec{r}}(|\psi\rangle) = |\langle \vec{r} | \psi \rangle|^2 \quad (\text{IV.1.13})$$

die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, das System bei einer Ortsmessung am Ort  $\vec{r}$  zu finden. Ebenso ist

$$\langle \vec{k} | \psi \rangle = \hat{\psi}(\vec{k}) \quad (\text{IV.1.14})$$

die Wellenfunktion des gleichen Zustandes  $|\psi\rangle$  im Impulsraum, und

$$\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{d/2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{IV.1.15})$$



bezeichnet eine (uneigentliche) Impulseigenfunktion zum Impulseigenwert  $\hbar\vec{k}$  in Ortsdarstellung, also eine ebene Welle. Die Normierung wurde hier so gewählt, dass

$$\langle \vec{k}' | \vec{k} \rangle = \int d^d r \langle \vec{k}' | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d r e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} = \delta(\vec{k}-\vec{k}') : \quad (\text{IV.1.16})$$

Uneigentliche Eigenfunktionen werden „auf  $\delta$ -Funktionen normiert“. Man beachte, dass hier die Vollständigkeitsrelation in der Form

$$1 = \int d^d r |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \quad (\text{IV.1.17})$$

verwendet wurde. Außerdem ist

$$\langle \vec{r}' | \vec{r} \rangle = \int d^d k \langle \vec{r}' | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \vec{r} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d k e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}'-\vec{r})} = \delta(\vec{r}'-\vec{r}) \quad (\text{IV.1.18})$$

die „Ortseigenfunktion in Ortsdarstellung“. Mit diesen Werkzeugen kann nun die Fourier-Transformation auch formal als ein einfacher Basiswechsel erkannt werden: Die Transformationsgleichung (IV.1.1) lautet in der Dirac-Notation nämlich

$$\langle \vec{k} | \psi \rangle = \int d^d r \langle \vec{k} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi \rangle , \quad (\text{IV.1.19})$$

drückt also lediglich das Einschieben einer Eins gemäß Gl. (IV.1.17) aus. Auch der Zusammenhang der abstrakten Vollständigkeitsrelation (IV.1.5) mit der aus Abschnitt I.6.1 bekannten Form (I.6.18) wird nun vollends deutlich: Bildet man die Matrixelemente der Operatorgleichung (IV.1.5) in der Ortsbasis, erhält man

$$\sum_n \langle \vec{r} | \chi_n \rangle \langle \chi_n | \vec{r}' \rangle = \langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle , \quad (\text{IV.1.20})$$

das ist nichts anderes als die bekannte Gleichung

$$\sum_n \chi_n(\vec{r}) \chi_n^*(\vec{r}') = \delta(\vec{r}-\vec{r}') . \quad (\text{IV.1.21})$$

In den folgenden Abschnitten wird diese Dirac-Notation ständig verwendet werden.

## IV.2 Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie

Häufig müssen Energieeigenwerte und -funktionen für einen Hamilton-Operator  $H$  bestimmt werden, der zwar nicht selbst exakt diagonalisierbar ist, der sich aber nur wenig von einem anderen, analytisch exakt diagonalisierbaren Operator unterscheidet. Um solche Fälle allgemein beschreiben zu können, sei nun

$$H = H_0 + V , \quad (\text{IV.2.1})$$

wobei die Eigenwerte  $\varepsilon_n$  und die Eigenzustände  $|n\rangle$  des „ungestörten“ Operators  $H_0$  bereits bekannt seien:

$$H_0|n\rangle = \varepsilon_n|n\rangle . \quad (\text{IV.2.2})$$

Wenn nun der „Störoperator“  $V$  als „kleine“ Korrektur zu  $H_0$  aufgefasst werden darf, ist zu erwarten, dass die Eigenwerte  $E_n$  und die Eigenzustände  $|N\rangle$  des vollen Operators  $H = H_0 + V$  nur wenig von  $\varepsilon_n$  und  $|n\rangle$  verschieden sind. Wenn man also die Störung mit einem dimensionslosen Parameter  $\lambda$  multipliziert und die Operatorfamilie

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda V \quad (\text{IV.2.3})$$

für alle  $\lambda \in [0, 1]$  betrachtet, so sollten Eigenwerte und -funktionen von  $H_0 = H(0)$  beim „Aufdrehen“ der Störung, also bei Vergrößerung der Störstärke von  $\lambda = 0$  auf  $\lambda = 1$ , stetig in diejenigen von  $H = H(1)$  übergehen. Unter dieser Stetigkeitsannahme lassen sich die gesuchten Größen  $E_n$  und  $|N\rangle$  nach Potenzen von  $\lambda$  entwickeln:

$$\begin{aligned} E_n &= \varepsilon_n + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots , \\ |N\rangle &= |n\rangle + \lambda |N^{(1)}\rangle + \lambda^2 |N^{(2)}\rangle + \dots . \end{aligned} \quad (\text{IV.2.4})$$

Die Existenz solcher Potenzreihen ist jedoch nicht immer gesichert. So erhält man niemals die Bindungszustände für ein schwach attraktives Potential durch eine Störungsrechnung, die „in nullter Ordnung“ von den Zuständen eines freien Teilchens ausgeht. Betrachtet man etwa das attraktive  $\delta$ -Potential in einer Raumdimension,

$$V(x) = -W_0 \delta(x) , \quad (\text{IV.2.5})$$

so trägt dieses Potential für jede noch so kleine Potentialstärke  $W_0 > 0$  genau einen Bindungszustand mit der Energie (*Übungsaufgabe!*)

$$E = -\frac{mW_0^2}{2\hbar^2} . \quad (\text{IV.2.6})$$

Dieses Resultat kann jedoch nicht durch eine konvergente Potenzreihe in  $W_0$  beschrieben werden: Der Konvergenzradius einer solchen Reihe müsste positive *und* negative Werte von  $W_0$  umfassen; für  $W_0 < 0$ , also für eine repulsive  $\delta$ -Barriere, gibt es jedoch keinen Bindungszustand. Solche *nichtperturbativen* Effekte wie die Ausbildung neuer Bindungszustände werden daher durch die folgende formale Behandlung nicht erfasst.

Es wird nun vorausgesetzt, dass die „ungestörten Eigenfunktionen“  $|n\rangle$  wie üblich normiert sind,

$$\langle n|m\rangle = \delta_{nm} . \quad (\text{IV.2.7})$$

Es ist dann zweckmäßig, die gesuchten Eigenfunktionen  $|N\rangle$  des gestörten Problems vorläufig derart zu normieren, dass die Projektion des gestörten Zustandsvektors auf den ungestörten, aus dem er hervorgeht, Eins ergibt; also derart, dass

$$\langle n|N\rangle = 1 . \quad (\text{IV.2.8})$$

Einsetzen der Entwicklung (IV.2.4) ergibt dann

$$1 = \langle n|n\rangle + \lambda \langle n|N^{(1)}\rangle + \lambda^2 \langle n|N^{(2)}\rangle + \dots, \quad (\text{IV.2.9})$$

so dass

$$\langle n|N^{(k)}\rangle = 0 \quad \text{für alle } k \geq 1. \quad (\text{IV.2.10})$$

Die Normierung  $\langle n|N\rangle = 1$  bewirkt also, dass die als Folge der Störung auftretenden Korrekturen  $|N^{(k)}\rangle$  in jeder Ordnung orthogonal zum ungestörten Zustand  $|n\rangle$  sind, aus dem sie hervorgehen.

Setzt man nun die Entwicklungen (IV.2.4) der gesuchten gestörten Zustände  $|N\rangle$  und ihrer Eigenwerte  $E_n$  ein in die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$(H_0 + \lambda V)|N\rangle = E_n|N\rangle, \quad (\text{IV.2.11})$$

die nun den mit  $\lambda$  skalierten Störoperator  $V$  enthält, so hat man

$$(H_0 + \lambda V) \left( |n\rangle + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j |N^{(j)}\rangle \right) = \left( \varepsilon_n + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j E_n^{(j)} \right) \left( |n\rangle + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k |N^{(k)}\rangle \right). \quad (\text{IV.2.12})$$

Ein Vergleich der Koeffizienten der Potenzen von  $\lambda$  auf beiden Seiten ergibt dann in nullter Ordnung die ungestörte Gleichung (IV.2.2) zurück,

$$H_0|n\rangle = \varepsilon_n|n\rangle.$$

In erster Ordnung von  $\lambda$  erhält man dagegen eine neue Gleichung:

$$H_0|N^{(1)}\rangle + V|n\rangle = \varepsilon_n|N^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|n\rangle. \quad (\text{IV.2.13})$$

Um daraus die erste Energiekorrektur  $E_n^{(1)}$  zu isolieren und gleichzeitig die ebenfalls noch unbekannte erste Zustandskorrektur  $|N^{(1)}\rangle$  zu eliminieren, projiziert man diese Gleichung auf den ungestörten Zustand  $|n\rangle$ . Wegen  $\langle n|H_0 = \varepsilon_n\langle n|$  ergibt sich dann sofort

$$E_n^{(1)} = \langle n|V|n\rangle \quad (\text{IV.2.14})$$

und damit

$$E_n = \varepsilon_n + \lambda \langle n|V|n\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2). \quad (\text{IV.2.15})$$

Dieses überaus wichtige Resultat wird in der Praxis so häufig benötigt, dass es jedem echten Quantenmechaniker in Fleisch und Blut übergehen wird:

*Sind das Spektrum und die Eigenzustände eines ungestörten Operators  $H_0$  bekannt,  $H_0|n\rangle = \varepsilon_n|n\rangle$ , und sind die Voraussetzungen der Störungsrechnung erfüllt, so werden die durch eine Störung  $V$  bewirkten Energieverschiebungen in erster Ordnung gemäß Gl. (IV.2.14) gegeben durch die Diagonalelemente des Störoperators in der ungestörten Basis.*

Vergleicht man weiter die in Gl. (IV.2.12) auftretenden Koeffizienten von  $\lambda^k$  für beliebige Ordnung  $k \geq 1$ , so findet man

$$H_0|N^{(k)}\rangle + V|N^{(k-1)}\rangle = \varepsilon_n|N^{(k)}\rangle + \sum_{j=1}^{k-1} E_n^{(j)}|N^{(k-j)}\rangle + E_n^{(k)}|n\rangle. \quad (\text{IV.2.16})$$

Die Projektion dieser Gleichung auf  $|n\rangle$ , also die Skalarproduktbildung mit  $\langle n|$ , führt unter Ausnutzung der Orthogonalitätsbeziehungen (IV.2.10) auf die rekursiv zu verwendende Identität

$$E_n^{(k)} = \langle n|V|N^{(k-1)}\rangle. \quad (\text{IV.2.17})$$

Ist also die Korrektur der Wellenfunktion in einer beliebigen Ordnung bekannt, kann mit dieser Gleichung (IV.2.17) sofort die Korrektur der Energie in der nächsthöheren Ordnung angegeben werden. Daraus lässt sich eine interessante Aussage herleiten: Mit  $|N^{(0)}\rangle = |n\rangle$  folgt

$$E_n - \varepsilon_n = \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)} = \sum_{k=1}^{\infty} \langle n|V|\lambda^k N^{(k-1)}\rangle = \lambda \langle n|V|N\rangle. \quad (\text{IV.2.18})$$

Die gesamte Energieverschiebung  $\Delta E_n = E_n - \varepsilon_n$  eines Eigenwertes  $\varepsilon_n$ , die durch die Störung  $V$  (mit  $\lambda = 1$ ) bewirkt wird, also die Summe der in *allen* Ordnungen auftretenden Korrekturen, ist daher gegeben durch

$$\Delta E_n = \langle n|V|N\rangle. \quad (\text{IV.2.19})$$

Die für die Berechnung der gestörten Zustände  $|N\rangle$  benötigten Zustandskorrekturen  $|N^{(k)}\rangle$  besitzen in jeder Ordnung  $k \geq 1$  eine Entwicklung der Gestalt

$$|N^{(k)}\rangle = \sum'_m |m\rangle \langle m|N^{(k)}\rangle, \quad (\text{IV.2.20})$$

wobei der Strich an der Summe andeuten soll, dass hier erneut wegen der Orthogonalitätsbeziehungen (IV.2.10) kein Term mit  $m = n$  auftritt,  $\langle n|N^{(k)}\rangle = 0$ . Die Koeffizienten  $\langle m|N^{(k)}\rangle$  erhält man nun durch Skalarproduktbildung von Gl. (IV.2.16) mit  $\langle m| \neq \langle n|$ :

$$\langle m|H_0|N^{(k)}\rangle + \langle m|V|N^{(k-1)}\rangle = \varepsilon_n \langle m|N^{(k)}\rangle + \sum_{j=1}^{k-1} E_n^{(j)} \langle m|N^{(k-j)}\rangle. \quad (\text{IV.2.21})$$

Mit  $\langle m|H_0 = \varepsilon_m \langle m|$  ergeben sich daraus die benötigten Entwicklungskoeffizienten in der ebenfalls rekursiven Form

$$\langle m|N^{(k)}\rangle = \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \left[ \langle m|V|N^{(k-1)}\rangle - \sum_{j=1}^{k-1} E_n^{(j)} \langle m|N^{(k-j)}\rangle \right]. \quad (\text{IV.2.22})$$

Hier wird vorausgesetzt, dass im Spektrum des ungestörten Systems *keine Entartungen* auftreten, so dass keiner der „Energienenner“  $\varepsilon_n - \varepsilon_m$  verschwindet; die physikalisch sehr

bedeutsamen Änderungen des Verfahrens, die im Falle von (Fast-)Entartungen notwendig werden, sollen später in Abschnitt IV.3 erläutert werden.

Die Gleichungen (IV.2.17), (IV.2.20) und (IV.2.22) definieren zusammen mit dem „Startzustand“  $|N^{(0)}\rangle = |n\rangle$  den rekursiven Algorithmus der *Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie*: In erster Ordnung, also für  $k = 1$ , liefert Gl. (IV.2.17) zunächst den schon bekannten Ausdruck (IV.2.14) für  $E_n^{(1)}$ . Weiterhin ergibt Gl. (IV.2.22) die Entwicklungskoeffizienten

$$\langle m|N^{(1)}\rangle = \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \langle m|V|n\rangle \quad \text{für } m \neq n, \quad (\text{IV.2.23})$$

so dass mit Gl. (IV.2.20) die erste Zustandskorrektur angegeben werden kann:

$$|N^{(1)}\rangle = \sum'_m |m\rangle \frac{\langle m|V|n\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}. \quad (\text{IV.2.24})$$

Nach Einsetzen dieses Ausdrucks wieder in Gl. (IV.2.17) erhält man daraus nun den Beitrag zur Energiekorrektur in zweiter Ordnung:

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle n|V|N^{(1)}\rangle \\ &= \sum'_m \langle n|V|m\rangle \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \langle m|V|n\rangle \\ &= \sum'_m \frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}. \end{aligned} \quad (\text{IV.2.25})$$

Besonders suggestiv ist hier die zweite Zeile, wenn man sie, was bei störungstheoretischen Ausdrücken häufig sinnvoll ist, von rechts nach links liest: Das System startet im Zustand  $|n\rangle$  und macht unter der ersten Einwirkung der Störung  $V$  einen Übergang in einen „Zwischenzustand“  $|m\rangle$ , von dem aus es unter der zweiten Einwirkung von  $V$  in den Ausgangszustand zurückkehrt. Die gesamte in zweiter Ordnung auftretende Energieverschiebung ergibt sich als Summe über alle Zwischenzustände; je weiter der Zwischenzustand energetisch vom Anfangs- und Endzustand entfernt ist, je größer also der Betrag des zugehörigen Energienenners ist, desto weniger trägt er bei.

Die vorherige Gleichung (IV.2.15) kann somit nun um eine Ordnung genauer geschrieben werden:

$$E_n = \varepsilon_n + \lambda \langle n|V|n\rangle + \lambda^2 \sum'_m \frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} + \mathcal{O}(\lambda^3). \quad (\text{IV.2.26})$$

Die weitere Fortsetzung dieses Verfahrens ist offensichtlich, aber mühsam. Für die Berechnung der Zustandskorrekturen in zweiter Ordnung benötigt man die von Gl. (IV.2.22) gelieferten Koeffizienten

$$\begin{aligned} \langle m|N^{(2)}\rangle &= \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \left[ \langle m|V|N^{(1)}\rangle - E_n^{(1)} \langle m|N^{(1)}\rangle \right] \\ &= \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \left[ \sum'_l \frac{\langle m|V|l\rangle \langle l|V|n\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_l} - \langle n|V|n\rangle \frac{\langle m|V|n\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.2.27})$$

und findet damit

$$|N^{(2)}\rangle = \sum'_m \sum'_l |m\rangle \frac{\langle m|V|l\rangle \langle l|V|n\rangle}{(\varepsilon_n - \varepsilon_m)(\varepsilon_n - \varepsilon_l)} - \sum'_m |m\rangle \frac{\langle m|V|n\rangle \langle n|V|n\rangle}{(\varepsilon_n - \varepsilon_m)^2}. \quad (\text{IV.2.28})$$

Dieser Ausdruck liefert sofort die Energiekorrektur in dritter Ordnung,  $E_n^{(3)} = \langle n|V|N^{(2)}\rangle$ , mit deren Hilfe sich dann  $|N^{(3)}\rangle$  konstruieren lässt, usw. Allerdings wird sehr deutlich, dass die störungstheoretischen Beziehungen in höheren Ordnungen aufgrund der Proliferation der auftretenden Spektralsummen sehr bald sehr unhandlich werden, so dass man hoffen muss, brauchbare Näherungen etwa für die gestörten Eigenwerte bereits in erster oder zweiter Ordnung zu erhalten, um nicht über Gl. (IV.2.26) hinausgehen zu müssen. Tatsächlich beschränkt man sich in den weitaus meisten Anwendungen auf die Auswertung der Korrekturen in den niedrigsten beiden Ordnungen — häufig sogar nur in der niedrigsten —, ohne den Beitrag der höheren, vernachlässigten Ordnungen auch nur abzuschätzen.<sup>1</sup>

Ein wichtiger Punkt bleibt jedoch noch nachzutragen: Die rekursive Konstruktion der obigen „Störungsreihen“ ging aus von der technisch vorteilhaften Normierung (IV.2.8), also von  $\langle n|N\rangle = 1$ ; für die Berechnung etwa von Matrixelementen mit den gestörten Wellenfunktionen ist jedoch deren korrekte Normierung „auf Eins“ vorauszusetzen. Es ist daher notwendig, die Zustände  $|N\rangle$  zu „renormieren“: Gilt zunächst

$$\langle N|N\rangle = \frac{1}{Z}, \quad (\text{IV.2.29})$$

so genügt erst der renormierte Zustandsvektor

$$|\bar{N}\rangle = \sqrt{Z}|N\rangle \quad (\text{IV.2.30})$$

der aus der Wahrscheinlichkeitsinterpretation folgenden Normierungsforderung

$$\langle \bar{N}|\bar{N}\rangle = 1. \quad (\text{IV.2.31})$$

Zur Berechnung der „Wellenfunktions-Renormierungskonstanten“  $Z$  betrachte man nun die Entwicklung

$$\begin{aligned} \langle N|N\rangle &= \left( \langle n| + \lambda \langle N^{(1)}| + \lambda^2 \langle N^{(2)}| + \mathcal{O}(\lambda^3) \right) \cdot \left( |n\rangle + \lambda |N^{(1)}\rangle + \lambda^2 |N^{(2)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3) \right) \\ &= 1 + \lambda^2 \langle N^{(1)}|N^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3) \\ &= 1 + \lambda^2 \sum'_m \frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{(\varepsilon_n - \varepsilon_m)^2} + \mathcal{O}(\lambda^3). \end{aligned} \quad (\text{IV.2.32})$$

<sup>1</sup>Selbst wenn man die störungstheoretischen Formeln gedankenlos — d.h. nur in (sehr) niedriger Ordnung und ohne sich etwa um Konvergenzfragen zu kümmern — benutzt, ist man in vielen Fällen damit recht erfolgreich. Vielleicht war das einer der Gründe, der den schweizerischen mathematischen Physiker Res Jost zu folgendem Ausspruch veranlasste:

*In den 30-er Jahren beschränkte sich das mathematische Wissen eines theoretischen Physikers unter dem demoralisierenden Einfluss der quantentheoretischen Störungstheorie auf eine rudimentäre Kenntnis des lateinischen und des griechischen Alphabets.*

(Auf Englisch zitiert von R.F. Streater und A.S. Wightman in *PCT, Spin and Statistics, and All That*, W.A. Benjamin, New York, 1964.)

Daraus erhält man sofort

$$Z = 1 - \lambda^2 \sum'_m \frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{(\varepsilon_n - \varepsilon_m)^2} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{IV.2.33})$$

oder

$$\sqrt{Z} = 1 - \frac{\lambda^2}{2} \sum'_m \frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{(\varepsilon_n - \varepsilon_m)^2} + \mathcal{O}(\lambda^3). \quad (\text{IV.2.34})$$

Die korrekt normierte „gestörte“ Wellenfunktion ist daher nun

$$\begin{aligned} |\bar{N}\rangle &= \sqrt{Z}|N\rangle \\ &= \left(1 - \frac{\lambda^2}{2} \sum'_m \frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{(\varepsilon_n - \varepsilon_m)^2} + \mathcal{O}(\lambda^3)\right) \cdot (|n\rangle + \lambda|N^{(1)}\rangle + \lambda^2|N^{(2)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3)) \\ &= |n\rangle + \lambda|N^{(1)}\rangle + \lambda^2 \left(|N^{(2)}\rangle - \frac{|n\rangle}{2} \sum'_m \frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{(\varepsilon_n - \varepsilon_m)^2}\right) + \mathcal{O}(\lambda^3). \end{aligned} \quad (\text{IV.2.35})$$

Bis einschließlich zur ersten Ordnung ist also  $|N\rangle$  bereits physikalisch richtig normiert; die durch die Multiplikation mit  $\sqrt{Z}$  bewirkte Renormierung tritt erst in zweiter Ordnung auf: Man hat

$$|\bar{N}^{(2)}\rangle = |N^{(2)}\rangle - \frac{|n\rangle}{2} \sum'_m \frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{(\varepsilon_n - \varepsilon_m)^2} \quad (\text{IV.2.36})$$

und damit im Gegensatz zu der Beziehung (IV.2.10) nun

$$\langle n|\bar{N}^{(2)}\rangle \neq 0. \quad (\text{IV.2.37})$$

Die Renormierung der Wellenfunktion bewirkt daher in zweiter Ordnung auch eine „Richtungsänderung“ der Korrektur. (*Übungsaufgabe!*)

Die in Gleichung (IV.2.29) eingeführte Renormierungskonstante  $Z$  besitzt schließlich eine bemerkenswerte physikalische Interpretation: Aus der ersten Zeile der Gleichungskette (IV.2.35) erhält man sofort die Identität

$$Z = |\langle n|\bar{N}\rangle|^2. \quad (\text{IV.2.38})$$

Wenn sich daher das System im gestörten Zustand  $|\bar{N}\rangle$  befindet, dann ist  $Z$  die Wahrscheinlichkeit dafür, es bei einer Messung im ungestörten Zustand  $|n\rangle$  zu finden. Andererseits lässt sich die oben gefundene Darstellung (IV.2.33) schreiben als

$$Z = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_n} \left( \varepsilon_n + \lambda \langle n|V|n\rangle + \lambda^2 \sum'_m \frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} + \mathcal{O}(\lambda^3) \right) = \frac{\partial E_n}{\partial \varepsilon_n}. \quad (\text{IV.2.39})$$

Damit ist  $Z$  auch gleich der partiellen Ableitung der gestörten Energie  $E_n$  nach der ungestörten Energie  $\varepsilon_n$ , wobei die Matrixelemente des Störoperators und alle  $\varepsilon_m$  mit  $m \neq n$  festgehalten werden. Man kann zeigen, dass diese Aussage sogar in *allen* Ordnungen von  $\lambda$  exakt gültig ist.

## IV.3 Erweiterungen der Störungstheorie

### IV.3.1 Störungstheorie für entartete Zustände

Die Rayleigh-Schrödinger-Störungsreihen für die gestörten Energieeigenwerte  $E_n$  und die zugehörigen gestörten Eigenzustände  $|N\rangle$  enthalten in den Beiträgen der einzelnen Ordnungen Summen über Faktoren der Form  $\langle m|V|n\rangle/(\varepsilon_n - \varepsilon_m)$  und konvergieren daher — sofern sie konvergieren — umso schneller, je kleiner die Matrixelemente  $\langle m|V|n\rangle$  des Störoperators und je größer die Beträge der Energienenner  $(\varepsilon_n - \varepsilon_m)$  sind. Wenn jedoch zwei (oder mehrere) ungestörte Zustände  $|n\rangle$  und  $|m\rangle$  entartet sind, so dass  $\varepsilon_n = \varepsilon_m$ , ohne dass das Matrixelement  $\langle m|V|n\rangle$  verschwindet, muss die Störungsrechnung modifiziert werden, da bereits der nach Gl. (IV.2.25) berechnete Beitrag  $E_n^{(2)}$  der zweiten Ordnung zur Energiekorrektur divergiert. Dieses Problem ist keineswegs künstlich: Es tritt bereits auf, wenn man die Reaktion der vier entarteten  $2s$ - und  $2p$ -Zustände des Wasserstoff-Atoms auf ein äußeres elektrisches Feld untersucht, also den Stark-Effekt des Wasserstoff-Atoms für die Zustände mit der Hauptquantenzahl  $n = 2$ .

Es seien also nun  $d$  Eigenzustände eines ungestörten Operators  $H_0$  exakt entartet, so dass

$$H_0|n_\alpha\rangle = \varepsilon_n|n_\alpha\rangle \quad \text{für } \alpha = 1, \dots, d. \quad (\text{IV.3.1})$$

Wenn dann  $\langle n_\alpha|V|n_\beta\rangle \neq 0$  für  $\alpha \neq \beta$ , erscheinen die im vorherigen Abschnitt hergeleiteten Beziehungen unbrauchbar. Allerdings ist nun auch jede beliebige Linearkombination der entarteten  $|n_\alpha\rangle$  ein Eigenzustand von  $H_0$  mit Eigenwert  $\varepsilon_n$ . Wechselt man daher von den gegebenen  $|n_\alpha\rangle$  zu denjenigen Linearkombinationen

$$|\tilde{n}_\beta\rangle = \sum_{\alpha=1}^d S_{\alpha\beta}|n_\alpha\rangle, \quad (\text{IV.3.2})$$

die den Störoperator im entarteten Unterraum diagonalisieren, dann ist

$$\langle \tilde{n}_\alpha|V|\tilde{n}_\beta\rangle = 0 \quad \text{für } \alpha \neq \beta, \quad (\text{IV.3.3})$$

und die vorher divergenten Terme der formalen Störungsreihen treten nicht mehr auf, da verschwindende Nenner nun immer von verschwindenden Zählern begleitet werden. Die erste Aufgabe bei der Durchführung einer Störungsrechnung für entartete Zustände besteht also in der Ermittlung der „richtigen Linearkombinationen“ (IV.3.2) der ursprünglich gegebenen entarteten Zustände  $|n_\alpha\rangle$ , also in der Diagonalisierung der  $d \times d$ -Matrix  $V_{\alpha\beta} = \langle n_\alpha|V|n_\beta\rangle$ : Da diese Matrix hermitesch ist, existiert eine unitäre  $d \times d$ -Matrix  $S$  mit der Eigenschaft, dass

$$S^\dagger V S = D \quad (\text{IV.3.4})$$

diagonal ist; die Spalten von  $S$  bilden die Eigenvektoren von  $V$ . Schreibt man nämlich diese Matrixgleichung in Komponenten aus,

$$\sum_{\mu\nu} S_{\mu\alpha}^* \langle n_\mu|V|n_\nu\rangle S_{\nu\beta} = \left( \sum_{\mu} \langle n_\mu|S_{\mu\alpha}^* \right) V \left( \sum_{\nu} S_{\nu\beta}|n_\nu\rangle \right) = D_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta}, \quad (\text{IV.3.5})$$



so sieht man, dass die Multiplikation der ursprünglich gegebenen Zustände  $|n_\nu\rangle$  mit den Komponenten  $S_{\nu\beta}$  der durch  $\beta$  indizierten Eigenvektoren und Summation über  $\nu$  gerade die benötigten Linearkombinationen (IV.3.2) ergeben.

Durch diese „Vordiagonalisierung“ des Störoperators in dem Unterraum der entarteten Zustände werden diese entarteten Zustände *entkoppelt*, indem die durch die Störung hervorgerufene Wechselwirkung zwischen ihnen effektiv eliminiert wird; ein Zustand  $|\tilde{n}_\alpha\rangle$  „spürt“ die energiegleichen Zustände  $|\tilde{n}_\beta\rangle$  nicht mehr. Daher kann man nun bei der Berechnung des gestörten Zustandes, der sich aus  $|\tilde{n}_\alpha\rangle$  heraus entwickelt, alle  $|\tilde{n}_\beta\rangle$  mit  $\beta \neq \alpha$  ignorieren: In erster Ordnung hat man für  $\lambda = 1$  einfach

$$|N_\alpha\rangle = |\tilde{n}_\alpha\rangle + \sum'_m |m\rangle \frac{\langle m|V|\tilde{n}_\alpha\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}; \quad (\text{IV.3.6})$$

die zugehörigen gestörten Energien werden in zweiter Ordnung gegeben durch

$$E_{n_\alpha} = \varepsilon_n + \langle \tilde{n}_\alpha|V|\tilde{n}_\alpha\rangle + \sum'_m \frac{|\langle m|V|\tilde{n}_\alpha\rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}. \quad (\text{IV.3.7})$$

In diesen beiden Beziehungen signalisiert das „gestrichene Summenzeichen“, dass hier der *gesamte* entartete Unterraum von der Summation über  $m$  auszunehmen ist, so dass nun die Energien  $\varepsilon_m$  aller Zwischenzustände  $|m\rangle$  von der Energie  $\varepsilon_n$  des betrachteten Zustandes  $|\tilde{n}_\alpha\rangle$  verschieden sind.

Die Gl. (IV.3.7) zeigt auch, dass die Energieverschiebungen der ursprünglich entarteten Zustände in erster Ordnung durch die Eigenwerte der Matrix des Störoperators in dem entarteten Unterraum gegeben werden, die in Gl. (IV.3.5) mit  $D_\alpha$  bezeichnet wurden. Die bisherigen Überlegungen lassen sich daher wie folgt zusammenfassen:

*Ist ein Eigenwert eines ungestörten Operators  $H_0$  entartet, so wird die „Aufspaltung“ dieser Eigenwerte unter dem Einfluss einer Störung  $V$  in erster Ordnung durch die Eigenwerte der Matrix des Störoperators in dem entarteten Unterraum beschrieben. Für die Weiterführung der Störungsrechnung in höheren Ordnungen benötigt man diejenigen Linearkombinationen der ungestörten entarteten Zustände, die den Störoperator in dem entarteten Unterraum diagonalisieren. Für diese „richtigen Linearkombinationen“ gelten dann die üblichen Rayleigh-Schrödinger-Störungsreihen, wobei der gesamte entartete Unterraum aus jeder Spektralsumme ausgeschlossen wird, so dass keine verschwindenden Nenner auftreten.*

Wie bereits erwähnt finden diese Überlegungen eine wichtige Anwendung bei der Erklärung des Stark-Effekts beim Wasserstoff-Atom: Während dessen Grundzustand lediglich einen „quadratischen“ Stark-Effekt zeigt, also eine Verschiebung der Grundzustandsenergie erst in *zweiter* Ordnung in der elektrischen Feldstärke auftritt, zeigen die angeregten Niveaus mit Hauptquantenzahlen  $n \geq 2$  aufgrund ihrer Entartung einen „linearen“ Stark-Effekt, also eine Aufspaltung bereits in *erster* Ordnung. (*Übungsaufgabe!*)

Die obige Argumentation ging aus vom Entartungspunkt  $\lambda = 0$ . Es ist jedoch sehr instruktiv, darüber hinaus exakte Beziehungen für die Eigenwerte und Eigenzustände sogar der

gesamten Operatorfamilie  $H(\lambda)$  herzuleiten. Dazu nun zunächst eine Vorüberlegung: Es sei  $H(\lambda)$  ein von einem Parameter  $\lambda$  abhängiger Hamilton-Operator mit *nicht* entarteten Eigenwerten  $E_n(\lambda)$ . Es gelte also<sup>2</sup>

$$H(\lambda) |n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |n(\lambda)\rangle \quad (\text{IV.3.8})$$

oder

$$E_n(\lambda) = \langle n(\lambda) | H(\lambda) | n(\lambda) \rangle . \quad (\text{IV.3.9})$$

Für die Änderung der Eigenwerte mit dem Parameter liefert die Produktregel dann

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} &= \left\langle \frac{\partial n}{\partial \lambda} | H | n \right\rangle + \langle n | H | \frac{\partial n}{\partial \lambda} \rangle + \langle n | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | n \rangle \\ &= E_n \left( \left\langle \frac{\partial n}{\partial \lambda} | n \right\rangle + \left\langle n | \frac{\partial n}{\partial \lambda} \right\rangle \right) + \langle n | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | n \rangle . \end{aligned} \quad (\text{IV.3.10})$$

Da weiterhin die Eigenzustände normiert sind, gilt

$$\langle n(\lambda) | n(\lambda) \rangle = 1 \quad \text{für alle } \lambda , \quad (\text{IV.3.11})$$

so dass

$$\left\langle \frac{\partial n}{\partial \lambda} | n \right\rangle + \left\langle n | \frac{\partial n}{\partial \lambda} \right\rangle = 0 , \quad (\text{IV.3.12})$$

und Gl. (IV.3.10) reduziert sich auf

$$\frac{\partial E_n(\lambda)}{\partial \lambda} = \langle n(\lambda) | \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} | n(\lambda) \rangle . \quad (\text{IV.3.13})$$

Diese einfache, aber wichtige Beziehung wird als *Hellmann-Feynman-Theorem* bezeichnet: Sie erlaubt die Berechnung der Ableitung der Eigenwerte eines parameterabhängigen Hamilton-Operators *ohne* Berechnung der Ableitung der Eigenfunktionen.

Im nächsten Schritt sei nun wie vorher  $H(\lambda) = H_0 + \lambda V$ ; die Eigenzustände  $|n(\lambda)\rangle$  und  $|m(\lambda)\rangle$  seien nur für  $\lambda = 0$  entartet. Dann ist

$$\langle m(\lambda) | H_0 + \lambda V | n(\lambda) \rangle = E_n(\lambda) \langle m(\lambda) | n(\lambda) \rangle = E_m(\lambda) \langle m(\lambda) | n(\lambda) \rangle ; \quad (\text{IV.3.14})$$

das verlangt

$$\langle m(\lambda) | n(\lambda) \rangle = 0 \quad \text{für alle } \lambda \neq 0 , \quad (\text{IV.3.15})$$

was natürlich bereits aus Abschnitt I.6.1 bekannt ist. Differentiation dieser Gleichung

$$\langle m(\lambda) | H_0 + \lambda V | n(\lambda) \rangle = 0 \quad (\text{IV.3.16})$$

---

<sup>2</sup>Logisch richtiger, aber unschöner, wäre hier die Notation  $|n\rangle(\lambda)$ .

ergibt nun

$$\langle m|V|n\rangle + E_n\left\langle\frac{\partial m}{\partial\lambda}|n\rangle + E_m\langle m|\frac{\partial n}{\partial\lambda}\right\rangle = 0; \quad (\text{IV.3.17})$$

für  $\lambda \rightarrow 0$ , also am Entartungspunkt von  $E_n$  und  $E_m$ , hat man daher

$$\langle m(0)|V|n(0)\rangle + E_n(0)\left(\left\langle\frac{\partial m}{\partial\lambda}|n\rangle + \langle m|\frac{\partial n}{\partial\lambda}\right\rangle\right)_{\lambda=0} = 0. \quad (\text{IV.3.18})$$

Wegen Gl. (IV.3.15) und aus Stetigkeitsgründen verschwindet die runde Klammer auch für  $\lambda = 0$ , so dass schließlich

$$\langle m(0)|V|n(0)\rangle = 0. \quad (\text{IV.3.19})$$

Das ist die entscheidende Aussage: Wenn man zwei für  $\lambda \neq 0$  aufgespaltene Zustände  $|n(\lambda)\rangle$  und  $|m(\lambda)\rangle$  stetig zum Entartungspunkt  $\lambda = 0$  zurückverfolgt, dann verschwinden die Matrixelemente des Störoperators zwischen  $|n(0)\rangle$  und  $|m(0)\rangle$ . Oder umgekehrt: Damit im Falle einer Entartung bei  $\lambda = 0$  die der Störungsrechnung zugrunde liegende Stetigkeitsannahme erfüllt werden kann, sind in nullter Ordnung die Zustände so zu wählen, dass sie den Störoperator im Entartungsraum diagonalisieren; das entspricht genau der Botschaft der vorherigen Gl. (IV.3.5).

### IV.3.2 Störungstheorie für fast entartete Zustände

Es sind nicht nur exakte Entartungen, die die Konvergenz der Störungsreihe gefährden: Wenn zwei oder mehrere Energieeigenwerte  $\varepsilon_n$  des ungestörten Operators  $H_0$  nahe benachbart sind, enthält die Störungsreihe „kleine Nenner“ und kann daher – wenn überhaupt – nur sehr langsam konvergieren. In einem solchen Fall versucht man, den „gefährlichen“ Teil der Störung exakt zu behandeln. Das Prinzip wird bereits deutlich, wenn nur zwei der  $H_0$ -Eigenzustände,  $|n\rangle$  und  $|m\rangle$ , energetisch eng benachbart sind. Man geht dann aus von der Zerlegung

$$V = \sum_{i,j} |i\rangle\langle i|V|j\rangle\langle j| = V_1 + V_2, \quad (\text{IV.3.20})$$

wobei  $V_1$  die Wirkung des Störoperators nur in dem von den fast entarteten Zuständen aufgespannten Unterraum beschreibt:

$$V_1 = |n\rangle\langle n|V|n\rangle\langle n| + |n\rangle\langle n|V|m\rangle\langle m| + |m\rangle\langle m|V|n\rangle\langle n| + |m\rangle\langle m|V|m\rangle\langle m|. \quad (\text{IV.3.21})$$

Im ersten Schritt müssen dann die *exakten* Eigenzustände und Eigenwerte des Operators  $\tilde{H}_0 = H_0 + V_1$  gefunden werden; danach kann in einem zweiten Schritt der Effekt der verbleibenden, nunmehr harmlosen Störung  $V_2$  mit Hilfe der üblichen Störungsrechnung behandelt werden. Kurz: Man startet nicht mehr von der gewohnten Aufteilung (IV.2.1), sondern von

$$H = (H_0 + V_1) + V_2 \equiv \tilde{H}_0 + V_2. \quad (\text{IV.3.22})$$

Für einen  $H_0$ -Eigenzustand  $|i\rangle$  mit  $i \neq n, m$  gilt, da der Operator  $V_1$  nur in dem von den fast entarteten Zuständen  $|n\rangle, |m\rangle$  aufgespannten zweidimensionalen Unterraum wirkt, die Beziehung  $V_1|i\rangle = 0$ , also ist  $|i\rangle$  auch Eigenzustand von  $\tilde{H}_0$ . Dagegen sind offensichtlich  $|n\rangle$  und  $|m\rangle$  keine Eigenzustände von  $\tilde{H}_0$ . Um das gesamte Spektrum und alle Eigenfunktionen von  $\tilde{H}_0$  angeben zu können, müssen noch diejenigen Linearkombinationen von  $|n\rangle$  und  $|m\rangle$  gefunden werden, die  $\tilde{H}_0$  in dem fast entarteten Unterraum diagonalisieren: Zu lösen ist daher das Eigenwertproblem

$$\tilde{H}_0(u|n\rangle + v|m\rangle) = \tilde{\varepsilon}(u|n\rangle + v|m\rangle). \quad (\text{IV.3.23})$$

Konstruktionsgemäß gilt nun

$$\begin{aligned} \tilde{H}_0|n\rangle &= \varepsilon_n|n\rangle + |n\rangle\langle n|V|n\rangle + |m\rangle\langle m|V|n\rangle \\ &\equiv \varepsilon_n^{(1)}|n\rangle + \langle m|V|n\rangle|m\rangle, \end{aligned} \quad (\text{IV.3.24})$$

wobei  $\varepsilon_n^{(1)} = \varepsilon_n + \langle n|V|n\rangle$  gesetzt wurde. Ebenso ist

$$\tilde{H}_0|m\rangle = \varepsilon_m^{(1)}|m\rangle + \langle n|V|m\rangle|n\rangle. \quad (\text{IV.3.25})$$

Damit übersetzt sich das Eigenwertproblem (IV.3.23) in die Matrixgleichung

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_n^{(1)} & \langle n|V|m\rangle \\ \langle m|V|n\rangle & \varepsilon_m^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \tilde{\varepsilon} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}. \quad (\text{IV.3.26})$$

Für die Berechnung der gesuchten Eigenwerte  $\tilde{\varepsilon}$  ist es rechenstechnisch sehr hilfreich, die hier auftretende Matrix explizit in ihre Spur und einen spurfreien Anteil zu zerlegen. Man schreibt also

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}(\varepsilon_n^{(1)} + \varepsilon_m^{(1)}) + \frac{1}{2}(\varepsilon_n^{(1)} - \varepsilon_m^{(1)}) - \tilde{\varepsilon} & \langle n|V|m\rangle \\ \langle m|V|n\rangle & \frac{1}{2}(\varepsilon_n^{(1)} + \varepsilon_m^{(1)}) - \frac{1}{2}(\varepsilon_n^{(1)} - \varepsilon_m^{(1)}) - \tilde{\varepsilon} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = 0$$

und erhält  $\tilde{\varepsilon}_n$  durch Nullsetzen der Determinante: Man hat sofort

$$\left( \frac{\varepsilon_n^{(1)} + \varepsilon_m^{(1)}}{2} - \tilde{\varepsilon} \right)^2 - \left( \frac{\varepsilon_n^{(1)} - \varepsilon_m^{(1)}}{2} \right)^2 - |\langle n|V|m\rangle|^2 = 0,$$

und findet damit

$$\tilde{\varepsilon}_{\pm} = \frac{1}{2}(\varepsilon_n^{(1)} + \varepsilon_m^{(1)}) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(\varepsilon_n^{(1)} - \varepsilon_m^{(1)})^2 + |\langle n|V|m\rangle|^2}. \quad (\text{IV.3.27})$$

Falls das Kopplungsmatrixelement  $\langle n|V|m\rangle$  verschwindet, stimmen  $\tilde{\varepsilon}_+$  und  $\tilde{\varepsilon}_-$  mit  $\varepsilon_n^{(1)}$  und  $\varepsilon_m^{(1)}$  überein. Wenn dagegen  $\langle n|V|m\rangle \neq 0$ , wird der Abstand der beiden gestörten Eigenwerte größer als  $|\varepsilon_n^{(1)} - \varepsilon_m^{(1)}|$ :

*Nahe benachbarte Eigenwerte von Zuständen, die durch eine Störung gekoppelt werden, stoßen sich ab.*

Dieser sehr wichtige Befund wird veranschaulicht, wenn man das Kopplungsmatrixelement  $\langle n|V|m\rangle$  mit einem dimensionslosen Parameter  $p$  skaliert: Dann beschreiben die beiden Eigenwerte (IV.3.27) einen *Kegelschnitt*, nämlich die beiden Zweige einer Hyperbel. Hängt nun der gegebene Hamilton-Operator von mehreren Parametern  $p_i$  ab, so überträgt sich diese Abhängigkeit auf seine Eigenwerte und Matrixelemente. Schreibt man Gl. (IV.3.27) in der Form

$$\tilde{\varepsilon}_{\pm} = \frac{1}{2}(\varepsilon_n^{(1)} + \varepsilon_m^{(1)}) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(\varepsilon_n^{(1)} - \varepsilon_m^{(1)})^2 + \text{Re}(\langle n|V|m\rangle)^2 + \text{Im}(\langle n|V|m\rangle)^2}, \quad (\text{IV.3.28})$$

so wird sichtbar, unter welchen Bedingungen bei einer Veränderung dieser Parameter eine Überkreuzung der beiden Eigenwertzweige und somit eine Entartung auftreten kann: Im Falle eines *reellen* Hamilton-Operators, also eines Operators mit nur rein reellen Matrixelementen, müssen dazu zwei Quadrate unter der Wurzel in Gl. (IV.3.28) einzeln zum Verschwinden gebracht werden; das erfordert die unabhängige Variation von *zwei* Parametern. Im Falle eines *komplexen* Hamilton-Operators kann eine Entartung sogar erst durch die unabhängige Variation von *drei* Parametern erzwungen werden. Diese Aussage ist als *Wigner-Neumann-Theorem* bekannt:

*Sofern die Matrixelemente eines reellen Hamilton-Operators nicht aus Symmetriegründen verschwinden, ist zur Erzielung einer Entartung die simultane Variation von zwei unabhängigen Parametern erforderlich; ein komplexer Operator verlangt die simultane Variation von sogar drei unabhängigen Parametern.*

Beschränkt man sich auf reelle Operatoren und betrachtet die Flächen, die von den beiden Eigenwerten  $\tilde{\varepsilon}_{\pm}$  in Abhängigkeit von zwei Parametern  $p_1$  und  $p_2$  in der Umgebung des Entartungspunktes gebildet werden, so zeigen die vorherigen Überlegungen, dass diese beiden Eigenwertflächen die Topologie eines Doppelkegels mit gemeinsamer Spitze, also eines *Diabolos* besitzen müssen; der Entartungspunkt wird daher auch als „diabolischer Punkt“ bezeichnet. Wenn man nun, wie in der Abbildung (IV.1) skizziert, bei festgehaltenem Parameter  $p_2$  den anderen Parameter  $p_1$  variiert, so folgen die beiden Eigenwerte dem bereits in Gl. (IV.3.27) erkannten Kegelschnitt und verlaufen auf zwei hyperbelartigen Kurven. Man findet daher im generischen Fall ein „avoided crossing“, das heißt eine „vermiedene Kreuzung“ der beiden Eigenwerte. Nur in dem untypischen Fall, dass der festgehaltene Parameter so eingestellt wurde, dass die Variation des anderen genau über den diabolischen Punkt führt, wird die Entartung bei der Variation von  $p_1$  sichtbar; sofern jedoch der feste Parameter „blind“, also zufällig gewählt wurde, ist die Wahrscheinlichkeit dafür vom Maß Null.

### IV.3.3 Beispiel: Bandbildung in schwachen periodischen Potentialen

Ein Anwendungsbeispiel, in dem die „Abstoßung“ nahe benachbarter Eigenwerte entscheidende physikalische Konsequenzen hat, erhält man für ein Teilchen in einem schwachen

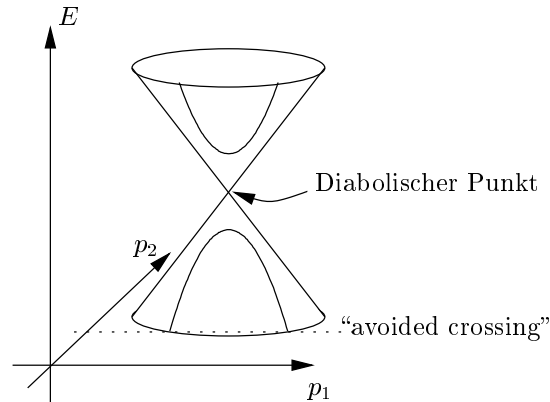


Abbildung IV.1: Zum Wigner-Neumann-Theorem: In der Nähe eines *nicht* symmetriebedingten Entartungspunktes zweier Eigenwerte eines reellen Hamilton-Operators bilden diese beiden Eigenwerte, als Funktion von zwei Parametern  $p_1$  und  $p_2$  aufgefasst, einen Doppelkegel aus. Wird bei festgehaltenem Parameter  $p_2$  der andere Parameter  $p_1$  variiert, so verlaufen die beiden Eigenwerte auf dem zugehörigen Kegelschnitt und bilden daher eine vermiedene Kreuzung aus, sofern nicht  $p_2$  exakt dem diabolischen Punkt entspricht.

periodischen Potential  $V(x)$ , das hier als eindimensional vorausgesetzt werden soll. Ebenso wie schon in Abschnitt II.4 sei  $a$  die Gitterkonstante, so dass  $V(x) = V(x + a)$ . Nach  $N$  Gitterzellen werden *periodische Randbedingungen* an die Wellenfunktionen  $\varphi(x)$  des Teilchens gestellt, so dass

$$\varphi(x) = \varphi(x + L) \quad \text{für } L = Na ; \quad (\text{IV.3.29})$$

für  $N \gg 1$  wird der Einfluss der Randbedingungen vernachlässigbar. Vorausgesetzt wird weiterhin, dass das Potential so schwach ist, dass die Eigenfunktionen des freien Teilchens als Ausgangspunkt der Störungsrechnung gewählt werden können.<sup>3</sup> Die „ungestörten Wellenfunktionen“  $\varphi_k^{(0)}(x)$  im Sinne von Abschnitt IV.2, also die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators mit  $V = 0$ , sind dann einfach die normierten ebenen Wellen,

$$\varphi_k^{(0)}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} , \quad (\text{IV.3.30})$$

wobei die Wellenzahl  $k$  durch

$$k = l \frac{2\pi}{L} \quad (\text{IV.3.31})$$

mit einer ganzen Zahl  $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  gegeben wird, so dass die periodischen Randbedingungen erfüllt werden.<sup>4</sup> Entsprechend sind die „ungestörten Energien“ einfach die

<sup>3</sup>Dieser störungstheoretische Zugang zur Quantenmechanik in periodischen Potentialen, der von den Zuständen eines freien Teilchens ausgeht, wird in der Festkörperphysik als *weak binding approximation* bezeichnet. Der komplementäre Ansatz, der von den Zuständen von in den einzelnen Gittermulden stark gebundenen Teilchen startet, liefert die ebenfalls sehr wichtige *tight binding approximation*.

<sup>4</sup>Man beachte, dass das „Netz“ der zulässigen Werte von  $k$  für große  $L$  beliebig fein gemacht werden kann. Die Einführung der periodischen Randbedingungen dient also in erster Linie dazu, das  $k$ -Kontinuum des freien Teilchens zu diskretisieren.

zugehörigen Eigenwerte des Operators der kinetischen Energie,

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

Da die Störung  $V$  periodisch in  $x$  ist mit der Periode  $a$ , kann sie gemäß

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{inKx} V_n \quad (\text{IV.3.33})$$

in eine Fourier-Reihe mit den Koeffizienten  $V_n$  entwickelt werden, wobei  $K = \frac{2\pi}{a}$  in Anlehnung an die früheren Überlegungen in Abschnitt II.4 die Ausdehnung der Brillouin-Zone im  $k$ -Raum angibt.<sup>5</sup> Die Matrixelemente des Störoperators erhalten daher die Form

$$\langle k'|V|k \rangle = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V_n \frac{1}{L} \int_0^L dx e^{i(k-k'+nK)x} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V_n \delta_{k',k+nK} , \quad (\text{IV.3.34})$$

so dass das periodische Potential nur Zustände des freien Teilchens „verbindet“, deren Wellenzahlen sich um ein ganzzahliges Vielfaches von  $K$  unterscheiden:

$$\langle k+nK|V|k \rangle = V_n . \quad (\text{IV.3.35})$$

Für die meisten Werte von  $k$  sind nun die zugehörigen ungestörten Energien  $\varepsilon_k$  und  $\varepsilon_{k+nK}$  deutlich voneinander verschieden, so dass keine (Fast-)Entartung vorliegt und die übliche Form der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie nach Abschnitt IV.2 herangezogen werden kann. In diesem Fall ergeben sich die „gestörten Wellenfunktionen“ nach Gl. (IV.2.24) in erster Ordnung von  $V$  zu

$$\begin{aligned} \varphi_k^{(1)}(x) &= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} + \sum_{n \neq 0} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k+nK)x} \frac{V_n}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+nK}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left( 1 + \sum_{n \neq 0} e^{inKx} \frac{V_n}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+nK}} \right) \\ &\equiv \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} u_k(x) , \end{aligned} \quad (\text{IV.3.36})$$

wobei die hier definierten Funktionen  $u_k(x)$  offensichtlich periodisch in  $x$  sind mit der Periode  $a$  des Potentials,  $u_k(x) = u_k(x+a)$ , so dass schon diese störungstheoretischen Näherungen das in Abschnitt II.4 formulierte Bloch-Theorem respektieren, dem die exakten Eigenfunktionen genügen müssen. Die Standardformel (IV.2.25) liefert die entsprechenden gestörten Energieeigenwerte in zweiter Ordnung:

$$E^{(2)}(k) = \varepsilon_k + V_0 + \sum_{n \neq 0} \frac{|V_n|^2}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+nK}} . \quad (\text{IV.3.37})$$

---

<sup>5</sup>Diesem eindimensionalen Modell liegt ein periodisches Gitter mit Gitterpunkten bei  $x_l = la$  zugrunde,  $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ; der „Vektor“  $K$  spannt das zugehörige „reziproke Gitter“ im  $k$ -Raum auf. Bei der Übertragung dieser Überlegungen auf höhere Raumdimensionen benötigt man anstelle von  $K$  geeignete Basisvektoren des dem dann betrachteten  $d$ -dimensionalen Gitter reziproken Gitters.

Ist allerdings  $k \approx -\frac{nK}{2}$ , also für Werte von  $k$  im Zentrum (für gerades  $n$ ) oder am Rande (für ungerades  $n$ ) einer Brillouin-Zone, hat man die ungefähre Gleichheit

$$\varepsilon_k \approx \frac{\hbar^2}{2m} \left( -\frac{nK}{2} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( -\frac{nK}{2} + nK \right)^2 \approx \varepsilon_{k+nK}, \quad (\text{IV.3.38})$$

und damit eine Fast-Entartung — bei genauer Gleichheit  $k = -\frac{nK}{2}$  sogar eine echte Entartung —, die die übliche Form der Störungsrechnung aufgrund der dabei auftretenden kleinen Energienenner unbrauchbar macht. Dagegen bietet sich genau die in Abschnitt IV.3.2 untersuchte Form der Störungsrechnung für fast entartete Zustände an: Diese verlangt nach Gl. (IV.3.26) die Diagonalisierung der exakten Hamilton-Matrix im Unterraum der beiden (fast) entarteten Zustände, hier also von

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_k + V_0 & V_n^* \\ V_n & \varepsilon_{k+nK} + V_0 \end{pmatrix} \\ = \left[ \frac{1}{2}(\varepsilon_k + \varepsilon_{k+nK}) + V_0 \right] \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(\varepsilon_k - \varepsilon_{k+nK}) & V_n^* \\ V_n & -\frac{1}{2}(\varepsilon_k - \varepsilon_{k+nK}) \end{pmatrix};$$

die Eigenwerte dieser Matrix beschreiben die Energien der gekoppelten Zustände, die sich unter dem Einfluss der Störung ausbilden:

$$\tilde{\varepsilon}_{\pm}(k) = \frac{1}{2}(\varepsilon_k + \varepsilon_{k+nK}) + V_0 \pm \sqrt{\frac{1}{4}(\varepsilon_k - \varepsilon_{k+nK})^2 + |V_n|^2}. \quad (\text{IV.3.39})$$

Hinreichend weit entfernt vom Entartungspunkt, nämlich für  $|\varepsilon_k - \varepsilon_{k+nK}| \gg |V_n|$ , hat man einfach  $\tilde{\varepsilon}_+(k) = \varepsilon_k + V_0$  und  $\tilde{\varepsilon}_-(k) = \varepsilon_{k+nK} + V_0$ , entsprechend den Vorhersagen der „normalen“ Störungstheorie in erster Ordnung. Am Entartungspunkt der ungestörten Zustände, also für  $k \rightarrow -n\frac{K}{2}$ , findet man dagegen

$$\tilde{\varepsilon}_{\pm}(k) \approx \varepsilon_{-n\frac{K}{2}} + V_0 \pm |V_n| : \quad (\text{IV.3.40})$$

Anstelle der ursprünglichen Kreuzungspunkte der ungestörten Energieparabeln (IV.3.32) führt die durch das periodische Potential bewirkte Abstoßung der Eigenwerte nun zu einer *Energielücke* der Größe

$$\Delta_n = 2|V_n|. \quad (\text{IV.3.41})$$

Wie die nachfolgende Abbildung IV.2 verdeutlicht, erklärt dieses „Aufbrechen“ der ungestörten Energieparabeln unter dem Einfluss der periodischen Störung und die Ausbildung von vermiedenen Kreuzungen genau nach dem zuvor schon in Abbildung IV.1 skizzierten Szenario das Entstehen von *Energiebändern* und *verbotenen Zonen* im Spektrum eines quantenmechanischen Teilchens in einem periodischen Potential; die Rolle des Parameters  $p_1$  in der früheren Abbildung IV.1 wird hier von der Wellenzahl  $k$  übernommen. Zwar sind die in diesem Abschnitt erzielten Resultate im Unterschied zu den exakten Resultaten für das in Abschnitt II.4 behandelte sehr spezielle Modellpotential „nur“ störungstheoretischer Natur, aber sie sind sehr allgemein können daher sofort



auf jedes konkrete periodische Potential angewandt werden. Insbesondere liefert die Gleichung (IV.3.41) eine wertvolle Abschätzung: Indiziert man die Bänder eines eindimensionalen periodischen Potentials, nach aufsteigender Energie geordnet, mit  $n = 1, 2, 3, \dots$ , so wird die Breite  $\Delta_n \approx 2|V_n|$  der Lücke zwischen den Bändern  $n$  und  $n + 1$  durch den  $n$ -ten Fourier-Koeffizienten des Potentials bestimmt.<sup>6</sup> Vor allem aber liefern die Überlegungen dieses Abschnitts jenseits aller Formeln auch eine Einsicht in eigentlichen Mechanismus, der der Bandbildung zugrunde liegt.

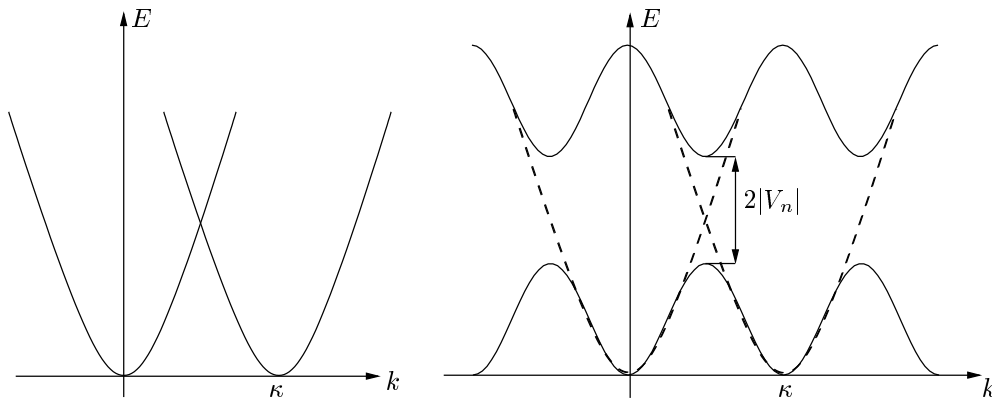


Abbildung IV.2: Entstehung von Energiebändern und verbotenen Zonen in einem periodischen Potential  $V(x) = V(x + a)$ : Für  $k = -\frac{nK}{2}$  (hier  $n = -1$ ) schneiden sich die um ganzzahlige Vielfache von  $K = \frac{2\pi}{a}$  gegeneinander versetzten Energieparabeln eines freien Teilchens. Unter dem Einfluss der Störung, also des periodischen Potentials, brechen diese Kreuzungen auf und werden zu vermiedenen Kreuzungen wie in Abbildung IV.1, wobei die Breite einer so entstehenden verbotenen Zone näherungsweise durch den doppelten Betrag des zugehörigen Fourier-Koeffizienten des Potentials gegeben wird.

## IV.4 Brillouin-Wigner-Störungstheorie

Die Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie liefert für die gestörten Zustände in höheren Ordnungen recht komplizierte Ausdrücke. Eine andere Form der Störungsreihe, die auf Brillouin und Wigner zurückgeht, bringt die Struktur der gestörten Zustände klarer zum Ausdruck. Ausgangspunkt dafür ist die volle Schrödinger-Gleichung

$$\lambda V|N\rangle = (E_n - H_0)|N\rangle ; \quad (\text{IV.4.1})$$

<sup>6</sup>Ein Beispiel für die Anwendung dieser Beziehung: Für das in Abschnitt II.4 vorgestellte optische Gitterpotential  $V(x) = \frac{\tilde{V}}{2} \cos(2k_L x)$  erhält man sofort die Abschätzung  $\Delta_1 \approx \tilde{V}/2$ . Für den realistischen Fall  $\tilde{V} = 5 E_R$ , für den die Bandstruktur in Abbildung II.14 dargestellt wurde, ist das noch in guter Übereinstimmung mit der exakten Breite der untersten Bandlücke,  $\Delta_1 = 2.441 E_R$ , obwohl ein solches Gitter bereits recht tief ist. Man beachte aber, dass die Berechnung der Breiten der Lücken zwischen den höheren Bändern im Rahmen der der Gleichung (IV.3.41) zugrunde liegenden Zwei-Zustands-Näherung nicht mehr möglich ist. Diese Berechnung erfordert die explizite Berücksichtigung auch der anderen Zustände, die die verbleibende Störung  $V_2$  in Gl. (IV.3.22) ergeben.

Skalarproduktbildung mit  $\langle m|$  liefert

$$\lambda \langle m|V|N\rangle = (E_n - \varepsilon_m) \langle m|N\rangle . \quad (\text{IV.4.2})$$

Mit der schon in Abschnitt **IV.2** benutzten Normierung  $\langle n|N\rangle = 1$  erhält man daraus insbesondere für  $m = n$  die bereits bekannte Gleichung (IV.2.19) für die gesamte durch die Störung verursachte Energieverschiebung zurück:

$$E_n - \varepsilon_n = \lambda \langle n|V|N\rangle . \quad (\text{IV.4.3})$$

Nun hat man die Entwicklung

$$|N\rangle = \sum_m |m\rangle \langle m|N\rangle = |n\rangle \underbrace{\langle n|N\rangle}_{=1} + \sum'_m |m\rangle \langle m|N\rangle , \quad (\text{IV.4.4})$$

deren Koeffizienten ebenfalls aus Gl. (IV.4.2) abgelesen werden können:

$$\langle m|N\rangle = \lambda \frac{\langle m|V|N\rangle}{E_n - \varepsilon_m} . \quad (\text{IV.4.5})$$

Also erfüllen die gestörten Zustände  $|N\rangle$  die exakte Beziehung

$$|N\rangle = |n\rangle + \lambda \sum'_m |m\rangle \frac{\langle m|V|N\rangle}{E_n - \varepsilon_m} . \quad (\text{IV.4.6})$$

Diese Gleichung bildet die Grundlage der Brillouin-Wigner-Störungsreihe. Auf den ersten Blick scheint sie nur begrenzten Wert zu haben, da sie auch auf der rechten Seite noch die gesuchten Zustände  $|N\rangle$  enthält. Aber gerade deswegen kann man diese Gleichung sehr leicht iterieren, also „in sich selbst einsetzen“: Man erhält dadurch sofort die Reihe

$$\begin{aligned} |N\rangle &= |n\rangle + \lambda \sum'_m |m\rangle \frac{\langle m|V|n\rangle}{E_n - \varepsilon_m} \\ &+ \lambda^2 \sum'_{j,m} |j\rangle \frac{\langle j|V|m\rangle}{E_n - \varepsilon_j} \frac{\langle m|V|n\rangle}{E_n - \varepsilon_m} \\ &+ \lambda^3 \sum'_{k,j,m} |k\rangle \frac{\langle k|V|j\rangle}{E_n - \varepsilon_k} \frac{\langle j|V|m\rangle}{E_n - \varepsilon_j} \frac{\langle m|V|n\rangle}{E_n - \varepsilon_m} \\ &+ \dots , \end{aligned} \quad (\text{IV.4.7})$$

deren Terme einfach in geschlossener Form angegeben werden können, allerdings noch die gesuchten Energien  $E_n$  der gestörten Zustände enthalten. Daher ist diese Reihe (IV.4.7) *keine* einfache Entwicklung nach Potenzen der Störstärke  $\lambda$ , denn auch  $E_n$  hängt noch von  $\lambda$  ab. Entwickelt man jedoch auch die Energienenner nach Potenzen von  $\lambda$ , so erhält man die Rayleigh-Schrödinger-Störungsreihe zurück: Aus Gl. (IV.4.3) folgt die bekannte Beziehung

$$E_n = \varepsilon_n + \lambda \langle n|V|n\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) , \quad (\text{IV.4.8})$$

also hat man weiter

$$\begin{aligned} \frac{1}{E_n - \varepsilon_m} &= \frac{1}{(\varepsilon_n - \varepsilon_m) \left( 1 + \frac{\lambda \langle n|V|n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} + \mathcal{O}(\lambda^2) \right)} \\ &= \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \left( 1 - \lambda \frac{\langle n|V|n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \right) + \mathcal{O}(\lambda^2) \end{aligned} \quad (\text{IV.4.9})$$

und damit auch

$$\begin{aligned} |N\rangle &= |n\rangle + \lambda \sum'_m |m\rangle \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \left( 1 - \lambda \frac{\langle n|V|n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \right) \langle m|V|n \rangle \\ &+ \lambda^2 \sum'_{j,m} |j\rangle \frac{\langle j|V|m \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_j} \frac{\langle m|V|n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \\ &+ \mathcal{O}(\lambda^3). \end{aligned} \quad (\text{IV.4.10})$$

Das ist genau der aus der Rayleigh-Schrödinger-Theorie bekannte Ausdruck (IV.2.28), wie erwartet.

Der Umstand, dass in der Brillouin-Wigner-Reihe (IV.4.7) noch die gesuchten Energien  $E_n$  der gestörten Zustände  $|N\rangle$  auftauchen, ist nicht unbedingt von Nachteil, da es dadurch möglich wird, *nichtlineare* Gleichungen zur Bestimmung von  $E_n$  aufzustellen. Bricht man diese Reihe etwa nach den ersten beiden Termen ab, erhält man

$$\begin{aligned} E_n - \varepsilon_n &= \lambda \langle n|V|N \rangle \\ &\approx \lambda \langle n|V|n \rangle + \lambda^2 \sum'_m \frac{|\langle n|V|m \rangle|^2}{E_n - \varepsilon_m}; \end{aligned} \quad (\text{IV.4.11})$$

die Lösung einer solchen nichtlinearen Gleichung für  $E_n$  kann erheblich genauer sein als das Resultat einer Potenzreihenentwicklung in niedriger Ordnung. Also insgesamt: Die Brillouin-Wigner-Störungstheorie verlangt mehr Fingerspitzengefühl als die eher „mechanisch“ aufzustellende Rayleigh-Schrödinger-Störungsreihe, kann dafür aber in den Fällen, in denen sie gut handhabbar ist, deutlich mächtiger sein.

## IV.5 Das Ritzsche Variationsverfahren

Während die Störungsrechnung gut geeignet ist, in der Störstärke stetige „Antworten“ auf eine kleine Störung zu erfassen, werden darüber hinaus auch *nichtperturbative* Verfahren für diejenigen Fälle benötigt, in denen eine scheinbar kleine Störung eine keineswegs kleine Auswirkung hat, so dass die Stetigkeitsvoraussetzung der Störungstheorie nicht erfüllt werden kann. Ein besonders einfaches und nicht zuletzt deswegen besonders wichtiges solches Verfahren, das Ritzsche Variationsverfahren, beruht auf folgendem Lemma:

*Für alle Zustandsvektoren  $|\psi\rangle \neq 0$  gilt die Ungleichung*

$$\frac{\langle \psi|H|\psi \rangle}{\langle \psi|\psi \rangle} \geq E_0, \quad (\text{IV.5.1})$$

*wobei  $E_0$  die Grundzustandsenergie des Hamilton-Operators  $H$  bezeichnet.*

Der Beweis dieser Ungleichung (IV.5.1) wird sehr einfach, wenn man von der Spektral-darstellung des Hamilton-Operators ausgeht: Aus

$$H = \sum_n |n\rangle E_n \langle n| \quad (\text{IV.5.2})$$

folgt für beliebiges  $|\psi\rangle \neq 0$  sofort

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= \sum_n \langle \psi | n \rangle E_n \langle n | \psi \rangle \\ &\geq E_0 \sum_n \langle \psi | n \rangle \langle n | \psi \rangle \\ &= E_0 \langle \psi | \psi \rangle ; \end{aligned} \quad (\text{IV.5.3})$$

das ist die Behauptung.

Wählt man also *irgendeine* Versuchsfunktion  $|\psi\rangle$ , so liefert die linke Seite der Ungleichung (IV.5.1), die als *Rayleigh-Quotient* bezeichnet wird, immer eine strenge *obere Schranke* für den exakten Wert der Grundzustandsenergie  $E_0$ . Je besser die Versuchsfunktion mit dem tatsächlichen Grundzustand übereinstimmt, umso weniger sollte die mit ihr ermittelte obere Schranke von dem tatsächlichen Wert von  $E_0$  abweichen. In der Praxis versucht man daher eine Funktion zu erraten, die den unbekanntem Grundzustand möglichst gut beschreibt und noch von einem oder mehreren Parametern abhängt. Dann werden diese Parameter so bestimmt, dass der Rayleigh-Quotient minimal wird; das so erhaltene Minimum liefert die bestmögliche Näherung für die Grundzustandsenergie, die im Rahmen des benutzten *Variationsansatzes* erhalten werden kann.

#### ■ Beispiel: Der anharmonische Oszillator

Ein sehr instruktives Beispiel für dieses Verfahren liefert der eindimensionale anharmonische Oszillator, dessen Hamilton-Operator durch

$$H = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} x^2 + \lambda x^4 \quad (\text{IV.5.4})$$

gegeben wird; ebenso wie schon bei der Behandlung des harmonischen Oszillators in Abschnitt II.1 wird hier die dimensionslose Koordinate (II.1.5) verwendet. Es ist von vornherein klar, dass eine Störungsreihe in  $\lambda$  den Konvergenzradius Null haben muss: Für *negative*  $\lambda$  mit beliebig kleinem Betrag kann das Potential  $V(x) = x^2/2 + \lambda x^4$  keine Bindungszustände besitzen, da dann  $V(x) \rightarrow -\infty$  für  $x \rightarrow \pm\infty$ ; eine Störungsreihe in  $\lambda$  mit positivem Konvergenzradius  $r$  müsste jedoch für *alle*  $\lambda$  mit  $|\lambda| < r$  konvergent sein. Andererseits ist ebenfalls offensichtlich, dass für alle  $\lambda \geq 0$  quadratintegrale Bindungszustände existieren.

Die Grundzustands-Wellenfunktion des anharmonischen Oszillators sollte der Grundzustandsfunktion (II.1.53) des harmonischen Oszillators ähneln, allerdings eine kleinere Breite besitzen, da sie durch den quartischen Anteil des Potentials „zusammengestaucht“ wird. Ein naheliegender Variationsansatz für den Grundzustand des anharmonischen Oszillators ist daher eine Gaußfunktion mit variabler Breite,

$$\psi_\alpha(x) = e^{-\alpha x^2}, \quad (\text{IV.5.5})$$

wobei  $\alpha$  als Variationsparameter dient; für  $\lambda = 0$  erhält man daraus mit  $\alpha = 1/2$  sogar den exakten Grundzustand.

Dieser Variationsansatz (IV.5.5) führt einerseits auf das Normierungsintegral

$$\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle = \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}, \quad (\text{IV.5.6})$$

andererseits mit

$$\frac{d^2}{dx^2} e^{-\alpha x^2} = (-2\alpha + 4\alpha^2 x^2) e^{-\alpha x^2} \quad (\text{IV.5.7})$$

auf die Gaußintegrale

$$\begin{aligned} \langle \psi_\alpha | H | \psi_\alpha \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2} \left( \alpha - 2\alpha^2 x^2 + \frac{1}{2} x^2 + \lambda x^4 \right) e^{-\alpha x^2} \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} \left( \alpha - \frac{2\alpha^2}{4\alpha} + \frac{1}{2 \cdot 4\alpha} + \frac{3\lambda}{4} \cdot \frac{1}{4\alpha^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.5.8})$$

und damit auf den Rayleigh-Quotienten

$$\frac{\langle \psi_\alpha | H | \psi_\alpha \rangle}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} = \frac{\alpha}{2} + \frac{1}{8\alpha} + \frac{3\lambda}{16\alpha^2}. \quad (\text{IV.5.9})$$

Durch Ableiten folgt daraus die Extremalbedingung

$$\frac{1}{2} - \frac{1}{8\alpha^2} - \frac{3\lambda}{8\alpha^3} = 0 \quad (\text{IV.5.10})$$

oder

$$\alpha^3 - \frac{1}{4}\alpha - \frac{3}{4}\lambda = 0. \quad (\text{IV.5.11})$$

Das ist die reduzierte Form einer kubischen Gleichung, die mit der Cardanischen Formel gelöst werden kann. (*Übungsaufgabe!*) Auf diese Weise findet man etwa für  $\lambda = 1/10$  den optimalen Wert  $\alpha_{\min} \approx 0.61060$  des Variationsparameters, und damit dann die im Rahmen des Variationsansatzes bestmögliche Abschätzung der Grundzustandsenergie:

$$\varepsilon_0^{\text{Var}} = \frac{\alpha_{\min}}{2} + \frac{1}{8\alpha_{\min}} + \frac{3}{160\alpha_{\min}^2} \approx 0.5603074 \quad \text{für } \lambda = \frac{1}{10}. \quad (\text{IV.5.12})$$

Wie erwartet besitzt diese Variationsnäherung für die Grundzustandsfunktion wegen  $\alpha_{\min} > 1/2$  eine geringere Breite als die Grundzustandsfunktion (II.1.53) des harmonischen Oszillators; die variationelle Grundzustandsenergie  $\varepsilon_0^{\text{Var}}$  des anharmonischen Oszillators übertrifft damit die (dimensionslose) Grundzustandsenergie  $\varepsilon_0^{(0)} = 1/2$  seines harmonischen Vorfahren.

Auch wenn die Rayleigh-Schrödinger-Störungsreihe, die von dem harmonischen Oszillator als „ungestörtem System“ ausgeht, nicht konvergent sein kann, so ist diese Reihe dennoch

nicht bedeutungslos: Sie bildet eine *asymptotische Reihe*, also eine Reihe, deren einzelne Glieder einen stark wachsenden Betrag besitzen, aber alternieren, so dass die bis zu dem  $N$ -ten Glied aufsummierten Partialreihen mit wachsendem  $N$  zunächst den gesuchten Wert immer genauer einschachteln, bevor sie schließlich divergieren; eine solche Reihe wird daher auch *semikonvergent* genannt. Vor diesem Hintergrund ist es sinnvoll, auch die per Störungsrechnung ermittelten Korrekturen der Energieeigenwerte zu betrachten: Nach längerer, aber nicht schwieriger Rechnung findet so man für den  $n$ -ten Eigenwert in erster und zweiter Ordnung die Korrekturen (*Übungsaufgabe!*)

$$\varepsilon_n^{(1)} = \lambda \left( \frac{3}{2}n^2 + \frac{3}{2}n + \frac{3}{4} \right) \quad (\text{IV.5.13})$$

und

$$\varepsilon_n^{(2)} = -\lambda^2 \left( \frac{17}{4}n^3 + \frac{51}{8}n^2 + \frac{59}{8}n + \frac{21}{8} \right); \quad (\text{IV.5.14})$$

insbesondere für den Grundzustand  $n = 0$  und  $\lambda = 1$  also

$$\begin{aligned} \varepsilon_0^{(1)}(1) &= +\frac{3}{4} \\ \varepsilon_0^{(2)}(1) &= -\frac{21}{8}. \end{aligned}$$

Die Tatsache, dass hier  $|\varepsilon_0^{(2)}(1)| > |\varepsilon_0^{(1)}(1)|$ , so dass die zweite Ordnung einen grösseren Beitrag liefert als die erste, deutet bereits auf die Divergenz der Störungsreihe hin.<sup>7</sup> Betrachtet man wie vorher wieder die „kleine“ Stärke  $\lambda = 1/10$  des quartischen Potentialterms und vergleicht dafür die Ergebnisse der Störungsrechnung in erster und zweiter Ordnung (bezeichnet als  $\text{RS}^{(1)}$  und  $\text{RS}^{(2)}$ ) sowie der Variationsrechnung mit der numerisch ermittelten, exakten Grundzustandsenergie, so erhält man die folgende Tabelle:

Verfahren	$\varepsilon_0$	relativer Fehler
exakt	0.559146	—
$\text{RS}^{(1)}$	0.575	+0.0284
$\text{RS}^{(2)}$	0.54875	-0.0186
Variation	0.560307	+0.0021

Damit ist das Resultat (IV.5.12) der vergleichsweise einfachen Variationsrechnung um eine Größenordnung genauer als das der bereits recht aufwändigen Rayleigh-Schrödinger-Störungsrechnung in zweiter Ordnung. Dieser Befund ist durchaus typisch: Sofern der Variationsansatz die wesentlichen Züge der unbekanntnen Grundzustandsfunktion widerspiegelt, ist der damit erhaltene Wert der Grundzustandsenergie meist sehr genau. ■

---

<sup>7</sup>Eine sehr detaillierte Untersuchung der Störungsreihe für den anharmonischen Oszillator, in der die Grundzustandskorrekturen sogar bis zur 75. Ordnung (!) numerisch angegeben werden, wurde von Carl M. Bender und Tai Tsun Wu vorgelegt: *Anharmonic Oscillator*, Physical Review **184**, 1231 (1969).

## IV.6 Die „Bilder“ der zeitlichen Entwicklung

### IV.6.1 Schrödinger- und Heisenberg-Bild

Ist der Hamilton-Operator  $H$  eines quantenmechanischen Systems zeitunabhängig, kann die zugehörige zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (\text{IV.6.1})$$

sehr einfach formal integriert werden: Offenbar gilt

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} |\psi(0)\rangle, \quad (\text{IV.6.2})$$

wobei die Exponentialfunktion eines Operators  $A$  wie üblich durch ihre Reihendarstellung definiert wird,

$$\exp(A) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^n}{n!}.$$

Einschieben des vollständigen Systems der Eigenzustände  $|E\rangle$  von  $H$  ergibt dann

$$|\psi(t)\rangle = \sum_E e^{-\frac{i}{\hbar} E t} |E\rangle \langle E | \psi(0)\rangle, \quad (\text{IV.6.3})$$

so dass jeder Eigenzustand  $|E\rangle$  bei der Zeitentwicklung lediglich einen Phasenfaktor  $e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$  erwirbt, wie bereits in Abschnitt (I.6.1) festgestellt wurde. Der in Gl. (IV.6.2) auftretende Operator

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \quad (\text{IV.6.4})$$

beschreibt nun sogar die Zeitentwicklung eines beliebigen Zustandes, denn für alle Anfangszustände  $|\psi(0)\rangle$  und alle Zeiten  $t > 0$  gilt die Abbildungsvorschrift

$$|\psi(t)\rangle = U(t) |\psi(0)\rangle. \quad (\text{IV.6.5})$$

Dieser Operator  $U(t)$  wird daher als *Zeitentwicklungsoperator* bezeichnet. Er ist *unitär*, denn offensichtlich ist  $U^{-1} = U^\dagger$ , so dass die Zeitentwicklung der Wellenfunktionen als eine durch  $t$  parametrisierte Schar unitärer Abbildungen aufgefasst werden kann. In formaler Hinsicht garantiert die Unitarität der Zeitentwicklung die Normerhaltung der Wellenfunktion, denn man hat sofort

$$\|\psi(t)\|^2 = \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | U^\dagger(t) U(t) | \psi(0) \rangle = \langle \psi(0) | \psi(0) \rangle = \|\psi(0)\|^2. \quad (\text{IV.6.6})$$

Schließlich gehorcht  $U(t)$  der Schrödinger-artigen Gleichung

$$i\hbar \dot{U} = H U. \quad (\text{IV.6.7})$$

Der zeitabhängige Erwartungswert eines Operators  $A$  für den sich in der Zeit entwickelnden Zustand  $|\psi(t)\rangle$  besitzt die Form

$$\langle A \rangle(t) = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | e^{\frac{i}{\hbar} H t} A e^{-\frac{i}{\hbar} H t} | \psi(0) \rangle, \quad (\text{IV.6.8})$$

wobei

$$\langle \psi(t) | = \left( e^{-\frac{i}{\hbar} H t} | \psi(0) \rangle \right)^\dagger = \langle \psi(0) | e^{\frac{i}{\hbar} H t} \quad (\text{IV.6.9})$$

verwendet wurde. Diese bisher skizzierte Sichtweise entspricht dem *Schrödinger-Bild* der quantenmechanischen Zeitentwicklung: Die Zustandsvektoren  $|\psi(t)\rangle$  sind zeitabhängig; ihre unitäre Zeitentwicklung wird durch die Evolutionsgleichung (IV.6.1) bestimmt und überträgt sich gemäß Gl. (IV.6.8) auf die experimentell zugänglichen Messgrößen, also die Erwartungswerte der Observablen  $A$ .

Diese Gleichung (IV.6.8) lässt sich jedoch auch anders auffassen. Definiert man nämlich den Operator

$$A_H(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H t} A e^{-\frac{i}{\hbar} H t} = U^\dagger A U, \quad (\text{IV.6.10})$$

der durch eine unitäre Transformation mit dem Zeitentwicklungsoperator  $U$  aus  $A$  hervorgeht, so erhält der Erwartungswert die Form

$$\langle A \rangle(t) = \langle \psi(0) | A_H(t) | \psi(0) \rangle. \quad (\text{IV.6.11})$$

In diesem Ausdruck wird nun die zeitliche Änderung des Erwartungswertes auf die Zeitabhängigkeit des Operators  $A_H(t)$  zurückgeführt, wogegen der betrachtete Zustand  $|\psi(0)\rangle$  unverändert bleibt. Diese dem Schrödinger-Bild mathematisch äquivalente Sichtweise wird das *Heisenberg-Bild* genannt; die Operatoren  $A_H(t)$ , die mittels der unitären Transformation (IV.6.10) in dieses „Bild“, also in diese Darstellung gebracht worden sind, werden als *Heisenberg-Operatoren* bezeichnet.

Da im Heisenberg-Bild die Zustände  $|\psi(0)\rangle$  zeitunabhängig sind und die Zeitabhängigkeit von den Operatoren getragen wird, muss in diesem Bild die Schrödinger-Gleichung durch eine Bewegungsgleichung für die Heisenberg-Operatoren ersetzt werden. Diese Gleichung ergibt sich unmittelbar aus der Definition (IV.6.10) durch Differentiation nach der Zeit: Man hat

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dA_H(t)}{dt} &= e^{\frac{i}{\hbar} H t} (-HA + AH) e^{-\frac{i}{\hbar} H t} + e^{\frac{i}{\hbar} H t} i\hbar \frac{\partial A}{\partial t} e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \\ &= [A_H(t), H] + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} A_H(t), \end{aligned} \quad (\text{IV.6.12})$$

wobei ausgenutzt wurde, dass  $H$  mit  $e^{\pm \frac{i}{\hbar} H t}$  kommutiert: Aus diesem Grund gilt

$$H_H(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H t} H e^{-\frac{i}{\hbar} H t} = H, \quad (\text{IV.6.13})$$

so dass die Heisenberg-Darstellung  $H_H(t)$  des Hamilton-Operators mit seiner Darstellung im Schrödinger-Bild übereinstimmt. Der zweite Term auf der rechten Seite der



Gl. (IV.6.12) ist hier als *Definition* von  $\frac{\partial}{\partial t} A_{\text{H}}(t) \equiv (\frac{\partial}{\partial t} A)_{\text{H}}(t)$  aufzufassen; er verschwindet, wenn der Schrödinger-(Bild-)Operator  $A$  nicht explizit zeitabhängig ist.

Betrachtet man als Beispiel etwa die Heisenberg-Darstellung  $\vec{r}_{\text{H}}(t)$  des Ortsoperators, so erhält man dafür die Bewegungsgleichung

$$i\hbar \frac{d\vec{r}_{\text{H}}(t)}{dt} = [\vec{r}_{\text{H}}(t), H] . \quad (\text{IV.6.14})$$

Ist nun  $H$  von der üblichen Form

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) , \quad (\text{IV.6.15})$$

so hat man weiterhin

$$H = H_{\text{H}}(t) = \frac{\vec{p}_{\text{H}}^2}{2m} + V(\vec{r}_{\text{H}}, t) . \quad (\text{IV.6.16})$$

Für die Komponenten der Heisenberg-Operatoren  $\vec{p}_{\text{H}}(t)$  und  $\vec{r}_{\text{H}}(t)$  findet man sofort die „gleichzeitige“ Vertauschungsrelation

$$[p_{\text{H},j}(t), r_{\text{H},k}(t)] = e^{\frac{i}{\hbar}Ht} [p_j, r_k] e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} = \frac{\hbar}{i} \delta_{j,k} , \quad (\text{IV.6.17})$$

so dass diese Komponenten bei gleichen Zeiten  $t$  den gleichen Vertauschungsrelationen gehorchen wie ihre Schrödinger-Gegenstücke.<sup>8</sup> Damit folgt schließlich aus den Gln. (IV.6.14) und (IV.6.15) die „klassische“ Bewegungsgleichung

$$i\hbar \frac{d\vec{r}_{\text{H}}(t)}{dt} = \left[ \vec{r}_{\text{H}}(t), \frac{\vec{p}_{\text{H}}^2(t)}{2m} \right] = i\hbar \frac{\vec{p}_{\text{H}}(t)}{m}$$

oder einfach

$$\frac{d\vec{r}_{\text{H}}(t)}{dt} = \frac{\vec{p}_{\text{H}}(t)}{m} . \quad (\text{IV.6.18})$$

Ebenso ist

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{p}_{\text{H}}(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [\vec{p}_{\text{H}}(t), H] \\ &= \frac{1}{i\hbar} [\vec{p}_{\text{H}}(t), V(\vec{r}_{\text{H}}(t))] \\ &= -\vec{\nabla} V(\vec{r}_{\text{H}}(t)) , \end{aligned} \quad (\text{IV.6.19})$$

so dass die quantenmechanischen Operatorgleichungen (IV.6.18) und (IV.6.19) die gleichen Formen annehmen wie die klassischen Hamiltonschen Gleichungen für die Bewegung eines klassischen Teilchens in einem Potential  $V(\vec{r})$ . Diese formale Übereinstimmung von

<sup>8</sup>Die „Gleichzeitigkeit“ ist hier entscheidend: Für  $t \neq t'$  hat man  $[p_{\text{H},j}(t), r_{\text{H},k}(t')] \neq \frac{\hbar}{i} \delta_{j,k}$ .

quantenmechanischen Bewegungsgleichungen im Heisenberg-Bild und klassischen Bewegungsgleichungen ist darauf zurückzuführen, dass die quantenmechanische unitäre Zeitentwicklung in ähnlicher Weise durch den Hamilton-Operator generiert wird wie die klassische kanonische Zeitentwicklung durch die Hamilton-Funktion: Die quantenmechanische Bewegungsgleichung (IV.6.12) besitzt die gleiche formale Struktur wie die klassische Gleichung (I.5.15); wenn man in jener klassischen Gleichung die klassische Observable  $A(p, q, t)$  durch den Heisenberg-Operator  $A_H(t)$  und die Poisson-Klammer  $\{\cdot, \cdot\}$  durch den skalierten Kommutator  $\frac{1}{\hbar}[\cdot, \cdot]$  ersetzt, erhält man ihr quantenmechanisches Gegenstück. Die klassisch-quantenmechanische Korrespondenz, die in Abschnitt I.5.2 auf der Ebene der Erwartungswerte festgestellt worden war, wird daher im Heisenberg-Bild auf der Ebene der Operatoren besonders deutlich.

### IV.6.2 Zeitordnung

In vielen praktisch wichtigen Fällen treten explizit zeitabhängige Hamilton-Operatoren auf. So beschreibt der Operator

$$H(t) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) - e \vec{\mathcal{E}}(t) \cdot \vec{r} \quad (\text{IV.6.20})$$

ein Teilchen der Ladung  $e$ , das sich unter Einfluss eines homogenen elektrischen Feldes  $\vec{\mathcal{E}}(t)$  in einem Potential  $V(\vec{r})$  bewegt. Auf diese Weise kann man etwa die Wechselwirkung atomar gebundener Elektronen mit einem äußeren klassischen Laserfeld modellieren: Da die Ausdehnung des atomaren Potentials deutlich kleiner ist als die Wellenlänge des Laserlichtes, kann das elektromagnetische Lichtfeld im Bereich des Potentials als räumlich konstant angesehen werden; im Rahmen der so genannten Dipolnäherung wird man dann auf den Operator (IV.6.20) geführt.

Auch die durch einen solchen explizit zeitabhängigen Hamilton-Operator  $H(t)$  generierte Zeitentwicklung entspricht einer Schar unitärer Abbildungen: Man hat wieder einen Zeitentwicklungsoperator  $U(t)$  mit der Eigenschaft, dass

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle \quad \text{für alle } |\psi(0)\rangle \text{ und alle } t > 0. \quad (\text{IV.6.21})$$

Während der Ausdruck (IV.6.4) für  $U(t)$  nur für zeitunabhängige Hamilton-Operatoren gilt, behält die Differentialgleichung (IV.6.7) ihre Gültigkeit auch für zeitabhängige  $H(t)$ : Aus der Abbildungsgleichung (IV.6.21) einerseits und der Schrödinger-Gleichung andererseits folgt nämlich sofort

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{dU(t)}{dt} |\psi(0)\rangle = H(t) U(t) |\psi(0)\rangle; \quad (\text{IV.6.22})$$

da diese Beziehung für alle Zustände  $|\psi(0)\rangle$  gelten muss, erhält man daraus die Operatorgleichung

$$i\hbar \frac{dU(t)}{dt} = H(t) U(t) \quad (\text{IV.6.23})$$

mit der von Gl. (IV.6.21) geforderten Anfangsbedingung  $U(0) = 1$ . Die Erwartungswerte einer Observablen  $A$  schreiben sich nun als

$$\langle A \rangle(t) = \langle \psi(0) | U^\dagger(t) A U(t) | \psi(0) \rangle, \quad (\text{IV.6.24})$$

so dass sich die Heisenberg-Darstellung  $A_H(t)$  des Operators  $A$  für zeitabhängige  $H(t)$  zwar nicht mehr aus der ersten, aber nach wie vor aus der zweiten der beiden Transformationsvorschriften (IV.6.10) ergibt:

$$A_H(t) = U^\dagger(t) A U(t). \quad (\text{IV.6.25})$$

Man könnte vermuten, dass in Verallgemeinerung der früheren Identität (IV.6.4) nun der Ausdruck

$$\text{„exp}\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' H(t')\right)\text{“}$$

eine konkrete Darstellung des Zeitentwicklungsoperators liefert. Diese Vermutung ist jedoch *nicht* richtig: Unter dem Integral taucht hier der Hamilton-Operator zu verschiedenen Zeitpunkten auf; im allgemeinen kommutiert  $H(t)$  für  $t \neq t'$  nicht mit  $H(t')$ . Um daher die richtige Lösung der Operatorgleichung  $i\hbar \dot{U} = H U$  konstruieren zu können, geht man aus von dem Reihenansatz

$$U(t) = U_0(t) + U_1(t) + U_2(t) + \dots, \quad (\text{IV.6.26})$$

wobei der Term  $U_n(t)$  proportional zur  $n$ -ten „Potenz“ von  $H$  sein soll, möglicherweise ausgewertet zu verschiedenen Zeitpunkten. Aus der Bestimmungsgleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} (U_0(t) + U_1(t) + U_2(t) + \dots) = H(t) (U_0(t) + U_1(t) + U_2(t) + \dots) \quad (\text{IV.6.27})$$

erhält man dann

$$i\hbar \frac{d}{dt} U_0(t) = 0, \quad (\text{IV.6.28})$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} U_1(t) = H(t) U_0(t),$$

$$\vdots$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} U_n(t) = H(t) U_{n-1}(t) \quad \text{für } n \geq 1. \quad (\text{IV.6.29})$$

Da nun  $U(0) = 1$ , liefert die Beziehung (IV.6.28) die Identität  $U_0(t) = 1$ ; das erfordert weiter  $U_n(0) = 0$  für alle  $n \geq 1$ . Aus der Beziehung (IV.6.29) findet man mit diesen Anfangsbedingungen rekursiv alle Glieder  $U_n(t)$  mit  $n \geq 1$ :

$$\begin{aligned} U_n(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' H(t') U_{n-1}(t') \\ &= \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' H(t') H(t'') U_{n-2}(t'') \\ &= \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \dots \int_0^{t^{(n-1)}} dt^{(n)} H(t') H(t'') \dots H(t^{(n)}). \end{aligned} \quad (\text{IV.6.30})$$

Man beachte, dass sich hier eine Reihung  $t \geq t' \geq t'' \geq \dots \geq t^{(n)}$  der Integrationsvariablen ergibt, so dass die Argumente von  $H$  in der letzten Zeile dieser Kette derart angeordnet sind, dass Operatoren mit „früheren“ Argumenten *rechts* von Operatoren stehen, die ein „späteres“ Argument tragen; daher werden diese „früheren“ Operatoren *vor* den „späteren“ auf die jeweiligen Zustände angewandt. Eine solche Anordnung eines Operatorproduktes mit von rechts nach links aufsteigenden (Zeit-)Argumenten wird als *Zeitordnung* bezeichnet. Man erhält somit den Zeitentwicklungsoperator für ein System mit einem zeitabhängigen Hamilton-Operator zunächst in der Reihenform

$$U(t) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \dots \int_0^{t^{(n-1)}} dt^{(n)} H(t') H(t'') \dots H(t^{(n)}) . \quad (\text{IV.6.31})$$

Um diesen Ausdruck kompakter schreiben zu können, wird der *Zeitordnungs-Operator*  $T$  eingeführt, also ein Operator, der die Zeitordnung von Operatorprodukten erzwingt: Es sei

$$T(A(t) B(t')) = \begin{cases} A(t) B(t') & \text{für } t \geq t' \\ B(t') A(t) & \text{für } t' > t ; \end{cases} \quad (\text{IV.6.32})$$

ebenso soll  $T$  die Zeitordnung von mehr als zwei Faktoren bewirken. Damit erhält man

$$\begin{aligned} T \left( \left( \int_0^t dt' H(t') \right)^2 \right) &= T \left( \int_0^t dt' H(t') \int_0^t dt'' H(t'') \right) \\ &= \int_0^t dt' \int_0^t dt'' T(H(t') H(t'')) . \end{aligned} \quad (\text{IV.6.33})$$

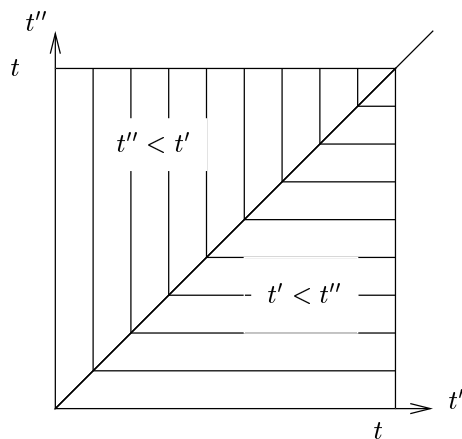


Abbildung IV.3: Skizze zur Auswertung des zeitgeordneten Doppelintegrals (IV.6.33): Unterhalb der Diagonalen ist  $t' > t''$ , oberhalb davon  $t'' > t'$ ; auf beiden Dreiecken nimmt das Integral den gleichen Wert an.

Die nun folgende Umformung wird durch die Abbildung IV.3 verdeutlicht: Das Integrationsgebiet ist ein Quadrat mit den Seiten  $0 \leq t' \leq t$  und  $0 \leq t'' \leq t$ . Unterhalb der

Diagonalen  $t' = t''$  ist  $t' > t''$ ; oberhalb davon ist  $t'' > t'$ . Integriert man also zunächst bei festgehaltenen  $t'$  über  $t''$ , so kann man das rechte untere Dreieck mit der Reihung  $H(t')H(t'')$  der Operatoren abarbeiten; integriert man dagegen bei festgehaltenen  $t''$  über  $t'$ , bewältigt man das linke obere Dreieck mit der Reihung  $H(t'')H(t')$ . Damit hat man die Aufteilung

$$\begin{aligned} T \left( \left( \int_0^t dt' H(t') \right)^2 \right) &= \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' H(t')H(t'') + \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' H(t'')H(t') \\ &= 2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' H(t')H(t''), \end{aligned} \quad (\text{IV.6.34})$$

wobei der letzte Schritt nur einer Umbenennung der beiden Integrationsvariablen entspricht. Verallgemeinert man diese geometrische Überlegung auf ein zeitgeordnetes Produkt von  $n$  gleichen Integralen, so erhält man mit den analogen Schritten die Identität

$$\begin{aligned} &T \left( \left( \int_0^t dt' H(t') \right)^n \right) \\ &= \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \dots \int_0^{t^{(n-1)}} dt^{(n)} T(H(t')H(t'') \dots H(t^{(n)})) \\ &= n! \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \dots \int_0^{t^{(n-1)}} dt^{(n)} H(t')H(t'') \dots H(t^{(n)}). \end{aligned} \quad (\text{IV.6.35})$$

Das verbleibende Integrationsgebiet in der letzten Zeile dieser Gleichung ist ein  $n$ -dimensionaler Simplex; insgesamt  $n!$  dieser  $n$ -Simplizes füllen einen  $n$ -dimensionalen Kubus aus, entsprechend den  $n!$  möglichen Anordnungen der Integrationsvariablen. Mit dieser Umformung erhält schließlich die Reihe (IV.6.31) für den Zeitentwicklungsoperator die bequem aussehende Form

$$\begin{aligned} U(t) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{1}{(i\hbar)^n} T \left( \left( \int_0^t dt' H(t') \right)^n \right) \\ &= T \left( \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' H(t') \right) \right), \end{aligned} \quad (\text{IV.6.36})$$

die sich von dem vielleicht vermuteten (falschen) Ausdruck genau um die Zeitordnung unterscheidet. Allerdings ist diese Darstellung des Zeitentwicklungsoperators eher symbolisch zu verstehen: Um im Falle konkreter Rechnungen den Operator  $T$  aufzulösen, muss man wieder zu der Reihendarstellung (IV.6.31) zurückkehren.

### IV.6.3 Das Wechselwirkungsbild

Bei der Beschreibung der Zeitentwicklung eines quantenmechanischen Systems tritt häufig die folgende Situation auf: Für  $t \leq t_0$  wird das Verhalten des Systems durch einen relativ einfachen, zeitunabhängigen Hamilton-Operator  $H_0$  bestimmt, so dass

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi^{(0)}(t)\rangle = H_0 |\psi^{(0)}(t)\rangle \quad \text{für } t \leq t_0. \quad (\text{IV.6.37})$$

Dabei soll diese Gleichung explizit lösbar sein, so dass die Wellenfunktion  $|\psi^{(0)}(t)\rangle$  für alle Zeiten  $t$  bekannt ist. Für  $t \geq t_0$  wird nun eine Störung  $V(t)$  wirksam, wie etwa ein Laserpuls, der bei  $t = t_0$  „eingeschaltet“ wird. Man hat dann die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = (H_0 + V(t)) |\psi(t)\rangle \quad \text{für } t > t_0, \quad (\text{IV.6.38})$$

wobei die Anfangsbedingung

$$|\psi(t)\rangle = |\psi^{(0)}(t)\rangle \quad \text{für } t = t_0 \quad (\text{IV.6.39})$$

vorgegeben ist. Es wird jedoch nur in sehr seltenen Ausnahmefällen möglich sein, auch  $|\psi(t)\rangle$  explizit in geschlossener Form anzugeben. Gesucht ist daher ein Schema, das die systematische Konstruktion von Näherungslösungen gestattet.

Dazu soll die Tatsache ausgenutzt werden, dass die von  $H_0$  generierte Zeitentwicklung bereits bekannt ist und „nur“ noch der Einfluss der Störung verstanden werden muss. Es liegt daher nahe, über die Transformationsgleichung

$$|\psi(t)\rangle_I = \left( e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \right)^\dagger |\psi(t)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\psi(t)\rangle \quad (\text{IV.6.40})$$

zu einer neuen Darstellung überzugehen, die sich dadurch auszeichnet, dass der durch  $H_0$  bedingte, bekannte Teil der Zeitentwicklung aus den transformierten Zuständen „herausgenommen“ wird, so dass diese transformierten Zustände  $|\psi(t)\rangle_I$  einer einfacheren Bewegungsgleichung gehorchen sollten. Tatsächlich erhält man mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung (IV.6.38) für  $|\psi(t)\rangle$  nun die neue Gleichung

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left( e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\psi(t)\rangle \right) \\ &= -e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} H_0 |\psi(t)\rangle + e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} \left( -H_0 |\psi(t)\rangle + (H_0 + V(t)) |\psi(t)\rangle \right) \\ &= V_I(t) |\psi(t)\rangle_I, \end{aligned} \quad (\text{IV.6.41})$$

wobei  $V_I(t)$  gegeben wird durch

$$V_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} V(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t}. \quad (\text{IV.6.42})$$

Diese Darstellung der Zeitentwicklung, die die Zustände  $|\psi(t)\rangle_I$  benutzt, wird *Wechselwirkungsbild* genannt;<sup>9</sup> auch die Bezeichnung *Dirac-Darstellung* wird häufig verwendet. Das entscheidende, durch den Ansatz (IV.6.40) erzwungene Merkmal dieser Darstellung wird in der vorletzten Zeile der Umformung (IV.6.41) sichtbar: Der Operator  $H_0$  fällt aus der Schrödinger-Gleichung für  $|\psi(t)\rangle_I$  heraus, so dass dessen Zeitentwicklung nur durch den in das Wechselwirkungsbild transformierten Wechselwirkungsoperator  $V_I(t)$  bestimmt wird.

<sup>9</sup>Der Index „I“ für diese Darstellung ergibt sich aus der englischen Bezeichnung *interaction picture*.

Integration der Gleichung (IV.6.41) liefert nun die äquivalente Integralgleichung

$$|\psi(t)\rangle_I = |\psi(t_0)\rangle_I + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') |\psi(t')\rangle_I. \quad (\text{IV.6.43})$$

Diese Gleichung erinnert an die im Rahmen der Brillouin-Wigner-Störungstheorie behandelte Gleichung (IV.4.6): Auch hier taucht der gesuchte Zustand unter dem Integral auf der rechten Seite wieder auf, so dass eine formale Lösung dieser Gleichung wieder durch Iteration konstruiert werden kann:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle_I &= |\psi(t_0)\rangle_I \\ &+ \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') |\psi(t_0)\rangle_I \\ &+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' V_I(t') V_I(t'') |\psi(t_0)\rangle_I \\ &+ \dots \\ &= \left( 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \dots \right. \\ &\quad \left. \dots \int_{t_0}^{t^{(n-1)}} dt^{(n)} V_I(t') V_I(t'') \dots V_I(t^{(n)}) \right) |\psi(t_0)\rangle_I. \end{aligned} \quad (\text{IV.6.44})$$

Diese Reihe (IV.6.44) wird häufig als *Neumann-Reihe* bezeichnet. Da sich bei der Iteration die „Potenzen“ der Operatoren  $V_I(t)$  automatisch als zeitgeordnete Produkte ergeben, lässt sich nun auch diese Reihe ebenso wie vorher die Reihe (IV.6.31) mit Hilfe des Zeitordnungsoperators  $T$  kompakt zusammenfassen:

$$|\psi(t)\rangle_I = T \left( \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') \right) \right) |\psi(t_0)\rangle_I. \quad (\text{IV.6.45})$$

Es stellt sich nun allerdings die Frage, welchen Sinn die Transformation in das Wechselwirkungsbild haben kann. Denn natürlich hätte auch die ursprünglich gegebene Schrödinger-Gleichung (IV.6.38) mit dem vollen Hamilton-Operator  $H(t) = H_0 + V(t)$  schon im Schrödinger-Bild in eine Integralgleichung überführt werden können, nämlich in

$$|\psi(t)\rangle = |\psi(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') |\psi(t')\rangle; \quad (\text{IV.6.46})$$

die Iteration dieser Gleichung in genauer Analogie zu Gl. (IV.6.44) hätte sofort auf den schon bekannten Ausdruck

$$|\psi(t)\rangle = T \left( \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') \right) \right) |\psi(t_0)\rangle \quad (\text{IV.6.47})$$

geführt. Was also „gewinnt“ man durch die Benutzung des Wechselwirkungsbildes? — Dazu eine Modellüberlegung: Versucht man, die Gleichung

$$x = 1 + ax \quad \text{mit } a \neq 1 \quad (\text{IV.6.48})$$

für eine reelle Unbekannte  $x$  ebenso wie vorher die Integralgleichungen (IV.6.43) oder auch (IV.6.46) iterativ zu lösen, indem man diese Gleichung „in sich selbst einsetzt“, so erhält man die Reihe

$$\begin{aligned} x &= 1 + a \left( 1 + a \left( 1 + a \left( 1 + \dots \right) \right) \right) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} a^n, \end{aligned} \quad (\text{IV.6.49})$$

die jedoch nur für  $|a| < 1$  gegen die tatsächliche Lösung

$$x = \frac{1}{1-a} \quad (\text{IV.6.50})$$

konvergiert. Ein solches Konvergenzproblem stellt sich auch bei der formalen Konstruktion der Neumann-Reihe (IV.6.44) sowie bei der formalen Reihendarstellung (IV.6.31) des Zeitentwicklungsoperators: Unter welchen Voraussetzungen können diese Reihen überhaupt konvergieren?

Eine präzise Antwort auf diese Frage wird in der Funktionalanalysis gegeben: Dort wird gezeigt, dass eine Neumann-Reihe  $\sum_{n=0}^{\infty} A^n$  für einen linearen, stetigen Operator  $A$  (mit  $A^0 = 1$ ) konvergiert, wenn die Operatornorm von  $A$  der Bedingung  $\|A\| < 1$  genügt; das Beweisprinzip beruht letztlich auf der geometrischen Reihe (IV.6.49). Diese Einsicht führt auf den entscheidenden Unterschied zwischen der Reihe (IV.6.31) im Schrödinger-Bild und ihrem Gegenstück (IV.6.44) im Wechselwirkungsbild: In der ersten Reihe (IV.6.31) werden Produkte des vollen Hamilton-Operators  $H(t) = H_0 + V(t)$  aufgebaut; in der zweiten Reihe (IV.6.44) dagegen nur Produkte des in das Wechselwirkungsbild transformierten, idealerweise „kleinen“ Störoperators (IV.6.42). Von daher darf man hoffen, dass die Konvergenzeigenschaften der Neumann-Reihe im Wechselwirkungsbild wesentlich günstiger sind als die der Reihe (IV.6.31) im Schrödinger-Bild. Oder anders ausgedrückt: Wenn man nicht alle Terme dieser Neumann-Reihe berechnet, sondern die Reihe nach endlich vielen Termen abbricht, sollte man eine gute Näherung erhalten — das ist der Grundgedanke der zeitabhängigen Störungstheorie.

## IV.7 Zeitabhängige Störungstheorie: Die „goldene Regel“

Es wird nun vorausgesetzt, dass sich das System für  $t \leq t_0$  in einem Eigenzustand  $|0\rangle$  von  $H_0$  befunden hat; dabei muss es sich nicht unbedingt um den Grundzustand handeln. Für  $t > t_0$  wirke eine Störung  $V(t)$ . Diese Störung bewirkt „Übergänge“ in andere Eigenzustände von  $H_0$ : Die Amplitude dafür, das System zum Zeitpunkt  $t$  im Zustand  $|n\rangle$  zu beobachten, ist

$$\langle n | \psi(t) \rangle = \langle n | e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} | \psi(t) \rangle_I = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \langle n | \psi(t) \rangle_I. \quad (\text{IV.7.1})$$



Sofern die Störung nur schwach ist, sollte es zumindest für gewisse Zeiträume ausreichend sein, den sich aus  $|\psi(t_0)\rangle = |0\rangle$  heraus entwickelnden Zustand im Wechselwirkungsbild durch nur wenige Terme der Neumann-Reihe (IV.6.44) zu approximieren. Beschränkt man sich sogar ganz auf die Beiträge in nullter und erster Ordnung von  $V$ , hat man

$$|\psi(t)\rangle_I = |0\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t')|0\rangle; \quad (\text{IV.7.2})$$

daraus folgt sofort

$$\langle n|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle n|V_I(t')|0\rangle. \quad (\text{IV.7.3})$$

Da nun  $V_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} V(t) e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}$ , gilt weiterhin

$$\langle n|V_I(t')|0\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_0)t'} \langle n|V(t')|0\rangle. \quad (\text{IV.7.4})$$

Damit ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit von  $|0\rangle$  nach  $|n\rangle \neq |0\rangle$  in niedrigster Ordnung der Ausdruck

$$P_{0 \rightarrow n}(t) = |\langle n|\psi(t)\rangle|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^t dt' e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_0)t'} \langle n|V(t')|0\rangle \right|^2. \quad (\text{IV.7.5})$$

Dieses allgemeine Resultat wird nun auf eine idealisierte Situation angewandt: Die Störung soll zum Zeitpunkt  $t_0 = 0$  „instantan“, also plötzlich mit voller Stärke eingeschaltet werden und dann konstant bleiben, so dass

$$V(t) = \begin{cases} 0 & , \quad t < 0 \\ V & , \quad t \geq 0. \end{cases} \quad (\text{IV.7.6})$$

Damit kann das Integral in Gl. (IV.7.5) sehr leicht ausgewertet werden:

$$P_{0 \rightarrow n}(t) = \left| \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_0)t} - 1}{E_n - E_0} \langle n|V|0\rangle \right|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{(E_n - E_0)t}{2\hbar}\right)}{\left(\frac{E_n - E_0}{2}\right)^2} |\langle n|V|0\rangle|^2. \quad (\text{IV.7.7})$$

Der in der Abbildung IV.4 skizzierte zeitabhängige Faktor

$$f(E_n) = \frac{\sin^2\left(\frac{(E_n - E_0)t}{2\hbar}\right)}{\left(\frac{E_n - E_0}{2}\right)^2} \quad (\text{IV.7.8})$$

wächst für kleine Zeiten  $t$  (also unmittelbar nach dem Einschalten der Störung) für alle  $E_n \neq E_0$ , also für alle Endzustände mit einer anderen Energie als der des Anfangszustandes, quadratisch an;  $f(E_n) \approx (t/\hbar)^2$  für  $t \ll \hbar/|E_n - E_0|$ . Für größere Zeiten ist er jedoch nur noch für diejenigen  $E_n$  wesentlich von Null verschieden, die unter das Zentralmaximum bei  $E_n = E_0$  fallen, die also die Ungleichung

$$|E_n - E_0| \lesssim \frac{2\pi\hbar}{t} \quad (\text{IV.7.9})$$

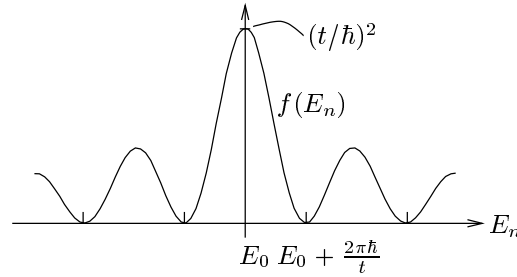


Abbildung IV.4: Der Faktor (IV.7.8) in Abhängigkeit von der Energie  $E_n$  des Endzustandes: Das Maximum bei  $E_n = E_0$  beträgt  $(t/\hbar)^2$ ; die ersten dem Maximum benachbarten Nullstellen treten auf für  $E_n = E_0 \pm 2\pi\hbar/t$ . Die Fläche unter dem Graphen ist daher proportional zu  $t/\hbar$ .

erfüllen. Als Reaktion auf das schlagartige Einschalten der Störung (IV.7.6) kann das System daher innerhalb eines Zeitintervalls  $\Delta t$  in einen Zustand übergehen, dessen Energie um einen Betrag  $\Delta E$  von der des Anfangszustandes verschieden ist, wobei die Größe des möglichen „Energiesprungs“ mit der Zeit abnimmt:

$$\Delta E \cdot \Delta t \lesssim 2\pi\hbar. \quad (\text{IV.7.10})$$

Wenn nun das Spektrum des betrachteten Systems *diskret* ist, so dass  $E_n$  und  $E_0$  zwei voneinander verschiedene, isolierte Eigenwerte bilden, so oszilliert die Übergangswahrscheinlichkeit (IV.7.7) im Laufe der Zeit mit der Periode  $2\pi\hbar/|E_n - E_0|$ . Für  $E_n = E_0$  wächst sie proportional zu  $t^2$ , solange die erste Ordnung der Störungstheorie, die auf der Näherung (IV.7.2) beruht, ihre Gültigkeit behält. Zu späteren Zeiten sind die hierbei unterdrückten Terme von höherer Ordnung in  $V$  nicht mehr vernachlässigbar und verhindern ein Anwachsen der Wahrscheinlichkeit über die Unitaritätsschranke, also auf Werte, die größer sind als eins.

Viel größere Bedeutung erhält der Ausdruck (IV.7.7) allerdings dann, wenn der Endzustand  $|n\rangle$  ein Element eines *Kontinuums* von Energieeigenzuständen ist, oder einer Gruppe energetisch *sehr* eng benachbarter Zustände: Dann sei  $\rho(E)$  die *Zustandsdichte* bei der Energie  $E$ , so dass das Produkt  $\rho(E) \Delta E$  die Anzahl der Zustände angibt, die in einem kleinen Intervall  $\Delta E$  um  $E$  herum liegen. Setzt man weiter voraus, dass das Übergangsmatrixelement  $\langle n|V|0\rangle$  für die Gruppe der Zustände  $|n\rangle$ , die unter das Zentralmaximum des Faktors (IV.7.8) fallen, nahezu konstant ist, so ergibt sich die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in *irgendeinen* dieser Endzustände in der Form

$$\sum_{\substack{n \\ \text{unter Maximum}}} P_{0 \rightarrow n}(t) \approx |\langle n|V|0\rangle|^2 \int_{\substack{\text{unter} \\ \text{Maximum}}} dE \rho(E) f(E). \quad (\text{IV.7.11})$$

Da die Breite des Maximums proportional zu  $t^{-1}$  abnimmt, kann auch  $\rho(E)$  für hinreichend große  $t$  als Konstante vor das Integral gezogen werden. Das verbleibende Integral wird

dann sehr gut durch ein Integral über alle  $E$  approximiert:

$$\begin{aligned}
 \int_{\substack{\text{unter} \\ \text{Maximum}}} dE \varrho(E) f(E) &\approx \varrho(E_0) \left(\frac{t}{\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{\sin^2\left(\frac{(E-E_0)t}{2\hbar}\right)}{\left(\frac{(E-E_0)t}{2\hbar}\right)^2} \\
 &= \varrho(E_0) \left(\frac{t}{\hbar}\right)^2 \frac{2\hbar}{t} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\sin^2 x}{x^2} \\
 &= \varrho(E_0) \frac{2\pi t}{\hbar} .
 \end{aligned} \tag{IV.7.12}$$

Damit wächst die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in einen der betrachteten Endzustände während des Zeitintervalls, in dem diese störungstheoretische Näherung Gültigkeit besitzt, proportional zu  $t$  an, so dass die zugehörige *Übergangsrate*  $\Gamma$  konstant ist: Man hat insgesamt

$$\sum_{\substack{n \\ \text{unter Maximum}}} P_{0 \rightarrow n}(t) = \Gamma t , \tag{IV.7.13}$$

wobei

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|V|0\rangle|^2 \varrho(E) \Big|_{E=E_0} . \tag{IV.7.14}$$

Dieser Ausdruck für die Übergangsrate besitzt einen derart großen Anwendungsbereich, dass er von Enrico Fermi als „goldene Regel“ bezeichnet worden ist.

Man kann diese Goldene Regel (IV.7.14) auch dadurch erhalten, dass man die Funktion (IV.7.8) für große Zeiten  $t$  im Sinne der vorherigen Herleitung als  $\delta$ -Funktion auffasst, nämlich

$$f(E_n) = \frac{\sin^2\left(\frac{(E_n-E_0)t}{2\hbar}\right)}{\left(\frac{E_n-E_0}{2}\right)^2} \approx \frac{2\pi}{\hbar} t \delta(E_n - E_0) ; \tag{IV.7.15}$$

damit erhält man die Übergangswahrscheinlichkeit für einen der Endzustände in der Form

$$P_{0 \rightarrow n}(t) \approx \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|V|0\rangle|^2 \delta(E_n - E_0) \cdot t . \tag{IV.7.16}$$

Die Summation über alle der möglichen Endzustände übersetzt sich dann in ein Integral über deren Energien, das mit der Zustandsdichte gewichtet wird; die „energieerhaltende  $\delta$ -Funktion“ liefert schließlich die Zustandsdichte bei  $E_n = E_0$ .

Anzumerken bleibt, dass der Ausdruck (IV.7.16) nicht für alle Zeiten  $t$  anwendbar ist: Damit das Zentralmaximum nur die betrachtete Gruppe der Endzustände „trifft“, die ein Intervall der Breite  $\Delta E$  abdecken mögen, muss  $\Delta E \gg 2\pi\hbar/t$  oder

$$t \gg \frac{2\pi\hbar}{\Delta E} \tag{IV.7.17}$$

vorausgesetzt werden. Andererseits muss die Breite des Zentralmaximums so groß bleiben, dass sehr viele Zustände unter dieses Maximum fallen. Wenn also die Endzustände einen (sehr kleinen) Niveauabstand  $\delta E$  besitzen, darf dieser nicht aufgelöst werden:

$$t \ll \frac{2\pi\hbar}{\delta E} . \quad (\text{IV.7.18})$$

Es mag vielleicht überraschen, dass ein Resultat, das unter sehr speziellen Annahmen an die Zeitabhängigkeit der Störung (IV.7.6) gewonnen wurde, einen derart universellen Gültigkeitsbereich besitzt, dass es sogar als „Goldene Regel“ bezeichnet wird. Tatsächlich ist dieses Resultat jedoch sehr unempfindlich gegenüber der Art und Weise, wie die Störung eingeschaltet wird. Zur Erläuterung dieses Sachverhaltes sei nun

$$V(t) = \begin{cases} e^{\eta t} V & , \quad t \leq 0 \\ V & , \quad t > 0 , \end{cases} \quad (\text{IV.7.19})$$

so dass die Störung für einen kleinen positiven Einschaltparameter  $\eta$  nur langsam auf  $V$  anwächst. Damit erhält man aus Gl. (IV.7.3) mit  $t_0 \rightarrow -\infty$  und  $t < 0$  die Übergangsamplitude

$$\begin{aligned} \langle n|\psi(t)\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{\eta t'} e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_0)t'} \langle n|V|0\rangle \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \frac{e^{\eta t + \frac{i}{\hbar}(E_n - E_0)t}}{E_0 - E_n + i\hbar\eta} \langle n|V|0\rangle ; \end{aligned} \quad (\text{IV.7.20})$$

das liefert die Übergangswahrscheinlichkeit

$$|\langle n|\psi(t)\rangle|^2 = \frac{e^{2\eta t}}{(E_0 - E_n)^2 + (\hbar\eta)^2} |\langle n|V|0\rangle|^2 . \quad (\text{IV.7.21})$$

Daraus ergibt sich die partielle Übergangsrate für einen einzigen Endzustand durch Ableiten nach der Zeit:

$$\Gamma_{0 \rightarrow n} = e^{2\eta t} \frac{2\eta}{(E_0 - E_n)^2 + (\hbar\eta)^2} |\langle n|V|0\rangle|^2 . \quad (\text{IV.7.22})$$

Die hier auftauchende Lorentz-Funktion

$$g(E) = \frac{2\eta}{(E - E_0)^2 + (\hbar\eta)^2} \quad (\text{IV.7.23})$$

besitzt für  $\eta \rightarrow 0$  ein scharfes Maximum bei  $E = E_0$ , außerdem gilt

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dE g(E) &= \frac{2}{\hbar^2\eta} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{1}{\left(\frac{E-E_0}{\hbar\eta}\right)^2 + 1} \\ &= \frac{2}{\hbar^2\eta} \hbar\eta \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{x^2 + 1} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} . \end{aligned} \quad (\text{IV.7.24})$$

Damit erhält man aus der Beziehung (IV.7.22) im Grenzfall  $\eta \rightarrow 0$ , also für einen *sehr* langsamen Einschaltprozess, den Ausdruck

$$\Gamma_{0 \rightarrow n} \approx \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|V|0\rangle|^2 \delta(E_n - E_0), \quad (\text{IV.7.25})$$

der genau dem vorherigen Resultat (IV.7.16) entspricht, das jedoch für den anderen Extremfall eines plötzlichen Einschaltvorganges erhalten worden war.

### IV.7.1 Beispiel: Potentialstreuung

Als typisches Beispiel für die Anwendung der „Goldenen Regel“ (IV.7.14) soll nun die Streuung quantenmechanischer Teilchen an einem Potential  $V(\vec{r})$  behandelt werden. Die physikalische Situation ist in Abbildung IV.5 dargestellt: Ein Strom von Teilchen mit scharf eingestellter Energie, dargestellt durch eine ebene Welle mit Wellenzahlvektor  $\vec{k}$ , wird auf ein feststehendes Target geschossen, das ein Potential  $V(\vec{r})$  verursacht. Teilchen, die an diesem Potential gestreut werden, bewegen sich nach dem Streuprozess in alle möglichen Richtungen und werden daher zunächst durch eine auslaufende Kugelwelle beschrieben. Ein Detektor, dessen Öffnung lediglich ein kleines Raumwinkelement  $d\Omega$  überdeckt, registriert nur die in dieses Raumwinkelement gestreuten Teilchen, so dass die Endzustände der so beobachteten Teilchen lokal gegeben werden durch ebene Wellen mit Wellenzahlvektoren  $\vec{k}'$ , die in die Richtung von  $d\Omega$  zeigen.

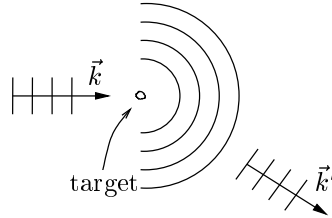


Abbildung IV.5: Skizze zur quantenmechanischen Behandlung der Potentialstreuung: Ein Strahl von Teilchen mit scharfer Energie wird an einem feststehenden Target gestreut. Der „einlaufende“ Anfangszustand entspricht einer ebenen Welle mit scharfem Wellenzahlvektor  $\vec{k}$ ; die „auslaufenden“ Endzustände werden lokal charakterisiert durch ebene Wellen mit Wellenzahlvektoren  $\vec{k}'$ .

Eine experimentell zugängliche Größe, die Auskunft über das streuende Potential  $V(\vec{r})$  vermittelt, ist der *differentielle Wirkungsquerschnitt*  $d\sigma/d\Omega$ : Dieser ergibt sich aus der Berechnungsvorschrift

$$d\sigma = \frac{\text{Anzahl der je Zeiteinheit nach } d\Omega \text{ gestreuten Teilchen}}{\text{Intensität des einfallenden Teilchenstroms}}. \quad (\text{IV.7.26})$$

Damit ist der Zähler eine Übergangsrate, die hier mit Hilfe der „Goldenen Regel“, also auf der Grundlage der zeitabhängigen Störungstheorie in erster Ordnung von  $V$  berechnet werden soll; er trägt naturgemäß die Dimension  $(\text{Zeit})^{-1}$ . Diese Übergangsrate ist noch

proportional zur Zahl der „Streuversuche“, also zur Zahl der pro Fläche und Zeit auf das Target geschossenen Teilchen, und zum Raumwinkelement  $d\Omega$ . Indem die beobachtete Anzahl der gestreuten Teilchen durch die Intensität des einfallenden Stroms geteilt wird, wird die Streurrate auf die Zahl der Streuversuche normiert; die resultierende Größe  $d\sigma/d\Omega$  hängt daher *nur* noch vom streuenden Potential  $V(\vec{r})$ , *nicht* aber von den gestreuten Teilchen ab. Offenbar trägt  $d\sigma/d\Omega$  die Dimension einer *Fläche*: Der differentielle Wirkungsquerschnitt entspricht also der Fläche, die das Target den einlaufenden Teilchen für den betrachteten Streuprozess effektiv entgegenstellt.

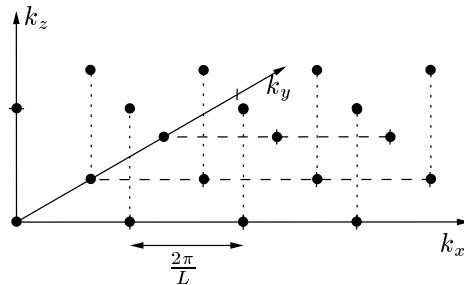


Abbildung IV.6: Zur „Diskretisierung des Kontinuums“: Wird das betrachtete System auf einen Kubus  $L^3$  eingeschränkt, auf dessen Oberfläche periodische Randbedingungen gestellt werden, so entsprechen die möglichen Zustände (IV.7.27) im  $k$ -Raum den Punkten eines kubischen Gitters mit der „Gitterkonstanten“  $2\pi/L$ .

Da die „einlaufenden“ (Anfangs-) und die „auslaufenden“ (End-)Zustände durch ebene Wellen beschrieben werden können, wird zur Berechnung von  $d\sigma/d\Omega$  die Basis der Impuls-Eigenzustände herangezogen:

$$\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}. \quad (\text{IV.7.27})$$

Ähnlich wie bei der störungstheoretischen Berechnung der Energiebänder eines periodischen Potentials in Abschnitt IV.3.3 wird hier das Gesamtsystem auf einen (sehr) großen Kubus  $L^3$  eingeschränkt, auf dessen Oberfläche periodische Randbedingungen an die Wellenfunktionen gestellt werden. Die Komponenten der Wellenzahlvektoren  $\vec{k}$  sind daher ganzzahlige Vielfache von  $2\pi/L$  und damit nicht mehr kontinuierlich, sondern *diskret*, also abzählbar; wie die Abbildung IV.6 verdeutlicht, entsprechen die mit den Randbedingungen verträglichen Basiszustände im  $k$ -Raum den Punkten eines kubischen Gitters mit der „Gitterkonstanten“  $2\pi/L$ . Die Systemlänge  $L$  spielt die Rolle einer unphysikalischen Hilfsgröße, die die „Feinheit“ der Diskretisierung des Kontinuums beschreibt; alle mit Hilfe dieser Diskretisierung berechneten Observablen müssen natürlich von  $L$  unabhängig sein.<sup>10</sup>

<sup>10</sup>Man vergleiche diese Argumentation mit derjenigen, die in Abschnitt I.1.1 bei der Herleitung der Planckschen Strahlungsformel gegeben wurde: Dort wurden Dirichlet-Randbedingungen für einen Kubus  $L^3$  gestellt, so dass die Gitterkonstante im  $k$ -Raum durch  $\pi/L$  gegeben wurde. Daher ist die Zustandsdichte im  $k$ -Raum für Dirichlet-Randbedingungen  $2^3$ -fach größer als für die hier benutzten periodischen

Die benötigten Übergangsmatrixelemente sind nun

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle &= \int d^3r \frac{e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}}}{L^{3/2}} V(\vec{r}) \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{L^{3/2}} \\
 &= \frac{1}{L^3} \int d^3r e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) \\
 &= \frac{1}{L^3} \widehat{V}(\vec{k}' - \vec{k}) ,
 \end{aligned} \tag{IV.7.28}$$

werden also durch die Fourier-Transformierte  $\widehat{V}$  des Potentials  $V$  gegeben. Die Partialrate für einen Übergang in einen einzigen der möglichen Endzustände folgt nun aus der bekannten Gl. (IV.7.16):

$$\Gamma_{\vec{k} \rightarrow \vec{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|\widehat{V}(\vec{k}' - \vec{k})|^2}{L^6} \delta(E_k - E_{k'}) , \tag{IV.7.29}$$

wobei

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{IV.7.30}$$

die Energie eines freien Teilchens mit dem Impuls  $\hbar \vec{k}$  angibt. Um nun den Nenner der rechten Seite der definierenden Beziehung (IV.7.26) zu berechnen, müssen diese Partialraten für alle Endzustände  $|\vec{k}'\rangle$  aufsummiert werden, die zu dem Raumwinkelement  $d\Omega$  gehören; dieser Nenner erhält also die Form

$$d\Gamma = \sum_{\vec{k}' \text{ in } d\Omega} \Gamma_{\vec{k} \rightarrow \vec{k}'} . \tag{IV.7.31}$$

Im nächsten Schritt soll diese Summe über die Endzustände mit Hilfe der Zustandsdichte in ein Integral umgewandelt werden. Da die Dichte der Zustände in  $k$ -Raum nach Abb. IV.6 durch  $(L/2\pi)^3$  gegeben wird, beträgt die Anzahl  $dN$  der Endzustände im hier relevanten Volumenelement  $d^3k' = k'^2 dk' d\Omega$  offenbar

$$dN = \frac{L^3 k'^2 dk' d\Omega}{(2\pi)^3} . \tag{IV.7.32}$$

Nun ist

$$k'^2 dk' = k' \frac{1}{2} d(k'^2) = \frac{k'}{2} \frac{2m}{\hbar^2} dE_{k'} \tag{IV.7.33}$$

und daher

$$dN = \frac{L^3 m k'}{(2\pi)^3 \hbar^2} d\Omega dE_{k'} , \tag{IV.7.34}$$

---

Randbedingungen. Andererseits müssen für Dirichlet-Randbedingungen alle Komponenten von  $\vec{k}$  positiv sein und damit im ersten Oktanten des  $k$ -Raums liegen, wogegen im Falle periodischer Randbedingungen alle 8 Oktanten betrachtet werden müssen.

so dass Gl. (IV.7.31) bequem ausgewertet werden kann:

$$\begin{aligned} d\Gamma &= d\Omega \int_0^\infty dE_{k'} \frac{L^3 m k'}{(2\pi)^3 \hbar^2} \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|\widehat{V}(\vec{k}' - \vec{k})|^2}{L^6} \delta(E_k - E_{k'}) \\ &= \frac{d\Omega}{L^3} \frac{mk}{4\pi^2 \hbar^3} |\widehat{V}(\vec{k}' - \vec{k})|^2. \end{aligned} \quad (\text{IV.7.35})$$

Um weiterhin auch den Nenner der Vorschrift (IV.7.26) zu berechnen, braucht man nur zu beobachten, dass die gesuchte Intensität durch den Betrag des Stromdichtevektors für einen „einlaufenden“ Zustand (IV.7.27) gegeben wird, nach Gl. (I.5.8) also durch

$$\begin{aligned} |\vec{j}| &= \left| \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) \right| \\ &= \frac{1}{L^3} \frac{\hbar k}{m}. \end{aligned} \quad (\text{IV.7.36})$$

Mit  $d\sigma = d\Gamma/|\vec{j}|$  findet man daher den differentiellen Wirkungsquerschnitt für die Streuung an einem Potential  $V(\vec{r})$  in erster Ordnung in der Form

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^4} |\widehat{V}(\vec{k}' - \vec{k})|^2; \quad (\text{IV.7.37})$$

dieses wichtige Resultat wird in der Streutheorie als *erste Bornsche Näherung* für den differentiellen Wirkungsquerschnitt bezeichnet.

### ■ Beispiel: Quantenmechanische Rutherford-Streuung

Ein sehr interessantes konkretes Beispiel liefert das *Yukawa-Potential*

$$V(\vec{r}) = -\frac{\kappa}{r} e^{-\mu r}, \quad (\text{IV.7.38})$$

also ein „abgeschirmtes Coulomb-Potential“, wobei der Abschirmparameter  $\mu$  die Dimension einer inversen Länge trägt. Führt man nun Polarkoordinaten bezüglich einer durch die Richtung von  $\vec{k} - \vec{k}'$  gegebenen  $z$ -Achse ein, so dass  $\vartheta$  den von  $\vec{k} - \vec{k}'$  und  $\vec{r}$  eingeschlossenen Winkel bezeichnet, so lässt sich die Fourier-Transformierte des Potentials recht einfach berechnen: Man hat sofort

$$\begin{aligned} \widehat{V}(\vec{k}' - \vec{k}) &= -\kappa \int d^3r \frac{e^{-\mu r}}{r} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} \\ &= -2\pi\kappa \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^\infty dr r e^{-\mu r} e^{i|\vec{k} - \vec{k}'| r \cos \vartheta}. \end{aligned} \quad (\text{IV.7.39})$$



Nun ist es bequem, erst die Integration über  $\vartheta$ , dann die Integration über  $r$  auszuführen:

$$\begin{aligned}
 \widehat{V}(\vec{k}' - \vec{k}) &= 2\pi\kappa \int_0^\infty dr e^{-\mu r} \left. \frac{e^{i|\vec{k}-\vec{k}'|r \cos \vartheta}}{i|\vec{k}-\vec{k}'|} \right|_0^\pi \\
 &= \frac{2\pi\kappa}{i|\vec{k}-\vec{k}'|} \int_0^\infty dr \left( e^{-(\mu+i|\vec{k}-\vec{k}'|)r} - e^{-(\mu-i|\vec{k}-\vec{k}'|)r} \right) \\
 &= \frac{2\pi\kappa}{i|\vec{k}-\vec{k}'|} \left( \frac{1}{\mu+i|\vec{k}-\vec{k}'|} - \frac{1}{\mu-i|\vec{k}-\vec{k}'|} \right) \\
 &= \frac{-4\pi\kappa}{|\vec{k}-\vec{k}'|^2 + \mu^2}. \tag{IV.7.40}
 \end{aligned}$$

Damit liefert die erste Bornsche Näherung (IV.7.37) für den differentiellen Wirkungsquerschnitt sofort den Ausdruck

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \frac{(4\pi\kappa)^2}{(|\vec{k}-\vec{k}'|^2 + \mu^2)^2}. \tag{IV.7.41}$$

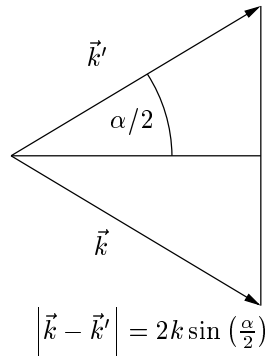


Abbildung IV.7: Zur Berechnung des Streuwinkels: Der Streuwinkel  $\alpha$  ist der Winkel zwischen der Richtung des „einlaufenden“ und der des „auslaufenden“ Teilchens, also zwischen  $\vec{k}$  und  $\vec{k}'$ . Da die Energie des gestreuten Teilchens erhalten bleibt, gilt zudem  $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$ .

Da hier *elastische* Streuung, also Streuung ohne Energieverlust betrachtet wird, hat man  $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$  und  $|\vec{k}-\vec{k}'| = 2k \sin \frac{\alpha}{2}$ , wobei  $\alpha$  den Streuwinkel bezeichnet, wie in der Abbildung IV.7 skizziert. Wenn man also noch den Wirkungsquerschnitt durch diesen Streuwinkel ausdrückt, ergibt sich schließlich

$$\begin{aligned}
 \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{4m^2\kappa^2}{\hbar^4} \frac{1}{(4k^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2} + \mu^2)^2} \\
 &= \left( \frac{2m\kappa}{4\hbar^2 k^2} \right)^2 \frac{1}{\left( \sin^2 \frac{\alpha}{2} + \left( \frac{\mu}{2k} \right)^2 \right)^2}. \tag{IV.7.42}
 \end{aligned}$$

Im Grenzfall verschwindender Abschirmung, also für  $\mu \rightarrow 0$ , reduziert sich das Yukawa-Potential (IV.7.38) auf ein „nacktes“ Coulomb-Potential; in diesem Grenzfall gilt<sup>11</sup>

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{\kappa}{4E}\right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\alpha}{2}}. \quad (\text{IV.7.43})$$

Damit stimmt dieses störungstheoretische quantenmechanische Ergebnis genau überein mit dem berühmten Resultat von Rutherford für den *exakten* differentiellen Wirkungsquerschnitt für einen *klassischen* Streuprozess im Coulomb-Potential. ■

### IV.7.2 Beispiel: Harmonisch zeitabhängige Störungen

Eine weitere wichtige Anwendung der Störungstheorie erster Ordnung ergibt sich für harmonisch zeitabhängige Störungen, die etwa die Wechselwirkung eines quantenmechanischen Systems mit monochromatischem Licht beschreiben. Es sei daher nun

$$V(t) = V \cos \omega t = \frac{V}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) ; \quad (\text{IV.7.44})$$

im Falle der durch Gl. (IV.6.20) ausgedrückten Dipolnäherung ist  $V = -e\vec{\mathcal{E}}_0 \cdot \vec{r}$ , wobei  $|\vec{\mathcal{E}}_0|$  die Amplitude des oszillierenden elektrischen Feldes angibt.

Diese Wechselwirkung soll wie zuvor in dem Beispiel (IV.7.19) mit einem Faktor  $e^{\eta t}$  für  $t < 0$  „langsam“ eingeschaltet werden. Nach Gl. (IV.7.3) erhält die Übergangsamplitude in erster Ordnung für diesen Fall die Form

$$\begin{aligned} \langle n|\psi(t)\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{\eta t'} e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_0)t'} (e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}) \langle n|\frac{V}{2}|0\rangle \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \left[ \frac{e^{\eta t + \frac{i}{\hbar}(E_n - E_0 + \hbar\omega)t}}{E_0 - E_n - \hbar\omega + i\hbar\eta} + \frac{e^{\eta t + \frac{i}{\hbar}(E_n - E_0 - \hbar\omega)t}}{E_0 - E_n + \hbar\omega + i\hbar\eta} \right] \langle n|\frac{V}{2}|0\rangle ; \end{aligned}$$

unter Benutzung von

$$\begin{aligned} |a + b|^2 &= (a + b)(a^* + b^*) \\ &= |a|^2 + |b|^2 + ab^* + ba^* \\ &= |a|^2 + |b|^2 + 2\text{Re}(ab^*) \end{aligned}$$

folgt daraus die Übergangswahrscheinlichkeit

$$\begin{aligned} |\langle n|\psi(t)\rangle|^2 &= \frac{e^{2\eta t}}{4} |\langle n|V|0\rangle|^2 \left[ \frac{1}{(E_0 - E_n - \hbar\omega)^2 + (\hbar\eta)^2} + \frac{1}{(E_0 - E_n + \hbar\omega)^2 + (\hbar\eta)^2} \right. \\ &\quad \left. + 2\text{Re} \frac{e^{2i\omega t}}{(E_0 - E_n - \hbar\omega + i\hbar\eta)(E_0 - E_n + \hbar\omega + i\hbar\eta)} \right]. \quad (\text{IV.7.45}) \end{aligned}$$

<sup>11</sup>Die Schritte in der Umformung (IV.7.40) lassen erkennen, dass die „Regularisierung“ des Coulomb-Potentials mit Hilfe des Abschirmparameters notwendig war, und ein endliches Resultat für die Fourier-Transformierte des Potentials zu erhalten: Die Fourier-Transformierte eines nicht abgeschirmten und daher langreichweitigen Coulomb-Potentials existiert nicht.

Betrachtet man die über einige Zyklen gemittelte Übergangswahrscheinlichkeit, so fällt der oszillierende Interferenzterm weg. Für die partielle Übergangsrate ergibt sich dann

$$\frac{d}{dt} \overline{P_{0 \rightarrow n}} = \frac{e^{2\eta t}}{4} |\langle n|V|0\rangle|^2 \left( g(E_n + \hbar\omega) + g(E_n - \hbar\omega) \right), \quad (\text{IV.7.46})$$

wobei wieder

$$g(E) = \frac{2\eta}{(E - E_0)^2 + (\hbar\eta)^2}$$

die in Gl. (IV.7.23) eingeführte Lorentz-Funktion bezeichnet, für die nach Gl. (IV.7.24) im Grenzfall  $\eta \rightarrow 0$  die Beziehung

$$g(E) \approx \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E - E_0) \quad (\text{IV.7.47})$$

verwendet werden darf. Damit lautet die partielle Übergangsrate schließlich

$$\Gamma_{0 \rightarrow n}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|\langle n|V|0\rangle|^2}{4} \left( \delta(E_n - E_0 + \hbar\omega) + \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega) \right). \quad (\text{IV.7.48})$$

Die beiden „Komponenten“ von  $\cos\omega t$  wirken hier also unabhängig voneinander: Der Störterm proportional zu  $e^{-i\omega t}$  führt über die „stimulierte Absorption“ eines „Energiequants“  $\hbar\omega$  in einen Endzustand mit der Energie  $E_n = E_0 + \hbar\omega$ , der Term proportional zu  $e^{+i\omega t}$  dagegen über die „stimulierte Emission“ eines solchen Energiequants in einen Endzustand mit der Energie  $E_n = E_0 - \hbar\omega$ .<sup>12</sup>

---

<sup>12</sup>Man beachte, dass der Begriff „Energiequant“ hier eher bildlich zu verstehen ist, da von einer *klassischen* zeitperiodischen Störung des Systems ausgegangen wird, nicht aber von einer Wechselwirkung mit einem quantisierten elektromagnetischen Feld.

# Index

- Äquipartitionstheorem, 6
- Übergangsrate, 171
- Übergangswahrscheinlichkeit, 169
  
- Abbruchkriterium, 124, 125
- Absorption, stimulierte, 179
- Absteigeoperator, 55
- Ammoniak-Molekül, 57
- Analytische Fortsetzung, 90
- Asymptotische Reihe, 158
- Aufsteigeoperator, 55
- Austrittsarbeit, 10
- avoided crossing, 149
  
- Bahndrehimpulsoperator, 98
- Bessel-Funktionen
  - sphärische, 117
- Bindungszustand, 85
- Bloch-Theorem, 151
- Bloch-Wellen, 75
- Bohrscher Radius, 126
- Boltzmann-Konstante, 6
- Bornsche Näherung, 176
- bra-ket-Notation, 135
- Braggsche Reflexionsbedingung, 12
- Breit-Wigner-Funktion, 92
- Brillouin-Zone, 75, 151, 152
- Buckyballs, Interferenz von, 14, 16
  
- Darstellung, 20, 103
- de Broglie-Wellen, 13
- Deltafunktion, Diracsche, 19
- diabolischer Punkt, 149
- Differentialgleichung
  - Hermiteische, 49
  - konfluente hypergeometrische, 124
  - Laguerresche, 127
  - Mathieusche, 81
- Dipolnäherung, 162
- Dispersionsrelation
  - elektromagnetischer Wellen, 6
  - für Bloch-Wellen, 79
  - nichtrelativistischer Materiewellen, 18
- Doppelspaltexperiment, 13
- Drehgruppe, 103
- Drehimpulsbarriere, 112, 115
- Drehimpulsentartung, 115, 127
- Drehimpulsoperator, 103, 132
- Drehimpulsquantenzahl, 107, 115
- Drehung, 99
- Dreibein, orientiertes, 108
- Dualraum, 134
  
- Ebene Welle, 17
- Effektive Masse eines Bloch-Teilchens, 80
- Eichfunktion, 39
- Eichinvarianz, 39
- Eichtransformation, 39
- Eigenwert, 40
  - entarteter, 43
- Eigenwertproblem, 43
- Einschieben einer Eins, 136
- Einwertigkeit, 111
- Elektromagnetisches Feld, 5, 36
- Elektronenbeugung an Kristallen, 11
- Elektronenmasse, 12
- Elementarladung, 9
- Emission, stimulierte, 179
- Energieband, 79, 152
- Energiedichte, spektrale, 5
- Energienenner, 140, 144, 152
- Erwartungswert, 23, 24, 35
- Erzeugungsoperator, 57
- Euler-Lagrange-Gleichungen, 37
  
- Feinstrukturkonstante, 122, 125
- Festkörperphysik, 150
- Feynman Lectures, 13
- Fourier-Reihe, 151
- Fourier-Transformation, 19, 20, 137
- Funktional, lineares, 134
- Funktionalanalysis, 134, 168
  
- Gaußsches Wellenpaket, 19

- Generator, 75, 102
- Goldene Regel, 171
- Gruppengeschwindigkeit, 94
  
- Halbleiter-Heterostruktur, 58
- Hallwachs-Effekt, 9
- Hamilton-Funktion, 33
  - eines freien Teilchens, 33
  - eines geladenen Teilchens, 38
- Hamilton-Operator, 33
- Hankel-Funktionen
  - sphärische, 119
- Heisenberg-Bild, 160
- Hellmann-Feynman-Theorem, 146
- Hilbertraum, 22, 134
- Hohlraumstrahlung, 5
  
- Impuls
  - kanonischer, 37
  - mechanischer, 37
- Impulsdarstellung, 20
- Integrale Funktion, 26
  
- Kollaps der Wellenfunktion, 17
- Kommutator, 26
- Kontinuitätsgleichung, 34
- Kopenhagener Deutung, 16
- Kugelflächenfunktionen, 109
- Kugelwellen, 119
- Kummersche Funktion, 124
- Kummersche Gleichung, 124
  
- Lagrange-Funktion
  - eines geladenen Teilchens, 37
- Laguerresche Polynome, 128
  - zugeordnete, 128
- Lebensdauer einer Resonanz, 96
- Legendre-Funktion, zugeordnete, 109
- Legendre-Polynome, 110
- Leiteroperator, 55, 106
- Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, 6
- Lichtquantenhypothese, 11
- Lie-Gruppe, 103
- Lorentz-Funktion, 92, 172
- Lorentz-Kraft, 36
  
- Matrizenmechanik, 136
- Mechanik, klassische, 112, 114, 129, 161
- Meson
  - $J/\psi$ -, 97
  - $\rho$ -, 97
- Messprozess, 17
- Messung, 44, 134
  
- Nabla-Operator
  - in Kugelkoordinaten, 108
- Neumann-Funktionen
  - sphärische, 117
- Neumann-Reihe, 167, 168
- Norm
  - einer Funktion, 25
  - eines linearen Operators, 25
- Normierung der Wellenfunktion, 17, 137
- Nullpunktsenergie, 51
  
- Observable, 24
- Operator, 24
  - adjungierter, 31
  - beschränkter, 25
  - hermitescher, 29
  - linearer, 25
  - selbstadjungierter, 31
  - stetiger, 26
  - unbeschränkter, 31
  - unitärer, 159
  - Zeitordnungs-, 164
- Operatorerweiterung, 31
- Optisches Gitter, 80
- Orbitale, 111
- Orthogonale Polynome, 127
- Orthonormalsystem, 43
- Ortsdarstellung, 20
- Oszillator
  - anharmonischer, 156
  - harmonischer, 6, 45
- Oszillatorlänge, 51
  
- Paritätsoperator, 52, 112
- Phasengeschwindigkeit, 17
- Phasentransformation, 39
- Photoelektrischer Effekt, 9

- Photonen, 11
- Plancherel, Satz von, 19, 26
- Plancksches Strahlungsgesetz, 7
- Plancksches Wirkungsquantum, 7, 10
- Poisson-Klammer, 36
- Polarkoordinaten, 108
- Potential
  - $\delta$ -Kamm-, 76
  - attraktives  $\delta$ -, 138
  - Cosinus-Gitter-, 80
  - Coulomb-, 121
  - Doppelmulden-, 57
  - effektives, 112, 114
  - gitterperiodisches, 73, 150
  - Kasten-, 41
  - Oszillator-, 51
  - Schwellen-, 67
  - Topf-, 85
  - Topf-, sphärisches, 117
  - Yukawa-, 176
- Potentialstreuung, 85, 173
- Potenzreihenansatz, 47
- Projektionsoperator, 135
- Punktspektrum, 85
- Quadratintegrierbarkeit, 17, 21
- Quantenzahl
  - Drehimpuls-, 107, 126
  - Haupt-, 126, 127
  - magnetische, 107, 115
  - radiale, 125
- Quantisierung, 38
- Quarks, 97
- Rückstoßenergie, 81
- Radialimpuls, 113, 116
- Randbedingungen
  - Dirichlet-, 30, 32, 41, 174
  - periodische, 150, 174
- Raumspiegelung, 112
- Rayleigh-Jeans-Formel, 7
- Rayleigh-Quotient, 156
- reduzierte Masse, 121
- Reflektionsamplitude, 72
- Renormierung der Wellenfunktion, 142
- Resonanz, 89
- Resonanzbreite, 92
- reziprokes Gitter, 151
- Riemannsche Blätter, 92
- Rieszscher Darstellungssatz, 134
- Rodrigues-Darstellung, 50, 129
- Rotationsoperator, 102
- Runge-Lenz-Vektor, 129
- Rutherford-Streuung, 178
- Schrödinger-Bild, 160
- Schrödinger-Gleichung
  - für freie Teilchen, 18
  - radiale, 114
  - stationäre, 40
  - zeitabhängige, 33
- skalares Potential, 36
- Skalarprodukt, 22, 134
- SO(3), 103, 133
- SO(4), 133
- Sommerfeld-Parameter, 122, 123
- Sommerfeldsche Polynomethode, 47
- Spektraldarstellung, 135
- spektroskopische Notation, 115
- Spektrum, 41
  - diskretes, 41, 67, 88
  - kontinuierliches, 68, 85, 88
- Spherical Harmonics, 110
- Störoperator, 138
- Störungsreihe, 138
- Störungstheorie
  - Brillouin-Wigner-, 153
  - für entartete Zustände, 144
  - für fast entartete Zustände, 147
  - Rayleigh-Schrödinger-, 137, 141
  - zeitabhängige, 168
- Standardabweichung, 28
- Stark-Effekt, 144, 145
- Statistische Interpretation, 16
- Strahl im Hilbertraum, 22
- Streuprozess, 93, 173
- Streuung, statistische, 28, 44
- Streuzustand, 85, 88
- Strukturrelation, 103

- Summenkonvention, Einsteinsche, 98
- Superpositionsprinzip, 18
  
- Tensor, total antisymmetrischer, 98
- Transfermatrix, 69
- Translation, 101
- Translationsoperator, 74, 102
- Transmissionsamplitude, 71, 89
- Tunnelaufspaltung, 65
- Tunneleffekt, 62
- Tunnelkontakt, 63
  
- Ultrakalte Atome, 81
- Ultraviolett katastrophe, 7, 8
- Uneigentliche Eigenfunktionen, 67
- Unschärfe, 28, 44
- Unschärferelation
  - allgemeine, 29
  - Heisenbergsche, 29
  
- Varianz, 28
- Variationsansatz, 156
- Variationsverfahren, Ritzsches, 155
- Vektorpotential, 36
- vermiedene Kreuzung, 149
- Vernichtungsoperator, 57
- Vertauschungsrelation
  - gleichzeitige, 161
- Verweilzeit, 94
- Verzweigungsschnitt, 92
- Vollständigkeitsrelation, 43, 135
  
- Wahrscheinlichkeitsdichte, 16, 34
- Wahrscheinlichkeitsstromdichte, 34
- Wasserstoff-Atom, 121, 144
  - Symmetrie des  $\sim$ s, 133
- Wechselwirkungsbild, 166
- Welcher Weg-Information, 16
- Welle-Teilchen-Dualismus, 13
- Wellenpaket, 18
  - mit minimaler Unschärfe, 29, 51
- Weylsches Theorem, 7
- Wiensche Formel, 8
- Wigner-Neumann-Theorem, 149
- Wirkungsquerschnitt, 97
  - differentieller, 173
  
- Zeitentwicklung, 21, 43, 159
- Zeitentwicklungsoperator, 159, 165
- Zeitordnung, 164
- Zerfließen eines Wellenpakets, 20
- Zufall, quantenmechanischer, 16
- Zustand, 20, 22
  - gebundener, 85
  - metastabiler, 96
  - stationärer, 40
- Zustandsdichte, 170
- Zustandsdichte, spektrale, 5
- Zustandsraum, 134
- Zustandsvektor, 134
- Zweikörper-Problem, 121
- Zweiwertigkeit, 111
- Zwischenzustand, 141