

Quantenmechanik

Skript zur Vorlesung

JW Goethe – Universität Frankfurt

Hans Jürgen Lüdde
Thorsten Rühl

Institut für Theoretische Physik
der J.W. Goethe – Universität

Max-von-Laue-Straße 1
60438 Frankfurt am Main

e-mail: luedde@th.physik.uni-frankfurt.de

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Experimente zum Verständnis der makroskopischen Physik	2
1.1.1 Entdeckung der Kathodenstrahlen	2
1.1.2 Entdeckung der Kanalstrahlen	3
1.1.3 Entdeckung der Röntgen und γ Strahlung	4
1.1.4 Der Photoelektrische Effekt (Einstein)	4
1.1.5 Compton Effekt	7
1.1.6 Interferenzerscheinungen bei Teilchenstrahlen	10
1.1.7 Das Franck Hertz Experiment	12
1.2 Die Antwort der Theorie	14
1.2.1 De Broglie's Hypothese	14
1.2.2 Das Bohr'sche Atommodell	14
2 Grundbegriffe der Quantenmechanik	17
2.1 Materiewellen	17
2.2 Die statistische Deutung der Wellenfunktion	21
2.3 Wellengleichung für ein freies Teilchen – die Schrödinger-Gleichung	23
2.4 Klassische Mechanik vs. Quantenmechanik	27
2.5 Erwartungswerte von Operatoren	31
2.6 Eigenschaften linearer Operatoren	34
2.7 Eigenfunktionen und Eigenwerte	37
2.8 Kommutatoren und die Unschärferelation	45
2.9 Die zeitliche Änderung der Mittelwerte von Observablen	50
2.10 Der Grenzübergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik .	52
2.11 Zusammenfassung	56
3 Beispiele für einfache Quantensysteme	59
3.1 Rechteckpotentiale	60
3.1.1 Potentialstufen (eindimensionales Streuproblem)	62
3.1.2 Potentialtopf	71
3.2 Der eindimensionale harmonische Oszillator	80
3.3 Spezielle Funktionen der theoretischen Physik	86
3.3.1 Hermite'sche Polynome	87
3.3.2 Laguerre'sche Polynome	88

3.3.3	Bessel Funktionen	89
3.3.4	Legendrepolynome und Kugelflächenfunktionen	90
3.4	Zentralkraftprobleme	93
3.4.1	Freies Teilchen mit bestimmtem Bahndrehimpuls	96
3.4.2	Coulombpotential – das H-Atom	99

Kapitel 1

Einleitung

Mit der Quantenmechanik wollen wir beginnen, die Welt des Mikrokosmos zu verstehen. Wir benötigen dazu eine völlig neue Denkweise: die physikalischen Abläufe mikroskopischer Systeme lassen sich nicht mit den uns vertrauten makroskopischen Formalismen, wies wir sie in der Mechanik und Elektrodynamik kennengelernt haben, beschreiben. Wir werden sehen, dass sich z. B. Ort und Impuls eines Elektrons nicht gleichzeitig exakt bestimmen lassen, was im Widerspruch zur klassischen Mechanik steht. Weiterhin werden wir feststellen, dass elektromagnetische Strahlung unter bestimmten experimentellen Voraussetzungen Teilchencharakter besitzt – ein eklatanter Widerspruch zur Maxwell'schen Elektrodynamik. Ebenso wichtig ist die Tatsache, dass sich Energie und Impuls in mikroskopischen Systemen nicht kontinuierlich übertragen lassen, sondern i. a. nur in Portionen – sogenannten Quanten. D. h. wenn wir den Mikrokosmos verstehen wollen, müssen wir eine ganz neue Physik lernen – die Quantentheorie. Unter diesem Begriff findet man alle Teilgebiete der klassischen Physik in erweiterter Form wieder:

- **Quantenmechanik:** die Erweiterung der Newton'schen Punktmechanik unter Berücksichtigung der erwähnten Phänomene des Mikrokosmos
- **Quantenelektrodynamik:** Quantisierung der elektromagnetischen Wechselwirkung
- **Quantenfeldtheorie:** Verallgemeinerung der klassischen Feldtheorie
- **Quantenmechanik für Systeme mit Temperatur $T \neq 0$:** Erweiterung der statistischen Mechanik / Thermodynamik

Man findet aber auch Gebiete, die kein makroskopisches Analogon besitzen, wie z. B. die Quantenchromodynamik, die eine entscheidende Rolle in der Elementarteilchenphysik spielt.

Wir wollen uns hier speziell nur mit der Quantenmechanik beschäftigen. Die Schwierigkeiten beim Verständnis der Quantentheorie liegen in der Unbegreiflichkeit der physikalischen Abläufe. Im Gegensatz zur makroskopischen Welt, die wir anfassen (begreifen) können, lässt sich der Mikrokosmos nur indirekt beobachten. Wir können mit unseren Sinnen kein Molekül, Atom oder gar Elementarteilchen erfassen, sondern deren Realität nur durch die Reaktion makroskopischer Messgeräte wahrnehmen.

Die Quantentheorie lässt sich wohl nicht begreifen. Wir können nur lernen, damit umzugehen.

1.1 Experimente zum Verständnis der makroskopischen Physik

Um die Jahrhundertwende wurden die ersten Experimente zum Verständnis des mikroskopischen Aufbaus der Materie durchgeführt. Dabei schien sich zunächst der klassische Ansatz (Materie besitzt Teilchencharakter, Strahlung besitzt Wellencharakter) zu bestätigen:

1.1.1 Entdeckung der Kathodenstrahlen

Ende des 19. Jahrhunderts wurden in Experimenten von W. Crookes, P. Lenard, J. Perrin die sogenannten Kathodenstrahlen entdeckt und als negativ geladene Teilchen interpretiert. In späteren Experimenten (J.J. Thomson (1897), R.M. Millikan (1909)) wurden Ladung und Masse dieser als Elektronen bezeichneten Teilchen bestimmt

$$m = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \quad e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Man stellte fest, dass diese "Elementarladung" nicht mehr teilbar war, also jedes geladene Gebilde sich aus Portionen dieser Elementarladung zusammensetzen musste. Das grundlegende Experiment von Crookes und Lenard möchte ich Ihnen kurz schildern.

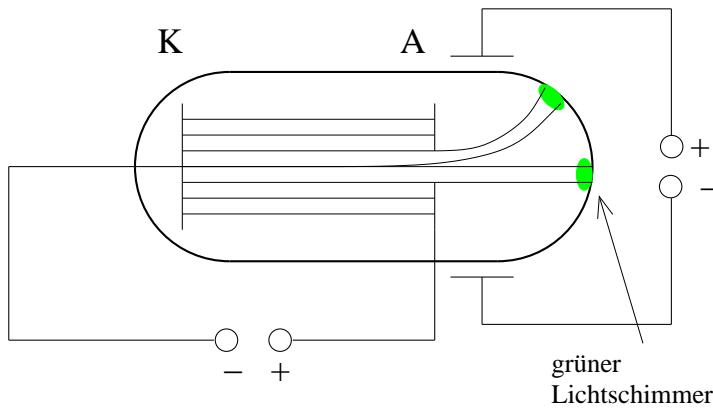


Abb. 1.1: Kathodenstrahleröhre (crt: cathod ray tube)

Wir betrachten eine mit Gas gefüllte Entladungsrohre, in der wir in einem gewissen Abstand eine Kathode mit negativem Potential und eine Anode mit positivem Potential montiert haben. Die Anode enthält ein kleines Loch. Befindet sich das Gas in der Röhre unter atmosphärischem Druck (760 mm), so wirkt es als Isolator bis das elektrische Feld auf $3 - 4 \frac{\text{MV}}{\text{m}}$ erhöht wird. Dann beobachtet man wie bei einem Gewitter Funkenentladungen. Verringert man den Druck auf 1 mm, so sieht man über den ganzen Bereich zwischen K und A einen farbigen Lichtschimmer. Die Farbe ist dabei abhängig vom

Füllgas (technologische Anwendung in Entladungsrohren). Verringert man den Gasdruck immer weiter, bildet sich eine wachsende Dunkelzone um die Kathode aus, die bei 10^{-3} mm die ganze Röhre erfüllt. Unter diesen Bedingungen sieht man hinter der Anode einen schimmernden grünen Fleck auf der Glaswand. Legt man zusätzlich eine Ablenkspannung an die Röhre \perp zur Richtung \overline{KA} , so sieht man, wie das grüne Fleckchen abhängig von der Größe der Ablenkspannung mehr oder weniger stark zur positiven Elektrode ausgelenkt wird (Prinzip der Bildröhre).

Interpretation: es handelt sich offenbar um einen Strahl negativer Teilchen!

Baut man in die Röhre eine Art Mühlrad, so sieht man, wie sich das Rad beginnt zu drehen. (Nicht zu verwechseln mit handelsüblichen Lichtmühlen. Hierbei handelt es sich um einen thermischen Effekt. Der Antrieb erfolgt durch die stärkere Aufheizung der Luft auf der geschwärzten Seite der Mühlenpaddel). D. h. nochmal eine Bestätigung des Teilchencharakters von Elektronen, denn der Kathodenstrahl überträgt offensichtlich Impuls an das "Lichtrad".

→ Elektronen besitzen eindeutig Teilchencharakter ←

1.1.2 Entdeckung der Kanalstrahlen

Durch die Entdeckung der Radioaktivität gelang es erstmals Goldstein (1897), Wien (Jahrhundertwende) und später Rutherford (1911) systematisch Experimente mit sogenannten Kanalstrahlen, wie die α Strahlung damals genannt wurde, durchzuführen. Die α Strahlung gewann man aus natürlich vorhandenen radioaktiven Quellen. Man stellte fest, dass es sich um positiv geladene Teilchen (α Teilchen \equiv Heliumkerne) handeln müsste.

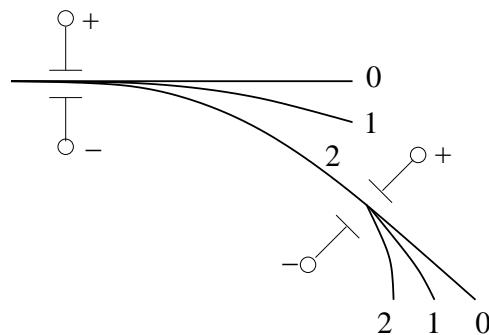


Abb. 1.2: Umladungsprozesse zwischen α Teilchen und dem umgebenden Restgas

In den Experimenten von Wien wurde ein Kanalstrahl in einem Gas niedrigen Druckes verschiedentlich durch Ablenkspannungen ausgelenkt. Dabei stellte man fest, dass der Strahl in 3 Teilstrahlen entsprechend der Ladung 0, 1, 2 aufspaltet. Setzt man einen der Teilstrahlen wieder einer Ablenkspannung aus, so spaltet er seinerseits in 3 Teilstrahlen auf.

Interpretation: die positiv geladenen Ionen befinden sich in ständiger Wechselwirkung

mit dem Restgas, in dem sie Elektronen aufnehmen und abgeben (Umladungsprozesse). Zusammen mit den Experimenten von Rutherford ergab sich nun folgendes Bild des Atoms: das Atom besteht aus einem kleinen Kern ($\approx 10^{-15}$ m = 1Fm), der positiv geladen ist, um den sich negativ geladene Elektronen bewegen, so dass die Gesamtladung des Atoms 0 ist. Die Masse des Atoms ist im Kern konzentriert. Die Ausdehnung des Atoms beträgt etwa 10^{-10} m = 1A (Rutherford Atommodell)

→ Materie besitzt eindeutig Teilchencharakter ←

1.1.3 Entdeckung der Röntgen und γ Strahlung

Mit der Entdeckung der Radioaktivität beobachtete man aber auch Strahlung, also Emissionen mit scheinbar eindeutigem Wellencharakter: Röntgen (X) und γ Strahlung. Dies schien zunächst eine Bestätigung der E-Dynamik zu sein, den X und γ Strahlung fügten sich nahtlos in das bisherige Verständnis des elektromagnetischen Spektrums ein.

→ Strahlung hat eindeutig Wellencharakter ←

Zur gleichen Zeit wurden aber auch Experimente veröffentlicht, die an dem Wellencharakter von Strahlung Zweifel aufkommen ließen und damit die strenge Trennung von Teilchen und Wellencharakter bzw. Materie und Strahlung aufzuweichen schienen.

1.1.4 Der Photoelektrische Effekt (Einstein)

Auf Hertz, Hallwachs, Stoletov und insbesondere Lenard geht folgendes Experiment zurück, das schließlich 1905 durch Einstein (Nobelpreis) entgültig erklärt werden konnte.

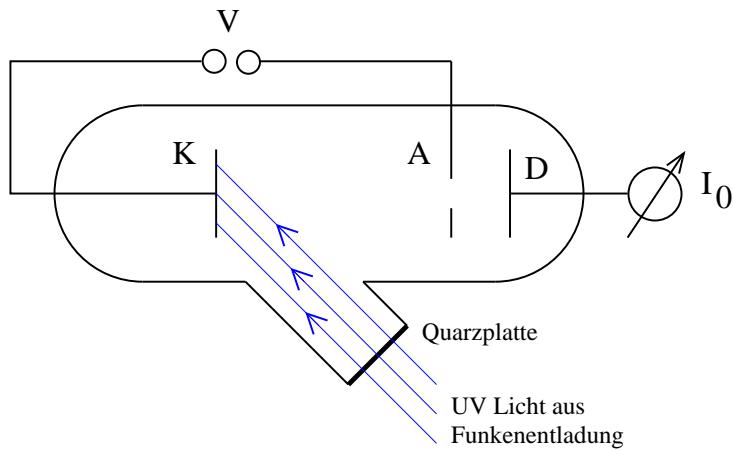


Abb. 1.3: Zum photoelektrischen Effekt

In einer evakuierten Röhre werden durch Licht Elektronen aus einer Metalloberfläche ausgelöst und in Richtung Anode beschleunigt. Durch ein kleines Loch in der Anodenplatte

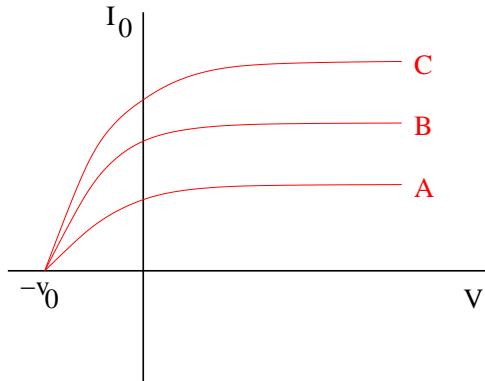


Abb. 1.4: Kennlinie: Lichtintensitäten A|B|C

können die Elektronen durchdringen und mit Hilfe eines Elektrometers detektiert werden. Der Detektorstrom wird als Funktion der Anodenspannung untersucht.

Zunächst wächst der Detektorstrom proportional zu V bis eine Sättigung eintritt, die darauf zurückzuführen ist, dass alle ausgelösten e^- am Detektor angekommen sind. Wählt man eine Spannung so, dass K positiv gegenüber A ist, so nimmt der Detektorstrom ab, bis er schließlich für eine gegebene Spannung $-V_0$ verschwindet. Diese Bremsspannung ist offenbar gerade groß genug, um die Elektronen mit maximaler kinetischer Energie daran zu hindern, die Detektorplatte zu erreichen.

$$e V_0 = \frac{1}{2} m v_{max}^2$$

Beobachtungen

1. Es gibt eine minimale (Schwellenfrequenz) Frequenz ν_{min} für die Strahlung, unterhalb derer keine Elektronen ausgelöst werden, unabhängig von der Intensität der Lichtquelle und der Zeitdauer der Bestrahlung
2. Elektronen werden mit Geschwindigkeiten $0 \leq v \leq v_{max}$ ausgelöst. Dabei ist die maximale kinetische Energie (gemessen durch $e V_0$) linear abhängig von der Frequenz der Strahlung und unabhängig von der Intensität
3. Für Strahlung gegebener Frequenz ist die Zahl der Elektronen pro Zeit proportional zur Intensität der Strahlung ($I_0 \sim$ Intensität der Strahlung)

Interpretation (Einstein 1905): Die klassische E-Dynamik würde vorhersagen, dass die maximale kinetische Energie proportional zur Intensität und unabhängig von der Frequenz der Strahlung ist. Vielmehr ist die kinetische Energie proportional zur Frequenz der Strahlung, d. h.

$$\frac{1}{2} m v_{max}^2 = h\nu - W$$

wobei h eine Konstante und W die Austrittsarbeits der Elektronen aus der Metalloberfläche bedeuten. Die Beobachtung 1) ermöglicht es uns, diese Austrittsarbeits über die Schwellenfrequenz zu bestimmen. Für $\nu = \nu_{min}$ ist $v_{max} = 0$, so dass

$$W = h\nu_{min}$$

Die Proportionalitätskonstante lässt sich somit aus der Kenntnis von V_0 und ν_{min} festlegen, da

$$\frac{1}{2}mv_{max}^2 = eV_0 = h(\nu - \nu_{min}) \quad \leadsto \quad h = \frac{eV_0}{\nu - \nu_{min}}$$

$h = 6,56 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ Planck's Wirkungsquant

Die Interpretation dieses Ergebnisses führte schließlich zur Einstein'schen Photonenhypothese. Betrachten wir nochmals die Ausgangsgleichung, die eine direkte Folgerung des experimentellen Befundes ist

$$\underbrace{h\nu - W}_{\text{Energie vor dem Stoß}} = \underbrace{\frac{1}{2}mv_{max}^2}_{\text{Energie nach dem Stoß}}$$

vorher: $\gamma + e$ (Ruhe)

nachher: e (bewegt)

Wir können diese Gleichung verstehen als Energiebilanz im Stoß zwischen zwei Teilchen – eine Portion Licht (Lichtquant \equiv Photon) der Energie $h\nu$ überträgt seine Energie auf ein Elektron. Ist die Energie des Photons größer als die potentielle Energie (Bindungsenergie des Elektrons im Kathodenmaterial) des Elektrons, so wird es mit der kinetischen Energie $\frac{1}{2}mv_{max}^2$ freigesetzt. Die Hypothese besagt weiter: jedes Photon bewegt sich mit der Lichtgeschwindigkeit. Entsprechend der Relativitätstheorie ist die kinetische Masse

$$m(t) = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

d. h. die Ruhemasse des Photons muß $m_0 = 0$ sein. Der Impuls des Photons ergibt sich aus der relativistischen Energie-Impuls Relation

$$E = (c^2 p^2 + m_0^2 c^4)^{\frac{1}{2}}$$

zu

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

D. h. em Strahlung erscheint uns im Rahmen dieses Experiments als Strahl von Lichtquanten (Teilchen) der Energie $E = h\nu$. Die Intensität eines Teilchenstrahls ergibt sich ganz allgemein als

$$I = N(h\nu) \frac{1}{m^2 \text{ sec}}$$

d. h. als Zahl der emittierten Photonen. Die Konstante h stellt sich als universelle Naturkonstante heraus, deren Wert man z. B. über das Planck'sche Strahlungsgesetz der Hohlraumstrahlung bestätigt etc. Im Rahmen der Quantentheorie rechnet man i. a. mit der abgeleiteten Konstante $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Dann gilt für Energie und Impuls der Photonen

$$\begin{aligned} E &= \left(\frac{h}{2\pi} \right) (2\pi\nu) = \hbar\omega \\ p &= \left(\frac{h}{2\pi} \right) \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) = \hbar k \quad \rightarrow \quad \vec{p} = \hbar \vec{k} \end{aligned}$$

1.1.5 Compton Effekt

Die Bestätigung des Teilchen Charakters der em Strahlung findet man in einem ganz anderen Experiment. Streut man em Strahlung an Materie, so besagt die klassische Theorie, dass Elektronen an der Oberfläche des Materieblocks zu Schwingungen entsprechend der Frequenz der em Strahlung angeregt werden. Die schwingenden Elektronen emittieren nun ihrerseits Strahlung mit der Richtungscharakteristik eines Hertz'schen Dipols. Entscheidend ist aber die Beobachtung

$$\nu_0 = \nu$$

D. h. die Frequenz der gestreuten Strahlung entspricht der Frequenz der einfallenden Strahlung (Thomson Streuung) da das Elektron im Rahmen der klassischen Theorie in Resonanz mit der Frequenz ν_0 oszilliert. Thomson Streuung – und somit eine Bestätigung der klassischen Theorie der em Strahlung – findet man für einen großen Teil des em Spektrums von Radiowellen bis hin zu UV Strahlung.

Im Gegensatz dazu findet man für die Streuung von Röntgenstrahlung an Materie unter bestimmten Bedingungen eine Verschiebung der Wellenlänge der gestreuten Strahlung.

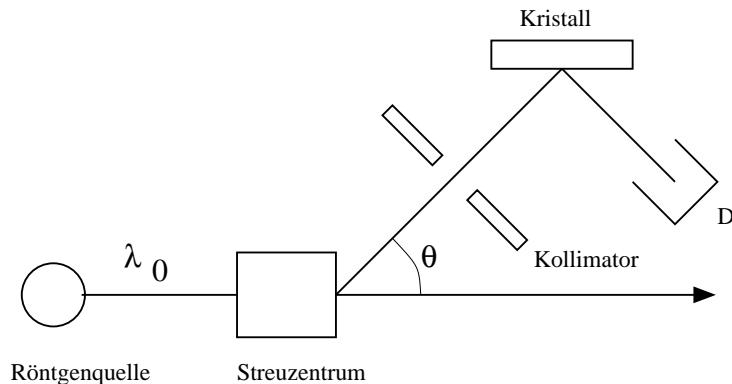


Abb. 1.5: Experiment zum Compton Effekt

Das Experiment besteht aus einer Röntgenquelle, einem Streuzentrum (ursprünglich Graphit) und einem drehbaren Detektor, um das Streulicht unter verschiedenen Winkeln θ bezüglich der Einfallsrichtung analysieren zu können.

Der Detektor misst die Intensität der gestreuten Strahlung als eine Funktion der Wellenlänge für verschiedene Streuwinkel θ . Insbesondere in Rückwärtsrichtung ($\theta = 180^\circ$) beobachtet man eine Vergrößerung der Wellenlänge eines Teiles der gestreuten Strahlung im Gegensatz zur klassischen Thomsonstreuung. Quantitativ ergibt sich für die Wellenlängenverschiebung (Compton Effekt):

- a) $\lambda_1 > \lambda_0$
- b) $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_0 \sim \sin^2 \frac{\theta}{2}$
- c) $\Delta\lambda$ unabhängig von λ_0 und des Materials des Streuzentrums

$$\frac{\Delta\lambda}{\sin^2 \frac{\theta}{2}} = 0,048 \cdot 10^{-10} m$$

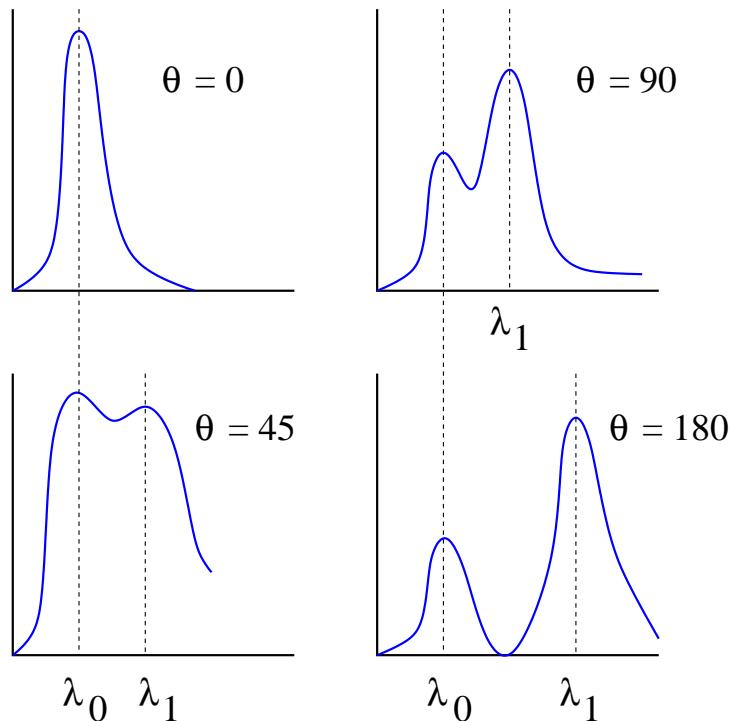


Abb. 1.6: Intensitätsverteilungen der unter dem Winkel θ gestreuten Photonen

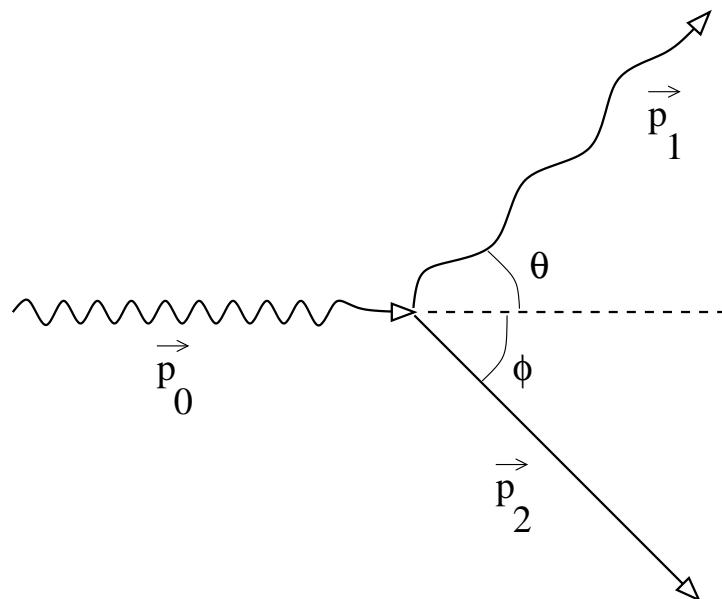


Abb. 1.7: $\gamma + e^- = \gamma' + e'^-$

Eine Interpretation dieser Beobachtungen wurde von Compton vorgeschlagen: die langwellige Komponente lässt sich auf die Streuung von Röntgenphotonen an den äußereren, lose gebundenen Elektronen des Targetatoms zurückführen. Diese Elektronen können als

freie Elektronen betrachtet werden, da ihre Bindungsenergie klein im Vergleich mit der Energie der Röntgenphotonen ist. Das erklärt zunächst, warum $\Delta\lambda$ unabhängig vom Material des Streuzentrums ist. Im Rahmen des Photonenmodells betrachten wir also die Streuung zweier freier Teilchen. Es gilt Energie- und Impulserhaltung.

Energie (relativistisch):

$$\underbrace{m_e c^2}_{1)} + \underbrace{E_0}_{2)} = \underbrace{(m_e^2 c^4 + p_2^2 c^2)^{\frac{1}{2}}}_{3)} + \underbrace{E_1}_{4)}$$

1. Ruheenergie des e^- (Elektron vor dem Stoß in Ruhe)
2. Photonen-Energie vor dem Stoß
3. Gesamtenergie des e^- nach dem Stoß
4. Photonen-Energie nach dem Stoß

Auflösen ergibt

$$\begin{aligned} E_0 - E_1 &= c(p_0 - p_1) = \underbrace{(m_e^2 c^4 + p_2^2 c^2)^{\frac{1}{2}} - m_e c^2}_{\text{kinetische Energie des Elektrons}} \\ E &= (m_0^2 c^4 + p^2 c^2)^{\frac{1}{2}} = p c \quad \text{mit } m_0 = 0 \end{aligned}$$

D. h. die Energiedifferenz und damit die Wellenlängenverschiebung zwischen einfallender und gestreuter Strahlung wird in kinetische Energie des anfangs ruhenden Elektrons umgesetzt. Quadrieren des Energiesatzes ergibt einen Ausdruck für p_2^2

$$\begin{aligned} m_e^2 c^4 + p_2^2 c^2 &= c^2(p_0 - p_1)^2 + 2 m_e c^3(p_0 - p_1) + m_e^2 c^4 \\ \leadsto p_2^2 &= (p_0 - p_1)^2 + 2 m_e c(p_0 - p_1) \end{aligned}$$

Impulserhaltung (relativistisch):

$$\underbrace{\vec{p}_0}_{1)} = \underbrace{\vec{p}_1}_{2)} + \underbrace{\vec{p}_2}_{3)}$$

1. Impuls des Photons vor dem Stoß
2. Impuls des gestreuten Photons
3. Impuls des gestreuten Elektrons

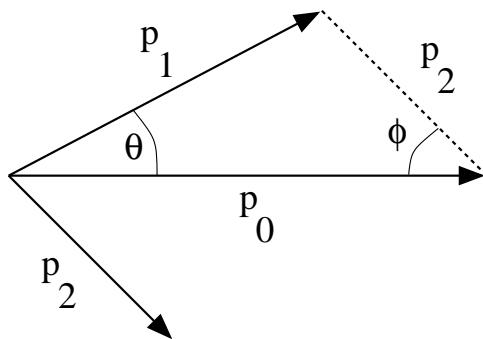


Abb. 1.8: Impulserhaltung

Wir erhalten einen Ausdruck für p_2^2 aus dem Cosinussatz

$$p_2^2 = p_0^2 + p_1^2 - 2 p_0 p_1 \cos \theta$$

Zusammen ergeben Impuls und Energiesatz

$$\begin{aligned} (p_0 - p_1)^2 + 2 m_e c (p_0 - p_1) &= p_0^2 + p_1^2 - 2 p_0 p_1 \cos \theta \\ \leadsto m_e c (p_0 - p_1) &= p_0 p_1 (1 - \cos \theta) = 2 p_0 p_1 \sin^2 \frac{\theta}{2} \end{aligned}$$

Der Impuls der Photonen ergibt sich aus ihrer Wellenlänge, so dass mit $\lambda_0 = \frac{h}{p_0}$, $\lambda_1 = \frac{h}{p_1}$

$$\boxed{\Delta \lambda = \lambda_1 - \lambda_0 = 2 \lambda_c \sin^2 \frac{\theta}{2} ; \quad \lambda_c = \frac{h}{m_e c}}$$

Somit haben wir im Rahmen der Photonenhypothese eine Bestätigung der Beobachtungen 1) und 2). Berechnung von λ_c reproduziert den in 3) gemessenen Wert. Die universelle Konstante λ_c heißt Comptonwellenlänge des Elektrons. Eine einfache Abschätzung zeigt für die prozentuale Wellenlängenverschiebung unter $\theta = 180^\circ$

$$\left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \right)_{180^\circ} = \frac{2 \lambda_c}{\lambda} = \frac{2h}{m_e c \lambda} = \begin{cases} 0,000012 & \lambda = 4000 \text{ \AA} \\ 0,048 & \lambda = 1 \text{ \AA} \end{cases}$$

D. h. für sichtbares Licht wird die Verschiebung $\Delta \lambda$ so klein, dass man sie nicht mehr auflösen kann und man hat Thomson Streuung. Mit kleinerer Wellenlänge erhält em Strahlung immer mehr Teilchencharakter. Die Verschiebung bei Röntgenstrahlung beträgt 4,8 %.

1.1.6 Interferenzerscheinungen bei Teilchenstrahlen

Mit der Entdeckung der Kathodenstrahlen galten Elektronen eindeutig als Teilchen mit negativer Ladung. Um so erstaunlicher waren die Ergebnisse der ersten Streuexperimente von Elektronen an Metallgittern. Im Experiment von Davisson und Germer wird

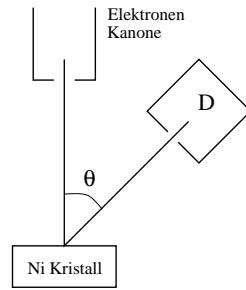


Abb. 1.9: Elektronenstreuung

ein Elektronenstrahl $E = 54 \text{ eV}$ an einem Nickelkristall gestreut. Die Intensität der gestreuten Elektronen zeigt ein Maximum bei $\theta = 0$ (in Übereinstimmung mit der klassischen Teilchenvorstellung), ein Minimum bei $\theta = 35^\circ$ und ein 1. Nebenmaximum bei $\theta = 50^\circ$.

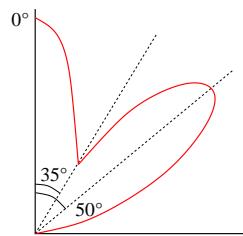


Abb. 1.10: Polarplot der Intensitätsverteilung der reflektierten Elektronen

Das Ergebnis konnte nur als konstruktive Interferenz von gestreuten Wellen an einem regelmäßigen Kristallgitter interpretiert werden.

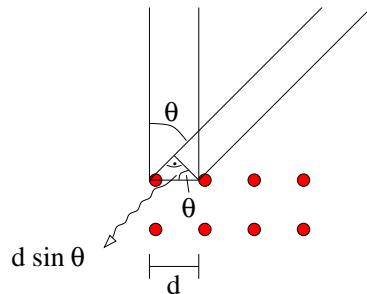


Abb. 1.11: Interferenz von Elektronenstrahlen am Metallgitter

Ist der Abstand zwischen 2 Atomen im Gitter d , so ist der Gangunterschied zwischen 2 gestreuten Wellen gerade

$$d \cdot \sin \theta$$

Für konstruktive Interferenz muß der Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der

Wellenlänge entsprechen

$$\rightsquigarrow n \cdot \lambda = d \cdot \sin \theta, n = 1, 2, \dots$$

Aus dieser (Bragg-) Bedingung lässt sich entweder die Gitterkonstante des Materials oder bei bekannter Gitterkonstante die Wellenlänge von Elektronen einer bestimmten Energie berechnen. Z. B. für Ni ist

$$d = 2.15 \text{ \AA}$$

Das 1. Nebenmaximum liegt bei 50° , so dass

$$\lambda = 2,15 \text{ \AA} \cdot \sin 50^\circ = 1,65 \text{ \AA}$$

D. h. Elektronen einer bestimmten Energie besitzen eine bestimmte, von dieser Energie abhängigen Wellenlänge. ($E = 54 \text{ eV} \rightarrow \lambda_{e^-} = 1,67 \text{ \AA}$). Diese Interferenzerscheinungen – und somit Wellencharakter – von Teilchen beobachtet man auch, wenn man Atome, Ionen oder Neutronen an Kristallen streut. Man beobachtet die Interferenzerscheinung von Teilchen nur dann, wenn der Abstand zwischen den Streuzentren (d) in der Größenordnung der zugeordneten Wellenlänge liegt. Für makroskopische Spaltöffnungen werden die Nebenmaxima verwaschen und man beobachtet wie im Kathodenstrahlrohr wieder eindeutigen Teilchencharakter der Elektronen.

Wir werden im nächsten Kapitel sehen, wie wir den Dualismus Teilchen – Welle für Materie und Strahlung aus theoretischer Sicht zu formulieren haben.

1.1.7 Das Franck Hertz Experiment

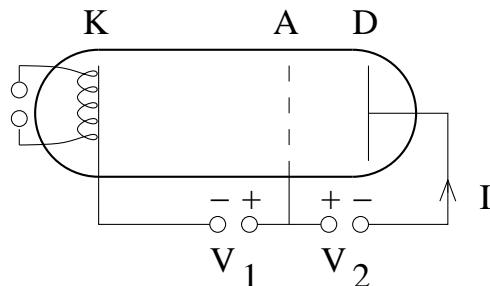


Abb. 1.12: Streuung von Elektronen an Hg Atomen

In diesem Experiment wird eine Kathode durch eine Heizspannung aufgeheizt. Sie emittiert Elektronen, die zum Anodengitter beschleunigt werden, es passieren und an der Detektorplatte registriert werden. Die Detektorplatte ist leicht negativ gegenüber dem Anodengitter geladen, so dass $|V_2| \ll V_1$. Füllt man in das Rohr Quecksilberdampf, so werden die Elektronen auf ihrem Weg zur Anode an den Quecksilberatomen gestreut. Man erwartet zwei Formen der Streuung:

1. elastische Streuung – es wird keine Energie der Elektronen an innere Freiheitsgrade des Atoms übertragen. Wegen der großen Masse der Quecksilberatome erhalten diese in elastischen Stößen keine kinetische Energie, so dass die kinetische Energie der Elektronen vor und nach dem Stoß gleich groß ist.

2. inelastische Streuung – die Elektronen verlieren kinetische Energie, die in Form von Anregungsenergie E dem Atom übertragen wird. Die kinetische Energie der Elektronen nach dem Stoß ist dann

$$\underbrace{\frac{1}{2}mv_1^2}_{1)} = (\underbrace{eV_1}_{2)} - \underbrace{E}_{3})$$

1. kinetische Energie der e^- nach dem Stoß
2. Energie der e^- vor dem Stoß
3. aufgenommene Energie im Atom

Entspricht E ungefähr der kinetischen Energie der Elektronen vor dem Stoß ($eV_1 - E \approx 0$), so sorgt die geringe Gegenspannung V_2 dafür, dass diese Elektronen die Detektorplatte nicht mehr erreichen. Durch kontinuierliche Variation der Beschleunigungsspannung V_1 kann man die kinetische Energie der Elektronen verändern.

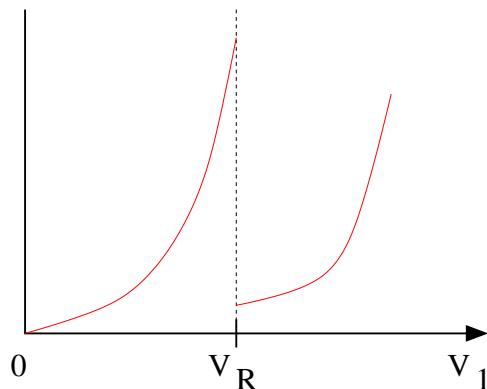


Abb. 1.13: Kennlinie im Franck Hertz Versuch

Man stellt fest, dass für diskrete Resonanzspannungen V_R der Detektorstrom I plötzlich abfällt, also keine Elektronen an der Detektorplatte ankommen. Für die Resonanzspannung ist offenbar die Bedingung

$$E = eV_R$$

erfüllt – das Atom nimmt die Energie der Elektronen auf. Charakteristisch ist, dass das Atom nur diskrete Energien absorbieren kann. Stellen wir uns ein Atom als Kern mit umgebenden Elektronen vor und nehmen an, dass die absorbierende Energie zur Anregung der Elektronenhülle aufgewandt wird (Kernanregungsenergien sind wesentlich größer $\approx 1\text{MeV}$), so zeigt das FH-Experiment, dass **gebundene Elektronen nur diskrete Zustände einnehmen können**. Freie Elektronen – das haben wir bereits gesehen – können beliebige Energien absorbieren. Diese Beobachtung muss man bei der Entwicklung eines Atommodells berücksichtigen.

1.2 Die Antwort der Theorie

1.2.1 De Broglie's Hypothese

Wir haben gesehen, dass die strenge Trennung zwischen Teilchen- und Wellencharakter von Materie und Strahlung für mikroskopische Systeme nicht aufrechterhalten werden kann. Um den Dualismus Teilchen – Welle formal zu erfassen, verallgemeinerte De Broglie 1924 die Energie und Impulsbeziehungen für Photonen spekulativ auf beliebige Objekte

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

D. h. dem Teilchencharakter (\vec{p}, E) eines Objektes ist immer ein Wellencharakter (\vec{k}, ω) zugeordnet. Wir können nun direkt an Hand der De Broglie Beziehungen erkennen, ob sich ein mikroskopisches Objekt eher als Teilchen oder als Welle verhält.

Elektronen

$E[eV]$	1	10	100
$\lambda[\text{\AA}]$	12	1,2	0,12

Mit wachsender Energie wird die zugeordnete Wellenlänge kleiner – das Objekt wird lokalisierbarer und verhält sich somit eher als "Teilchen".

1.2.2 Das Bohr'sche Atommodell

Das letzte besprochene Experiment gibt uns einen Aufschluß über die Struktur von Atomen. In den Experimenten mit Kanalstrahlen (insbesondere den Experimenten von Rutherford) haben wir bereits gesehen, dass ein Atom

1. aus einem positiven, sehr kleinen Kern besteht
2. ladungsneutral ist, d. h. von Elektronen umgeben ist, die die positive Kernladung abschirmen.

Damit stellt sich die Frage, wieso die Elektronen nicht in das stark attraktive Coulombpotential stürzen. Bohr versuchte eine erste Erklärung, indem er sich das Atom als eine Art von Planetenmodell vorstellte – die Elektronen bewegen sich auf Kreisbahnen um den positiven Kern. Die Zentrifugalkraft verhindert somit das "Abstürzen" der Elektronen in den positiven Kern, wenn

$$(i) \quad \underbrace{\frac{Ze^2}{r^2}}_{1)} = \underbrace{\frac{m_e v^2}{r}}_{2)} = \frac{p v}{r}$$

1. Coulombkraft
2. Zentrifugalkraft

Dieser Rettungsversuch wirft sofort die nächsten Fragen auf

1. im klassischen Planetenmodell sind Bahnen mit beliebigen Radien möglich; der Franck Hertz Versuch zeigte uns aber, dass ein Atom nur diskrete Energien absorbieren kann. Wenn die Anregung des Atoms darin besteht, Elektronen in höhere Bahnen zu "befördern", so bleibt nur die experimentelle Feststellung, dass nur bestimmte Bahnen erlaubt sind.
2. Elektronen, die sich auf einer Kreisbahn bewegen, erfahren eine Zentralbeschleunigung. Beschleunigte Ladungen emittieren em Strahlung, d. h. die Elektronen verlieren beständig Energie und müssen somit in den Kern fallen.

Dieses Dilemma lässt sich nicht elementar auflösen. Deshalb postulierte Bohr:

1. es sind nur solche Bahnen erlaubt, für die der Betrag des Bahndrehimpulses ganze Vielfache von \hbar annimmt, d. h.

$$(ii) \quad l = p \cdot r = n \hbar \quad , \quad n = 1, 2, \dots$$

→ Postulat: der Bahndrehimpuls von Elektronen im Atom ist quantisiert – er kann nicht beliebige Werte annehmen ←

2. Strahlungübergänge sind nur möglich zwischen Elektronenzuständen, deren Energie E_1 und E_2 entsprechend 1) erlaubten Bahnen entsprechen. Dann gilt als Konsequenz der Energieerhaltung

$$h\nu = \hbar\omega = E_2 - E_1$$

Mit Hilfe dieser beiden Postulate lässt sich das Atommodell formulieren. Aus (i) und (ii) erhält man

$$\frac{Ze^2}{v} = p \cdot r = n \hbar \quad , \quad n = 1, 2, \dots$$

Daraus folgen sowohl Geschwindigkeit als auch Radius der erlaubten Elektronenbahnen

$$v = \frac{Ze^2}{n \hbar} \quad , \quad r = \frac{n \hbar}{p} = \frac{n \hbar}{m_e v} = \frac{n^2 \hbar^2}{Ze^2 m_e}$$

Die Gesamtenergie des Elektrons im Potential des attraktiven Kerns ist dann

$$E_n = T + V = \frac{m_e}{2} v^2 - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{m_e e^4}{\hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{2n^2}$$

Die Energie der emittierten Strahlung bzw. die Energie, die ein Atom aufnehmen kann, um ein Elektron zwischen benachbarten Zuständen anzuregen ist dann

$$\hbar\omega_{m \rightarrow n} = E_n - E_m = \frac{m_e e^4}{\hbar^2} \frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Daraus folgt sofort

$$\begin{aligned}\nu &= R_\nu Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \rightarrow \frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right); \quad R_H = \frac{R_\nu}{c} \\ R_H &= \frac{m_e e^4}{\hbar^3 4 \pi c} = \frac{m_e e^2}{4 \pi \hbar^2} \cdot \alpha \equiv 13,6 \text{ eV} = 109737.32 \text{ cm}^{-1} \\ \alpha &= \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad \text{Feinstrukturkonstante}\end{aligned}$$

R_H stimmt in sehr guter Näherung mit dem z. B. im F H Versuch gemessenen Wert überein. Die Diskrepanz zum gemessenen Wert ergibt sich aus der Tatsache, dass der Atomkern keine Punktladung sondern ausgedehnt ist und somit der Schwerpunkt von Elektronen und Kern nicht exakt im Kernmittelpunkt liegt.

Zum Abschluss noch einige numerische Werte

$$\begin{aligned}\text{Bohr'scher Radius } a_0 &= r_{H(1S)} = \frac{\hbar^2}{e^2 m_e} = 0,529 \text{ \AA} \\ \text{Energie von } Z^{Z+}(1s) \quad E &= -\frac{m_e e^4}{2 \hbar^2} Z^2 = -13,6 \text{ eV} \cdot Z^2 \\ \text{allgemein } E &= -13,6 \text{ eV} \cdot \frac{Z^2}{n^2}\end{aligned}$$

Natürlich ist die Vermischung von klassischer Vorstellung und Postulaten nicht besonders befriedigend, obwohl die experimentellen Befunde sehr gut erklärt werden. Unsere Aufgabe wird es sein, im Rahmen der zu entwickelnden Quantentheorie einen in sich konsistenten Formalismus abzuleiten, der die Quantisierung dynamischer Größen berücksichtigt.

Kapitel 2

Grundbegriffe der Quantenmechanik

Wir haben gesehen, dass sich die im Rahmen der makroskopischen Physik gewohnte Zuordnung Materie – Teilchen und Strahlung – Welle in der mikroskopischen Physik nicht mehr aufrechterhalten lässt. Abhängig vom experimentellen Eingriff in ein mikroskopisches System erscheint uns Materie mit Wellencharakter (Interferenz bei der Streuung von Elektronen an Kristallgittern) bzw. Strahlung mit Teilchencharakter (Photoeffekt, Comptoneffekt). Diesen Dualismus Teilchen – Welle hat de Broglie in Form der Beziehungen

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

postuliert. Eine konsistente Quantenmechanik, die speziell die Dynamik der mikroskopischen Materie beschreiben soll, muss sich an diesem Dualismus Teilchen – Welle orientieren. Andererseits muss man bei der Entwicklung einer mikroskopischen Theorie berücksichtigen, dass die klassische Physik makroskopisch korrekt ist. Wir müssen also eine Korrespondenz herstellen zwischen dem Quantencharakter mikroskopischer Systeme und dem kontinuierlichen Charakter makroskopischer Systeme, die aus vielen mikroskopischen Objekten aufgebaut sind. Dieser Zusammenhang lässt sich ebenfalls als Postulat formulieren:

Korrespondenzprinzip: die Quantentheorie muss für den Grenzfall großer Quantenzahlen asymptotisch in die klassische Theorie übergehen.

Weitere Informationen haben wir zunächst nicht und es ist damit klar, dass der Formalismus der Quantentheorie so nicht eindeutig festgelegt werden kann. Wir werden aber sehen, dass das nicht stört, solange kein Widerspruch zur Beobachtung festgestellt wird. Die Entstehung der Quantentheorie beruht auf Arbeiten von de Broglie, Bohr, Schrödinger, Heisenberg, Born, Dirac, Pauli, Fermi, Fock (zeitliche Abfolge) in der Zeit zwischen 1900 und 1930.

2.1 Materiewellen

Wir wollen uns in diesem Kapitel mit dem Begriff der Materiewellen beschäftigen. Was versteht man unter einer Materiewelle? Wir ordnen einem freien Teilchen der Energie

(nicht relativistisch)

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

und einem bestimmten Impuls

$$\vec{p} = m \vec{v}$$

eine Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$

$$\Psi(\vec{r}, t) = A \cdot \exp\{\mathrm{i}(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)\}$$

zu derart, dass ω und \vec{k} – die den Wellencharakter bestimmenden Größen – den Teilchen-Welle-Dualismus – also den de Broglie Beziehungen genügen.

$$\begin{aligned} E = \hbar \omega &= \frac{p^2}{2m} \rightsquigarrow \omega = \frac{p^2}{2m\hbar} \\ \vec{p} = \hbar \vec{k} &\rightsquigarrow \vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar} \end{aligned}$$

Die daraus resultierende Dispersionsbeziehung

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

charakterisiert somit Materiewellen. Die Phasengeschwindigkeit der durch $\Psi(\vec{r}, t)$ beschriebenen Welle ergibt sich aus

$$v_{ph} = \nu \cdot \lambda \equiv \frac{\omega}{k} = \frac{E}{p} = \frac{p}{2m}$$

Sie stimmt offenbar mit der Teilchengeschwindigkeit

$$v = \frac{p}{m}$$

nicht überein. D. h. die ebene Welle beschreibt nicht korrekt den Teilchencharakter, was auch plausibel wird, betrachtet man die unendliche räumliche Ausdehnung einer ebenen Welle. Teilchen und Wellencharakter werden besser in Form eines Wellenpaketes ausgedrückt

$$\Psi(\vec{r}, t) = \int A(\vec{k}') e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega' t)} dk'$$

$A(\vec{k})$ beschreibt die Impulsverteilung, d. h. die Wellenlängen, die zu Wellenpaketen beitragen.

Wir wollen die Eigenschaften eines eindimensionalen Wellenpaketes etwas näher betrachten

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\vec{k}') e^{i(\vec{k}' x - \omega' t)} dk'$$

Als einfaches Beispiel wollen wir annehmen, dass die Amplitudenfunktion z. B. in Form einer Gaußverteilung

$$A(\vec{k}') = e^{-\frac{(k'-k_0)^2}{\sigma_k^2}}$$

gegeben ist. D. h. zu Wellenpaket tragen nur Wellenlängen in einem Bandbereich um $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ bei, charakterisiert durch die Bandbreite $\Delta k = 2\sigma_k$. $A(k')$ hat ein Maximum für $k' = k_0$ und fällt auf $\frac{1}{e}$ ab für $k' = k_0 \pm \sigma_k$. Ist die Bandbreite $k' - k_0$ nicht zu groß, können wir $\omega(k')$ um k_0 entwickeln und erhalten

$$\omega(k') \cong \omega(k_0) + \left. \frac{d\omega}{dk'} \right|_{k_0} (k' - k_0)$$

Unser Wellenpaket hat somit folgende Gestalt

$$\begin{aligned} \Psi(x t) &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(k'-k_0)^2}{\sigma_k^2}} e^{i((k'-k_0+k_0)x - (\omega(k_0) + \frac{d\omega}{dk_0}(k'-k_0))t)} dk' \\ &= e^{i(k_0 x - \omega(k_0)t)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\zeta^2}{\sigma_k^2}} e^{i\zeta(x - \frac{d\omega}{dk_0}t)} d\zeta \\ \text{mit } \zeta &= k' - k_0 \end{aligned}$$

Allgemein gilt für das Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha\zeta^2} e^{-\beta\zeta} d\zeta = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}}$$

und somit für unser Gaußpaket

$$\Psi(x t) = \sqrt{\pi} \sigma_k \exp \left\{ - \left(x - \frac{d\omega}{dk} t \right)^2 \frac{\sigma_k^2}{4} \right\} \cdot e^{i(k_0 x - \omega(k_0)t)}$$

Wir sehen, dass $\Psi(x t)$ durch eine Amplitudenfunktion mal einer ebenen Welle, die durch den Maximalimpuls k_0 charakterisiert ist, beschrieben wird. Die Form des Wellenpaketes ist durch die Amplitudenfunktion gegeben

$$A(x t) = \sqrt{\pi} \sigma_k e^{-\frac{\sigma_k^2}{4}(x - \frac{d\omega}{dk} t)^2}$$

Sie entspricht wieder einem Gaußpaket. Für $t = 0$ erhält man

$$A(x t) = \sqrt{\pi} \sigma_k e^{-\frac{\sigma_k^2}{4}x^2} \quad \begin{array}{l} x = 0 : \text{ Maximum} \\ \Delta x = \frac{4}{\sigma_k} : \text{ Breite} \end{array}$$

Hier sehen wir ein erstes wichtiges Ergebnis: Impuls- und Ortsbreite unseres Wellenpaketes sind miteinander verknüpft. Es gilt unabhängig von $\sigma_k = \frac{1}{2} \Delta k$

$$\Delta x = \frac{4}{\sigma_k} = \frac{8}{\Delta k} \quad \leadsto \quad \Delta x \Delta k = 8$$

D. h. je größer die räumliche Ausdehnung des Wellenpaketes, um so kleiner ist seine Impulsbreite und umgekehrt. D. h. aber auch, dass wir niemals Ort und Impuls eines Teilchens gleichzeitig exakt bestimmen können

$$\begin{aligned}\Delta x = 0 &\Rightarrow \Delta k \rightarrow \infty \\ \Delta k = 0 &\Rightarrow \Delta x \rightarrow \infty\end{aligned}$$

solange wir an den Dualismus Teilchen – Welle und damit an Materiewellen glauben. Dieses Ergebnis gilt allgemein. Für beliebige Wellenpakete lässt sich zeigen, dass (Heisenberg's Unschärferelation für Ort und Impuls)

$$\Delta x \cdot \Delta k \geq 1 \Leftrightarrow \Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar$$

Betrachten wir nun die Zeitentwicklung unseres Wellenpaketes. Für beliebige Zeiten t verschiebt sich das Maximum der Amplitudensumme entsprechend

$$x_0 - \frac{d\omega}{dk} \Big|_{k_0} t = 0 \Rightarrow A(x_0 t) = \sqrt{\pi} \sigma_k$$

D. h. der Schwerpunkt der Materiewelle bewegt sich entsprechend einem freien klassischen Teilchen

$$x(t) = v \cdot t = \frac{d\omega}{dk} \Big|_{k_0} t \Rightarrow v = \frac{d\omega}{dk} \Big|_{k_0}$$

Aus der Dispersionsrelation für die Materiewelle erhalten wir dann $\left(\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}\right)$

$$v = \frac{d\omega}{dk} \Big|_{k_0} = \frac{2\hbar k}{2m} = \frac{p}{m}$$

Das Ergebnis entspricht unserer anschaulichen Vorstellung im Teilchenbild. Man nennt $v = \frac{d\omega}{dk}$ die Gruppengeschwindigkeit des Wellenpaketes. Wir wollen nun die Breite des Wellenpaketes zu einer bestimmten Zeit berechnen. Dazu benötigen wir die exakte Beschreibung für $\omega(k)$ in Form der Dispersionsrelation

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} = \omega(k_0) + v \zeta + \frac{1}{2} \frac{d^2\omega}{dk^2} \zeta^2$$

Einsetzen ergibt $\left(\frac{d^2\omega}{dk^2} = \frac{\hbar}{m}\right)$

$$\Psi(x, t) = \sqrt{\pi} \left(\frac{1}{\sigma_k^2} + \frac{i}{2} \frac{\hbar}{m} t \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ -\frac{(x - \frac{d\omega}{dk} t)^2}{4 \left(\frac{1}{\sigma_k^2} + \frac{i}{2} \frac{\hbar}{m} t \right)} \right\} \cdot e^{i(k_0 x - \omega(k_0) t)}$$

Man sieht, dass sich die Breite des Wellenpaketes mit der Zeit ändert – das Wellenpaket zerfließt, ohne dass eine Wechselwirkung angreift. Ich möchte noch einmal die wichtigsten Ergebnisse zusammenfassen.

Die De Broglie Beziehungen

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

erfordern die Beschreibung mikroskopischer, freier Teilchen in Form von Wellenpaketen

$$\Psi(\vec{r}, t) = \int A(\vec{k}') e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega' t)} d\vec{k}' \quad , \quad \omega' = \frac{\hbar k'^2}{2m}$$

Diese Materiewellen haben die Eigenschaft, dass die Messung bestimmter Systemgrößen nicht mehr gleichzeitig exakt möglich ist – Heisenberg's Unschärferelation

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar \quad \Delta y \Delta p_y \geq \hbar \quad \Delta z \Delta p_z \geq \hbar$$

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$$

Der Teilchencharakter wird durch den Schwerpunkt des Wellenpaketes beschrieben. Der Schwerpunkt bewegt sich mit der Gruppengeschwindigkeit

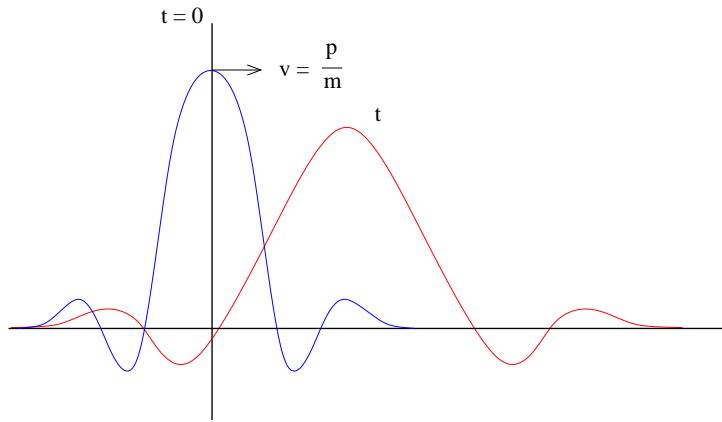


Abb. 2.1: Delokalisierung eines freien Wellenpaketes

$$v = \frac{d\omega}{dk} = \frac{p}{m}$$

entsprechend den Gesetzen der klassischen Punktmechanik. Ein freies Quantenteilchen (Wellenpaket) delokalisiert (zerfließt) im Verlauf der Zeitentwicklung.

2.2 Die statistische Deutung der Wellenfunktion

Natürlich darf man sich ein mikroskopisches Teilchen nicht einfach als Wellenpaket vorstellen. Das zeigt schon die mathematische Struktur der Wellenfunktion: $\Psi(\vec{r}, t)$ ist i. a. komplexwertig! Messbare Größen sind aber reell. M. Born lieferte 1926 die entscheidende Interpretation der Wellenfunktion, die eine Weiterentwicklung der Q. M. zu dieser Zeit überhaupt erst sinnvoll machte.

Born's statistische Deutung:

Sei $\Psi(\vec{r}, t)$ eine de Broglie Welle. Dann ist

$$\begin{aligned}\Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) d\vec{r} &\equiv |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} \\ &\equiv \varrho(\vec{r}, t) d\vec{r}\end{aligned}$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, das durch Ψ beschriebene Teilchen zu einer Zeit t in einem Volumenelement $d\vec{r}$ am Ort \vec{r} zu finden.

Damit wir jedoch $\varrho d\vec{r}$ als Wahrscheinlichkeit interpretieren können, muss folgende Bedingung für die Wahrscheinlichkeitsdichte ϱ erfüllt sein

$$\int \varrho(\vec{r}, t) d\vec{r} = 1$$

D. h. die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo im Raum zu finden, ist **1**. Das impliziert, dass

1. $\Psi(\vec{r}, t)$ quadratintegrabel ist, d. h.

$$\int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} \text{ existiert}$$

2. $\Psi(\vec{r}, t)$ normiert ist, d. h. mit

$$\int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = N \quad \leadsto \quad \Psi' = \frac{1}{\sqrt{N}} \Psi \quad \text{ist normiert}$$

Aus der Forderung, dass Materiewellen statistisch interpretierbar sind, erhalten wir ganz wesentliche Einschränkungen für die Struktur der Wellenfunktionen. Wir sind aber nun auch eher in der Lage, die Struktur unseres Wellenpaketes aus dem vorigen Kapitel zu interpretieren. Es ergibt sich für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des unnormierten Wellenpaketes:

$$\begin{aligned}\varrho(x, t) &= \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) \sim \left(\left(\frac{1}{\sigma_k^2} - \frac{i}{2m} t \right) \left(\frac{1}{\sigma_k^2} + \frac{i}{2m} t \right) \right)^{-\frac{1}{2}} \\ &\quad \times \exp \left\{ -\frac{(x - vt)^2}{4 \left(\frac{1}{\sigma_k^2} - \frac{i}{2m} t \right)} - \frac{(x - vt)^2}{4 \left(\frac{1}{\sigma_k^2} + \frac{i}{2m} t \right)} \right\} \\ &\leadsto \varrho(x, t) \sim \exp \left\{ \frac{(x - vt)^2}{\sigma_x^2 + \left(\frac{2\hbar t}{m\sigma_x} \right)^2} \right\}\end{aligned}$$

Interpretiert man den Nenner der Gaußfunktion wieder als zeitabhängige Breite des Wellenpaketes, so sieht man (σ_x ist die Breite für $t = 0$ $\sigma_x = \frac{2}{\sigma_k}$)

$$\sigma_x(t) = \left(\sigma_x^2 + \left(\frac{2\hbar t}{m\sigma_x} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

nun deutlicher, wie das Wellenpaket mit der Zeit zerfließt. Anschaulich versteht man das Zerfließen eines Wellenpaketes, indem man berücksichtigt, dass ein Wellenpaket eine Überlagerung von ebenen Wellen mit verschiedenen Impulsen k ist, mit $k > k_0$ und $k < k_0$. Die Anteile mit größerem Impuls entfernen sich immer weiter von dem Anteil mit dem mittleren Impuls k_0 , während die Anteile mit kleinerem Impuls zurückfallen. Dadurch verbreitert sich die Ortsverteilung (also ϱ) mit der Zeit.

Wir wollen nun unsere heuristischen Betrachtungen mathematisch verallgemeinern, indem wir versuchen werden, eine Differentialgleichung für die Wellenfunktion eines Teilchens zu formulieren.

2.3 Wellengleichung für ein freies Teilchen – die Schrödinger-Gleichung

Wir haben bereits eine ganze Reihe von Forderungen aufgestellt, die eine konsistente Quantentheorie erfüllen muss. Ich möchte die Forderungen (und zusätzliche Bedingungen) als Leitfaden für die Entwicklung einer Wellengleichung zusammenfassen. Wir werden im Laufe der Diskussion sehen, dass einige der Forderungen unverzichtbar sind (input), andere als Konsequenz folgen (output):

- Physikalisch motivierte Forderungen

- $\alpha)$ Die experimentelle Erfahrung des Dualismus Teilchen – Welle für Materie und Strahlung lässt sich formal durch De Broglie's Postulat ausdrücken

$$E = \hbar\omega \quad \vec{p} = \hbar\vec{k} \quad (\text{input})$$

- $\beta)$ Messbare Größen sind gequantelt, d. h. sie variieren im Gegensatz zur klassischen Physik nicht kontinuierlich (Franck Hertz Versuch) (output)
- $\gamma)$ Die Heisenberg'sche Unschärferelation lässt die scharfe Messbarkeit bestimmter Größen nicht gleichzeitig zu

$$\Delta p_x \Delta x \geq \hbar \quad \dots \quad , \quad \Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (\text{output})$$

- $\delta)$ Das Korrespondenzprinzip erfordert den Übergang der Quantentheorie für große Quantenzahlen in die klassische Physik, d. h. die klassische Physik ist ein Spezialfall der Quantentheorie für große Quantenzahlen (output)

- $\epsilon)$ Born's Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion erfordert, dass die Materiewelle normierbar ist, d. h.

$$\int \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) d\vec{r} = \mathbf{1} \quad (\text{input})$$

Mathematisch sagen wir, die Wellenfunktion muss quadratintegrabel sein, eine spezielle Forderung an einen mathematischen Funktionenraum.

• Mathematisch motivierte Forderungen

- $\zeta)$ Superpositionsprinzip: die Wellengleichung soll linear und homogen sein. Somit ist mit Ψ_1 und Ψ_2 jede Linearkombination $\alpha \Psi_1 + \beta \Psi_2$ ebenfalls eine Lösung der selben Wellengleichung. (input)

Diese Forderung haben wir bereits implizit in Kapitel 1 bei der Konstruktion von Wellenpaketen angewandt. Sie entstehen durch eine (kontinuierliche) lineare Überlagerung von ebenen de Broglie Wellen.

Das Superpositionsprinzip definiert algebraisch einen linearen Vektorraum, in dem Ψ ein abstrakter Zustandsvektor ist, dessen Ortsdarstellung $\Psi(\vec{r})$ unserer Materiewelle entspricht. Zusammen mit der Born'schen Forderung $\epsilon)$ handelt es sich um eine noch zusätzlich speziellere algebraische Konstruktion: linearer Vektorraum mit bestimmtem Skalarprodukt \equiv Hilbertraum.

Von diesem Forderungskatalog wollen wir uns jetzt bei der Herleitung der Wellengleichung für ein freies Teilchen leiten lassen. Wir müssen aber berücksichtigen, dass sich die Wellengleichung nicht deduktiv ableiten lässt. Wegen der vielen Forderungen ist die Wellengleichung nicht eindeutig festgelegt und somit als Postulat im Rahmen der gestellten Forderungen zu verstehen.

Wir beginnen mit einer Kombination der Forderungen $\alpha)$, $\epsilon)$ und $\zeta)$: die Materiewelle eines freien Teilchens werde durch die Superposition ($\zeta)$) von ebenen Wellen dargestellt, deren Dispersionsrelation die de Broglie Beziehungen erfüllen ($\alpha)$). Die Materiewelle soll normierbar sein ($\epsilon)$). Mathematisch bedeutet dies

$$\begin{aligned} \zeta) \quad & \Psi(\vec{r}, t) = \int \phi(\vec{p}) e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar} d\vec{p} \\ \alpha) \quad & E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ \epsilon) \quad & \int \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) d\vec{r} = \mathbf{1} \quad \text{für alle Zeiten!} \end{aligned}$$

Bemerkungen:

- (i) $\Psi(\vec{r}, t)$ ist nur in Verbindung mit der Dispersionsrelation $\alpha)$ eine Materiewelle. Die Dispersionsrelation (Zusammenhang zwischen ω und \vec{k}) ordnet einem allgemeinen Wellenpaket eine bestimmte physikalische Eigenschaft zu (z. B. $\lambda \cdot \nu = \frac{\omega}{k} = c$ für elektromagnetische Wellen)

- (ii) Mathematisch gesehen ist $\phi(\vec{p})$ gerade die Fouriertransformierte von $\Psi(\vec{r}, t)$ (für ein freies Teilchen ist die Fouriertransformierte von Ψ unabhängig von ω). $\Psi(\vec{p})$ und $\Psi(\vec{r}, t)$ sind als nur zwei verschiedene Erscheinungsformen des selben Teilchens. Wir werden später sagen $\Psi(\vec{p})$ und $\Psi(\vec{r})$ sind Impuls- bzw. Ortsdarstellungen des abstrakten Zustandsvektors Ψ , der den Zustand des Teilchens beschreibt. Der Zustandsvektor Ψ ist wegen $\zeta)$ und $\epsilon)$ ein Element des vorhin erwähnten Hilbertraumes.
- (iii) Wie wir in Abschnitt 1 dieses Kapitels gesehen haben, erfüllt das Wellenpaket die Heisenberg'schen Unschärferelationen. (Forderung γ).

Wir wollen nun einige Eigenschaften des Wellenpaketes betrachten. Dazu bilden wir bestimmte zeitlich und räumliche partielle Ableitungen von $\Psi(\vec{r}, t)$

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad & i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \int E \phi(\vec{p}) e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar} d\vec{p} \\ \text{(ii)} \quad & \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi(\vec{r}, t) = \int \vec{p} \phi(\vec{p}) e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar} d\vec{p} \\ \text{(iii)} \quad & \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right)^2 \Psi(\vec{r}, t) = -\hbar^2 \Delta \Psi(\vec{r}, t) = \int p^2 \phi(\vec{p}) e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar} d\vec{p} \end{aligned}$$

Da Materiewellen die Dispersionsrelation

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

erfüllen müssen, gilt

$$\begin{aligned} 0 &= \int \left(E - \frac{p^2}{2m} \right) \phi(\vec{p}) e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar} d\vec{p} \\ &= i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) + \frac{\hbar^2 \Delta}{2m} \Psi(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

und somit haben wir die Schrödinger-Gleichung (SGL) für ein freies Teilchen

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}, t)$$

Bemerkungen:

- (i) Die SGL erfüllt per Konstruktion die Forderungen $\alpha), \gamma)$ und $\zeta)$. Sie ist 1. Ordnung in der Zeit und erfordert somit als Anfangsbedingung die Kenntnis eines Anfangszustandes $\Psi(\vec{r}, 0)$ des Quantensystems zur Zeit $t = 0$. Die Bedingungen $\beta), \delta)$ und $\epsilon)$ müssen wir noch überprüfen.
- (ii) Aus dem Vergleich der SGL mit der Dispersionsrelation können wir eine Zuordnungsvorschrift für Operatoren im Ortsraum gewinnen (Quantisierungsregel)

$$E \rightarrow i \hbar \frac{\partial}{\partial t} ; \quad \vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla = -i \hbar \nabla$$

- (iii) Die SGL ist eine partielle DGL 1. Ordnung in der Zeit, 2. Ordnung im Ort. Sie ist linear und homogen. Die Lösung $\Psi(\vec{r}, t)$ ist definiert durch eine Anfangswellenfunktion $\Psi(\vec{r}, 0)$, die ihrerseits bestimmte Randbedingungen z. B.

$$\Psi(\vec{r} \rightarrow 0, 0) ; \quad \Psi(\vec{r} \rightarrow \infty, 0)$$

erfüllt. Die ebene Welle ist eine spezielle, ein Wellenpaket eine allgemeine Lösung der SGL.

Damit wir die Born'sche Wahrscheinlichkeitsinterpretation für alle Zeiten aufrecht erhalten können, müssen wir zeigen, dass die SGL zu allen Zeiten normerhaltend ist. Die Norm der Wellenfunktion ist dann zeitlich konstant, wenn gilt $\frac{d}{dt} \int |\Psi|^2 d\vec{r} = 0$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) d\vec{r} &= \int \left(\left(\frac{d}{dt} \Psi^* \right) \cdot \Psi + \Psi^* \frac{d}{dt} \Psi \right) d\vec{r} \quad (*) \text{ SGL} \\ &= \int \left(\left(-\frac{i\hbar}{2m} \Delta \Psi^* \right) \Psi + \Psi^* \frac{i\hbar}{2m} \Delta \Psi \right) d\vec{r} \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int (\Psi^* \Delta \Psi - \Psi \Delta \Psi^*) d\vec{r} \\ (*) \text{ SGL für } \Psi^* \rightsquigarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(\vec{r}, t) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi^*(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

Zur Berechnung dieses Ausdrucks benötigen wir das Green'sche Theorem, das Sie aus der E-Dynamik kennen

$$\int_V (\phi \Delta \Psi - \Psi \Delta \phi) d\vec{r} = \oint_{S(V)} \left(\phi \frac{\partial \phi}{\partial n} - \Psi \frac{\partial \phi}{\partial n} \right) ds$$

Dabei sind V das Integrationsvolumen, $S(V)$ die das Volumen begrenzende Fläche und $\frac{\partial \Psi}{\partial n} \frac{\partial \phi}{\partial n}$ die Ableitungen der Funktionen Ψ und ϕ auf der Oberfläche $S(V)$ in Richtung der Flächennormalen. In unserem Fall ist V der unendliche Raum, denn die Norm der Wellenfunktion ist ja die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo zu finden. Entsprechend müssen $\Psi, \frac{\partial \Psi}{\partial n}$ auf der unendlich entfernten Grenzfläche verschwinden \rightarrow welcher Raum sollte sich an den unendlich ausgedehnten Ortsraum anschließen? Somit haben wir

$$\frac{d}{dt} \int |\Psi|^2 d\vec{r} = \frac{i\hbar}{2m} \int_{S(\infty)} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial n} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial n} \right) ds = 0$$

D. h. wenn die Anfangswellenfunktion $\Psi(\vec{r}, 0)$ normiert war, so ist $\Psi(\vec{r}, t)$ zu allen Zeiten normiert

$$\int |\Psi(\vec{r}, 0)|^2 d\vec{r} = \int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = 1$$

und die Bedingung ϵ) erfüllt.

Wir haben gesehen, dass die SGL, unter gewissen Randbedingungen für die Wellenfunktion, die eine Anwendung des Green'schen Theorems erlauben, die Gesamtnorm der

Wellenfunktion erhält. D. h. die Wahrscheinlichkeit, das freie Elektron irgendwo im Raum zu finden, bleibt während der Zeitentwicklung erhalten. Somit muss eine sich zeitlich verändernde Wahrscheinlichkeitsdichte immer von einem Wahrscheinlichkeitsfluss begleitet sein, damit die Aufenthalts wahrscheinlichkeitsdichte im wahrscheinlichkeitserhaltenden Raum transportiert werden kann. Diese "Transportgleichung" lässt sich, wie in der E-Dynamik, in Form einer Kontinuitätsgleichung formulieren:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \varrho(\vec{r}, t) &= \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(\vec{r}, t) \cdot \Psi(\vec{r}, t) + \Psi^*(\vec{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \\
 &\stackrel{SGL}{=} \left(-\frac{i\hbar}{2m} \Delta \Psi^* \right) \Psi + \Psi^* \frac{i\hbar}{2m} \Delta \Psi \\
 &= \frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \Delta \Psi - \Delta \Psi^* \cdot \Psi) \\
 &= \frac{i\hbar}{2m} \nabla (\Psi^* \nabla \Psi - \nabla \Psi^* \cdot \Psi) (*) \\
 &= -\nabla \cdot \vec{j} = -\operatorname{div} \vec{j} \quad \vec{j} = -\frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \nabla \Psi^* \Psi) \\
 \text{mit } (*) \nabla (\Psi^* \nabla \Psi - \nabla \Psi^* \cdot \Psi) &= \nabla \Psi^* \nabla \Psi + \Psi^* \Delta \Psi - \Delta \Psi^* \Psi - \nabla \Psi^* \nabla \Psi
 \end{aligned}$$

Natürlich ist die Definition der Stromdichte nur formal, um die bekannte Form der Kontinuitätsgleichung einzuhalten. Wir sehen sofort, dass aus der Kontinuitätsgleichung der Normerhaltung folgt, indem wir über den ganzen Raum integrieren und das Green'sche Theorem ausnutzen.

Für den Fall, dass ϱ nicht explizit zeitabhängig ist, erhalten wir aus der Kontinuitätsgleichung die folgende Aussage

$$\frac{\partial}{\partial t} \varrho = 0 \quad \Rightarrow \quad \operatorname{div} \vec{j} = 0$$

Entsprechende Wellenfunktionen können nur über einen Phasenfaktor von t abhängen

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot e^{-i\phi(t)} \quad \leadsto \quad \varrho(\vec{r}, t) = \varrho(\vec{r})$$

Man nennt diese Zustände stationäre Zustände. Wegen $\operatorname{div} \vec{j} = 0$ gibt es für stationäre Zustände keine Quellen oder Senken der Wahrscheinlichkeitsdichte.

Wir wollen nun versuchen, das Konzept der Wellenmechanik unter Einbeziehung äußerer Kräfte zu erweitern.

2.4 Klassische Mechanik vs. Quantenmechanik

Der dynamisch Zustand eines klassischen Systems wird z. B. beschrieben durch die generalisierten Koordinaten q_μ und die generalisierten Geschwindigkeiten \dot{q}_μ . Für konservative Systeme (nicht dissipative Kräfte $\rightarrow F \sim -\nabla V$) lässt sich eine Lagrangefunktion bestimmen

$$L = L(q_1, \dots, \dot{q}_1, \dots, t)$$

Die Dynamik des Systems ist dann festgelegt durch die Aussage (Prinzip der kleinsten Wirkung)

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

d. h. von allen zwischen zwei Punkten $M(t_1)$ und $M(t_2)$ erlaubten Bahnen $M(t)$ des Systems wird genau die Bahn gewählt, für die das Wirkungsintegral minimal ist (– man könnte es auch das Prinzip der maximalen Faulheit nennen). Als Konsequenz ergibt sich für die Lagrangefunktion eine Bewegungsgleichung (Lagrange-Gleichung)

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\mu} - \frac{\partial L}{\partial q_\mu} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots$$

Sie ist völlig äquivalent zu den Newton'schen BWG1.

Die Größen

$$p_\mu = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\mu}$$

heißen generalisierte Impulse. Die Einführung der generalisierten Impulse ist physikalisch hilfreich. Gilt z. B.

$$\dot{p}_\mu = 0$$

d. h. ist L unabhängig von q_μ , so ist die der Koordinate q_μ entsprechende Bewegungsrichtung kräftefrei (zyklische Koordinate). Die richtige Wahl der generalisierten Koordinate reduziert so den Aufwand erheblich.

Mit Hilfe des generalisierten Impulses lässt sich eine alternative Form der BWG1 ableiten – die Hamilton'sche oder kanonische Formulierung der klassischen Mechanik. Statt generalisierter Orte und Geschwindigkeiten, betrachten wir die Bewegung der Teilchen im Phasenraum durch Angabe der generalisierten Orte und Impulse. Zur Beschreibung des Systems führen wir eine neue Funktion ein – die Hamiltonfunktion

$$H = H(q_1, \dots, p_1, \dots, t) = \sum_\mu \dot{q}_\mu \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\mu} - L$$

und erhalten die zu den Lagrange-Gleichungen äquivalenten Hamilton-Gleichungen

$$\dot{q}_\mu = \frac{\partial H}{\partial p_\mu} \quad , \quad \dot{p}_\mu = -\frac{\partial H}{\partial q_\mu} \quad \mu = 1, 2, \dots$$

Für den Fall, dass H nicht explizit von der Zeit abhängt, d. h.

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial L}{\partial t} = 0$$

lässt sich die Hamiltonfunktion wie folgt schreiben

$$H = T + V \equiv E$$

In diesem Fall entspricht H der Gesamtenergie des klassischen Systems.

Nun zur Wellenmechanik. Wir haben gesehen, dass sich die SGL für ein freies Teilchen

formal aus der Gesamtenergie ergibt (unter Berücksichtigung der de Broglie Beziehungen), wenn wir Energie und Impuls durch Operatoren ersetzen

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} = T$$

Quantisierungsregel

$$\begin{aligned} E &\rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} & \vec{p} &\rightarrow \hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla \\ \rightsquigarrow i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi \end{aligned}$$

Haben wir nun die Situation, dass sich das Teilchen in einem äußeren Kraftfeld bewegt, so ist die Gesamtenergie, gegeben durch die Hamiltonfunktion

$$E = H = T + V = \frac{p^2}{2m} + V$$

Erweitern wir diese Quantisierungsregel formal durch Angabe eines Ortsoperators

$$\vec{r} \rightarrow \hat{\vec{r}}$$

so erhalten wir analog die SGL für ein Teilchen im externen Potential

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{\vec{r}}) \right) \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V(\hat{\vec{r}}) \Psi \\ &= \hat{H}(\hat{\vec{p}}, \hat{\vec{r}}) \Psi(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

D. h. wir erhalten die SGL für ein beliebiges Quantensystem nach der Ersetzungsvorschrift

klassisches System	Quantensystem (im Ortsraum)
E	$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$
\vec{p}	$\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla$
\vec{r}	$\hat{\vec{r}}$
$E = H$	$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + \hat{V} \Psi$

Eine alternative Form der Quantisierungsregel ergibt sich aus der Definition einer Lagrangefunktion

$$\mathcal{L} \equiv \int \Psi^* \left(\hat{H} - i\hbar \partial_t \right) \Psi d\vec{r}$$

Man nennt \mathcal{L} ein Funktional der Wellenfunktion Ψ

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}[\Psi^*, \Psi]$$

Man kann nun zeigen, dass nur solche Wellenfunktionen Ψ das Wirkungsintegral

$$\int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L} dt$$

minimieren, die die SGL erfüllen, d. h.

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L} [\Psi] dt = 0 \Rightarrow i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

Natürlich ist die Definition des Lagrangefunktional willkürlich und eben so gewählt, dass man entsprechend den Prinzipien der klassischen Mechanik die SGL erhält.

Im Grunde postuliert man die Existenz der SGL. Man muss zeigen, dass Korrespondenzprinzip und Quantencharakter mikroskopischer Systeme (Forderungen β) und δ) durch die SGL korrekt beschrieben werden. Immerhin sind wir durch die Rechenvorschrift in der Lage, die SGL für komplizierte Situationen zu formulieren.

Beispiel: Atom im Kernschwerpunkt: Elektronen werden beschrieben durch $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$

$$\begin{aligned} \rightsquigarrow \hat{H} &= \hat{H}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \\ &= \underbrace{-\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r_j}}_{1)} - \underbrace{\sum_{j=1}^N \frac{Ze^2}{r_j}}_{2)} + \underbrace{\sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}}_{3)} \\ i \hbar \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, t) &= \hat{H} \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, t) \\ \rightsquigarrow \underbrace{\varrho(r_1 \dots r_N, t) dr_1 \dots dr_N}_{4)} \end{aligned}$$

1. kinetische Energie aller Elektronen
2. potentielle Energie aller Elektronen gegenüber attraktivem Kern
3. die paarweise abstoßende Coulombkraft zwischen den Elektronen
4. beschreibt die Wahrscheinlichkeit, die N Elektronen an den Orten $\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N$ zu einer Zeit t zu finden.

Durch die Quantisierungsvorschrift haben wir also mechanische kontinuierliche Größen durch Operatoren (lineare Operatoren) ersetzt. Wir müssen uns, bevor wir die Quantenmechanik weiterentwickeln, Gedanken darüber machen, wie wir messbare Informationen aus diesen Operatoren erhalten.

2.5 Erwartungswerte von Operatoren

Wir haben gesehen, dass nach der Born'schen Wahrscheinlichkeitsinterpretation nicht die Wellenfunktion selbst, sondern nur die Wahrscheinlichkeitsdichte physikalisch messbar und somit interpretierbar ist. Ähnliche Aussagen müssen auch für andere "Observablen" eines Quantensystems gelten. Wir haben weiterhin gesehen, dass Ort und Impuls im Rahmen der Quantisierungsregeln lineare Operatoren zugeordnet werden. Was ist aber nun der messbare Ort und Impuls eines Quantenteilchens?

- a) Bevor wir uns mit Erwartungswerten beschäftigen, möchte ich Ihnen eine Funktion mit ungewohnten Eigenschaften vorstellen – die δ Funktion. Es handelt sich dabei nicht im eigentlichen Sinne um eine Funktion, sondern um eine Distribution, definiert durch die Beziehung

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1$$

Die δ Funktion selbst lässt sich nur als Grenzwert darstellen, z. B.

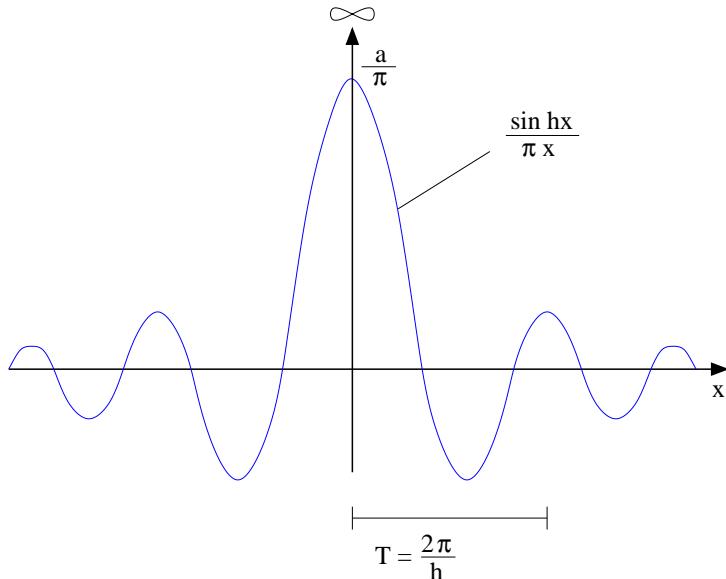


Abb. 2.2: Darstellung der Deltafunktion

$$\delta(x) = \lim_{h \rightarrow \infty} \frac{\sin hx}{\pi x}$$

über diese Darstellung beweist man folgende Eigenschaften

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x-a) dx &= f(a) \\
\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i k x} dk &= \delta(x) \\
\int_{-\infty}^{\infty} \delta'(x-a) f(x) dx &= \left. \delta(x-a) f(x) \right|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a) f'(x) dx \\
&= -f'(a)
\end{aligned}$$

Die δ Funktion lässt sich dreidimensional erweitern, indem man definiert

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{k} = \delta(\vec{r})$$

Diese Definition ist konsistent mit den bisherigen Eigenschaften, wenn wir berücksichtigen, dass

$$\begin{aligned}
\frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{k} &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i k_x x} e^{i k_y y} e^{i k_z z} dk_x dk_y dk_z \\
&= \delta(x) \delta(y) \delta(z) \equiv \delta(\vec{r})
\end{aligned}$$

Insbesondere werden wir ausnutzen, dass gilt

$$\int f(\vec{r}') \nabla_{r'} \delta(\vec{r} - \vec{r}') dr' = -\nabla_r f(\vec{r})$$

wie man auch in diesem Fall durch partielle Ableitung zeigt.

b) Wir definieren mathematisch den Erwartungswert (bzw. Mittelwert) einer Ortsfunktion bezüglich der räumlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit als

$$\langle f(\vec{r}) \rangle = \int \varrho(\vec{r}) f(\vec{r}) d\vec{r}$$

bzw. den Erwartungswert eines Impulsfunktion bezüglich der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Impulsraum

$$\langle g(\vec{p}) \rangle = \int \pi(\vec{p}) g(\vec{p}) d\vec{p}$$

Bisher haben wir nur Ortsraumdichten kennengelernt. Wir haben aber gesehen, dass wir jedes freie Teilchen als Wellenpaket darstellen können

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int \phi(\vec{p}) \cdot e^{+\frac{i}{\hbar}\vec{p} \cdot \vec{r}} d\vec{p}$$

wobei $\phi(\vec{p})$ die Gewichtung der Impulsbeiträge ergibt. Wir können $\phi(\vec{p})$ ausrechnen

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int \Psi(\vec{r}) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}' \cdot \vec{r}} d\vec{r} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \phi(\vec{p}) \left(\int e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}-\vec{p}') \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right) d\vec{p} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \phi(\vec{p}) (2\pi\hbar)^3 \delta(\vec{p} - \vec{p}') d\vec{p} \\ &= \phi(\vec{p}') \end{aligned}$$

und sehen, dass $\phi(\vec{p})$ selbst wieder als Wellenpaket mit bestimmtem Impuls und einer durch $\Psi(\vec{r})$ vorgegebenen Ortsverteilung interpretiert werden kann.

Diese Aussagen gelten allgemein. Die Zuordnung zwischen $\Psi(\vec{r})$ und $\phi(\vec{p})$ heißt Fouriertransformation

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int \phi(\vec{p}) e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p} \cdot \vec{r}} d\vec{p} \\ \phi(\vec{p}) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int \Psi(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \end{aligned}$$

Die entsprechenden Dichten lassen sich interpretieren

$\Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \equiv \varrho(\vec{r}) d\vec{r}$: Wahrscheinlichkeit, das Teilchen an einem bestimmten Ort zu finden
$\phi^*(\vec{p}) \phi(\vec{p}) d\vec{p} \equiv \pi(\vec{p}) d\vec{p}$: Wahrscheinlich, das Teilchen mit einem bestimmten Impuls zu finden

Zurück zu den Erwartungswerten. Im Mittel findet sich das Teilchen am Ort \vec{r} gegeben durch den Wert

$$\langle \vec{r} \rangle = \int \varrho(\vec{r}) \cdot \vec{r} d\vec{r}$$

Es besitzt im Mittel den Impuls \vec{p} gegeben durch den Wert

$$\langle \vec{p} \rangle = \int \pi(\vec{p}) \cdot \vec{p} d\vec{p}$$

Diese Beziehung wollen wir umformen:

$$\begin{aligned}
\langle \vec{p} \rangle &= \int \phi^*(\vec{p}) \vec{p} \phi(\vec{p}) d\vec{p} \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \left(\int \Psi^*(\vec{r}) e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \vec{p} \int \Psi(\vec{r}') e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}'} d\vec{r}' \right) d\vec{p} \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \left(\Psi^*(\vec{r}) \int \left\{ \Psi(\vec{r}') \int e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} \underbrace{\vec{p} e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}'} d\vec{p}}_{-\frac{\hbar}{i} \nabla_{r'} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}'}} \right\} d\vec{r}' \right) d\vec{r} \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \left(\Psi^*(\vec{r}) \int \left\{ \Psi(\vec{r}') \left(-\frac{\hbar}{i} \right) \nabla_{r'} \int e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}(\vec{r}-\vec{r}')} d\vec{p} \right\} d\vec{r}' \right) d\vec{r} \\
&= \int \left(\Psi^*(\vec{r}) \int \Psi(\vec{r}') \left(-\frac{\hbar}{i} \right) \nabla_{r'} \delta(\vec{r} - \vec{r}') dr' \right) d\vec{r} \\
&= \int \Psi^*(\vec{r}) \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi(\vec{r}) d\vec{r}
\end{aligned}$$

D. h. wir können nun ganz allgemein den Erwartungswert einer beliebigen von Ort und Impuls abhängigen Funktion bezüglich der räumlichen Wahrscheinlichkeitsverteilung angeben

$$\langle h(\vec{r}, \vec{p}) \rangle = \int \Psi^*(\vec{r}) h\left(\vec{r}, \frac{\hbar}{i} \nabla\right) \Psi(\vec{r}) d\vec{r}$$

indem wir sagen: ersetze die Messgröße $h(\vec{r}, \vec{p})$ durch die Operatorfunktion $h(\hat{r}, \hat{p})$ mit der Zuordnung

$$\begin{aligned}
\vec{r} &\rightarrow \hat{r} & \vec{p} &\rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla \\
h(r, p) &\rightarrow h(\hat{r}, \hat{p})
\end{aligned}$$

Die Zuordnungsvorschrift ist uns bereits bekannt als Quantisierungsregel. Beispiele sind

Physikalische Größe	Operator
\vec{r}, x, y, z	$\hat{r}, \hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$
\vec{p}, p_x, p_y, p_z	$\frac{\hbar}{i} \nabla, \frac{\hbar}{i} \partial_x, \frac{\hbar}{i} \partial_y, \frac{\hbar}{i} \partial_z$
$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$	$\hat{l} = \frac{\hbar}{i} (\vec{r} \times \nabla)$
$H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r})$

2.6 Eigenschaften linearer Operatoren

Im vorigen Abschnitt haben wir gesehen, dass man Messgrößen in der Q. M. als Erwartungswerte von Operatoren auffasst. Die Messgröße ist natürlich von dem Zustand abhängig, in dem sich das System befindet. D. h. der Erwartungswert eines Operators ist immer bezüglich eines bestimmten Quantenzustandes zu verstehen. Wir haben wiederholt die Quantisierungsregel bestätigt gefunden. Nun haben Operatoren in der Q. M. gewisse Eigenschaften, die im Einklang mit unseren Forderungen stehen müssen.

Allgemein ist ein Operator definiert durch seine Wirkung auf einen Zustand (Wellenfunktion)

$$\Psi' = \hat{F} \Psi$$

\hat{F} bildet die Wellenfunktion Ψ auf die neue Wellenfunktion Ψ' ab. Damit wir das Superpositionsprinzip nicht verletzen, müssen wir fordern, dass

$$\begin{aligned}\hat{F}(a\Psi) &= a\hat{F}\Psi \\ \hat{F}(\Psi_1 + \Psi_2) &= \hat{F}\Psi_1 + \hat{F}\Psi_2\end{aligned}$$

gilt. Solche Operatoren heißen lineare Operatoren. Erwartungswerte sind reelle Größen, sofern sie als Messgrößen interpretierbar sein sollen. Damit der Erwartungswert eines linearen Operators reell ist, muss gelten

$$\langle F \rangle = \int \Psi^* \hat{F} \Psi d\vec{r} = \langle F \rangle^* = \int \Psi (\hat{F} \Psi)^* d\vec{r}$$

Operatoren mit reellen Erwartungswerten heißen selbstadjugiert bzw. hermitesch. Sie erfüllen in Verallgemeinerung obiger Beziehung die Funktionalgleichung

$$\int (\hat{F} \phi)^* \Psi d\vec{r} = \int \phi^* (\hat{F} \Psi) d\vec{r}$$

Bezeichnet man mit \hat{F}^\dagger den zu \hat{F} adjugierten Operator, so gilt für selbstadjugierte Operatoren

$$\hat{F}^\dagger = \hat{F}$$

Wir halten fest:

Observablen eines Quantensystems ordnet man selbstadjugierte (hermitesche), lineare Operatoren zu. Sie erfüllen das Superpositionsprinzip und ihre Erwartungswerte sind reelle messbare Größen.

Wir wollen nun zeigen, dass der Impulsoperator hermitesch ist. Dazu betrachten wir

$$\begin{aligned}\int \Psi (\vec{p} \phi)^* d\vec{r} &= \int \Psi \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \phi \right)^* d\vec{r} \\ &= -\frac{\hbar}{i} \int \Psi \nabla \phi^* d\vec{r} \\ &\stackrel{\text{partielle Integration}}{=} \frac{\hbar}{i} \int \nabla \Psi \phi^* d\vec{r} \\ &= \int \phi^* \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \Psi \right) d\vec{r} \\ &= \int \phi^* (\vec{p} \Psi) d\vec{r}\end{aligned}$$

D. h. formal gilt

$$\vec{p}^+ = \vec{p}$$

Betrachtet man das Produkt zweier Operatoren, so findet man, dass es i. a. nicht komutativ ist. Das kann man sich plausibel machen, wenn z. B. einer der Operatoren ein Differentialoperator ist. So gilt z. B.

$$\begin{aligned}\hat{p}_x \hat{x} \Psi &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} x \Psi = \frac{\hbar}{i} \Psi + \frac{\hbar}{i} x \frac{\partial}{\partial x} \Psi \\ &= \frac{\hbar}{i} \Psi + x p_x \Psi\end{aligned}$$

d. h. $(\hat{p}_x \hat{x} - \hat{x} \hat{p}_x) \Psi \neq 0$. Man bezeichnet die Differenz der Operatorprodukte als Komutator und schreibt

$$[\hat{p}_x \hat{x}] \equiv \hat{p}_x \hat{x} - \hat{x} \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}$$

Es gibt jedoch Ausnahmen, d. h. Operatorprodukte, deren Komutator verschwindet, also

$$[\hat{F}, \hat{G}] = 0 \Leftrightarrow \hat{F} \hat{G} = \hat{G} \hat{F}$$

Diese Komutatorrelationen haben eine physikalische Bedeutung, die wir im nächsten Kapitel untersuchen werden. Hier noch einige Beispiele ($j, k \rightarrow xyz$)

$$\begin{aligned}[\hat{p}_j \hat{p}_k] &= 0, \quad [\hat{p}_j \hat{r}_k] = \frac{\hbar}{i} \delta_{jk} \\ \vec{\hat{l}} = \vec{r} \times \vec{p} \rightsquigarrow \hat{l}_x &= \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{l}_y &= \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{l}_z &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\rightarrow [\hat{l}_x \hat{l}_y] &= i \hbar \hat{l}_z, [\hat{l}_y \hat{l}_z] = i \hbar \hat{l}_x, [\hat{l}_z \hat{l}_x] = i \hbar \hat{l}_y \\ \rightarrow \vec{\hat{l}} \times \vec{\hat{l}} &= i \hbar \vec{\hat{l}} \\ [\hat{l}^2, \hat{l}_z] &= [\hat{l}^2, \hat{l}_y] = [\hat{l}^2, \hat{l}_x] = 0\end{aligned}$$

Dabei ist \hat{l}^2 analog zur klassischen Größe der zum Betrag des Drehimpulses zugeordnete lineare Operator

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$$

Ferner ist \hat{l} hermitesch. Stellvertretend für alle Komponenten gilt

$$\begin{aligned}
\int \Psi (\hat{l}_z \phi)^* d\vec{r} &= \int \Psi \left(\frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \phi \right)^* dx dy dz \\
&= -\frac{\hbar}{i} \iint \left[\int \Psi(xyz) x \frac{\partial}{\partial y} \phi^*(xyz) dy \right] dx dz \\
&\quad + \frac{\hbar}{i} \iint \left[\int \Psi(xyz) y \frac{\partial}{\partial x} \phi^*(xyz) dx \right] dy dz \\
&= \frac{\hbar}{i} \iint \left[\int \frac{\partial}{\partial y} \Psi(xyz) \cdot x \cdot \phi^*(xyz) dy \right] dx dz \\
&\quad - \frac{\hbar}{i} \iint \left[\int \frac{\partial}{\partial x} \Psi(xyz) \cdot y \cdot \phi^*(xyz) dx \right] dy dz \\
&= \int \phi^* \left(\frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi \right) d\vec{r} \\
&= \int \phi^* (\hat{l}_z \Psi) d\vec{r}
\end{aligned}$$

Wir haben somit einige lineare hermitesche Operatoren kennengelernt, denen wir durch Berechnung des Erwartungswertes bezüglich eines bestimmten Zustandes des Q. M. Systems eine Messgröße zuordnen können.

2.7 Eigenfunktionen und Eigenwerte

Wir haben gesehen, wie wir bezüglich eines bestimmten Zustandes Ψ den Erwartungswert eines Operators bestimmen können, d. h. den Mittelwert einer Observablen eines Quantensystems in einem bestimmten Zustand. Der Mittelwert allein ist aber noch kein vollständiges statistisches Maß. Dazu benötigt man auch die mittlere Abweichung vom Mittelwert. Sie gibt an, wie unscharf die Messung war. Man definiert die Abweichung von einer exakten Messung

$$\Delta F = F - \langle \hat{F} \rangle$$

mit dem zugehörigen Operator

$$\widehat{\Delta F} = \hat{F} - \langle \hat{F} \rangle$$

Das mittlere Schwankungsquadrat als positiv definites Maß für die statistische Abweichung erhält man dann als Erwartungswert des Operators $\widehat{\Delta F}^2$

$$\langle \widehat{\Delta F}^2 \rangle = \int \Psi^* \widehat{\Delta F} \widehat{\Delta F} \Psi d\vec{r}$$

Wenn \hat{F} eine Observable des Systems beschreibt, muss \hat{F} hermitesch sein (sonst ist der Erwartungswert nicht reell). Somit ist auch der Operator $\widehat{\Delta F}$ hermitesch (da $\langle \hat{F} \rangle$ reell ist)

$$\widehat{\Delta F}^+ = \hat{F}^+ - \langle \widehat{\Delta F} \rangle^* = \hat{F} - \langle \widehat{\Delta F} \rangle = \widehat{\Delta F}$$

Also gilt nach unserer Definition eines hermiteschen Operators

$$\begin{aligned}
 \langle \widehat{\Delta F}^2 \rangle &= \int \Psi^* \left(\widehat{\Delta F} \left(\widehat{\Delta F} \Psi \right) \right) d\vec{r} = \int \Psi^* (\Delta F \phi) d\vec{r} \\
 &= \int (\widehat{\Delta F} \Psi)^* \phi d\vec{r} = \int (\widehat{\Delta F} \Psi)^* (\widehat{\Delta F} \Psi) d\vec{r} \\
 \rightsquigarrow \quad \langle \widehat{\Delta F}^2 \rangle &= \int |\widehat{\Delta F} \Psi|^2 d\vec{r}
 \end{aligned}$$

$\langle \widehat{\Delta F}^2 \rangle$ ist das statistische Maß für die Abweichung vom Mittelwert einer Messung, wenn sich das Quantensystem in einem bestimmten Zustand befindet. D. h. wenn wir eine bestimmte Messung unter gleichen Bedingungen (gleicher Quantenzustand Ψ) oft wiederholen, so erhalten wir den statistischen Messwert

$$\langle \hat{F} \rangle \pm \langle \widehat{\Delta F}^2 \rangle$$

Wir wollen nun die Frage stellen, ob wir einen ausgezeichneten Zustand des Quantensystems finden, in dem die Messung scharf, d. h. $\langle \widehat{\Delta F}^2 \rangle = 0$ ist. Mit $\langle \widehat{\Delta F}^2 \rangle = 0$ ist per Definition ($\Delta F = f - \langle \hat{F} \rangle$)

$$\langle \hat{F} \rangle = f$$

der Erwartungswert exakt durch die Zahl f bestimmt. Wir erhalten die folgende Aussage

$$\langle \widehat{\Delta F}^2 \rangle = \int |\widehat{\Delta F} \Psi|^2 d\vec{r} = 0$$

Da der Integrand positiv definiert ist, verschwindet das Integral genau dann, wenn

$$\widehat{\Delta F} \Psi = 0 \Leftrightarrow (\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle) \Psi = 0$$

$$\boxed{\hat{F} \Psi = f \Psi}$$

Ein solcher Zustand Ψ und der zugehörige Erwartungswert f sind ausgezeichnet: man bezeichnet Ψ als Eigenfunktion und f als Eigenwert von \hat{F} . Die Abbildungsgleichung heißt Eigenwertgleichung. Eigenfunktionen eines Operators zeichnen sich offenbar dadurch aus, dass sie durch den Operator in sich selbst abgebildet werden. Die Abbildung bewirkt nur eine Umskalierung der Eigenfunktion. Die Skalierung ist durch den Eigenwert bestimmt. Eigenschaften:

1. Eigenwerte hermitescher Operatoren sind reell
2. Die Gesamtheit aller Eigenwerte eines Operators wird als dessen Spektrum bezeichnet
3. Das Spektrum eines Operators kann aus einer diskreten Folge von Eigenwerten bestehen (abzählbare Folge der Eigenwerte $f_1, f_2, \dots, f_n \dots$), aus einer kontinuierlichen Folge ($f(k)$) oder aus einer Mischung von diskreten und kontinuierlichen Eigenwerten

4. Um die Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion aufrecht zu erhalten, müssen physikalisch erlaubte Eigenfunktionen quadratintegrabel sein, d. h.

$$N = \int \Psi^* \Psi d\tau \quad \text{existiert}$$

5. Zu jedem Eigenwert existiert wenigstens eine Eigenfunktion, so dass

$$\hat{F} \Psi_n = f_n \Psi_n \quad \hat{F} \Psi(k) = f(k) \Psi(k)$$

Oft gibt es zu einem Eigenwert mehrere Eigenfunktionen (z. B. m). Man spricht dann von einer m -fachen Entartung des Eigenwertes und schreibt

$$\hat{F} \Psi_n^j = f_n \Psi_n^j, \quad j = 1, \dots, m \quad F \Psi^j(k) = f(k) \Psi^j(k), \quad j = 1, \dots, m$$

6. Zwei Funktionen Ψ_m und Ψ_n heißen zueinander orthogonal wenn gilt

$$\int \Psi_m^* (\vec{r}) \Psi_n (\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{mn}$$

Die Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators bilden ein orthogonales Funktionensystem. Seien f_n und f_m verschiedene Eigenwerte von \hat{F}

$$\hat{F} \Psi_m = f_m \Psi_m \quad \hat{F} \Psi_n = f_n \Psi_n$$

$$\begin{aligned} 0 &\stackrel{\text{Hermite-}}{=} \int \Psi_m^* (F \Psi_n) d\vec{r} - \int (F \Psi_m)^* \Psi_n d\vec{r} \\ &\stackrel{\text{E.W.}}{=} \int \Psi_m^* f_n \Psi_n d\vec{r} - \int (f_m \Psi_m)^* \Psi_n d\vec{r} \\ &\stackrel{\text{E.W.}}{=} (f_n - f_m) \int \Psi_m^* \Psi_n d\vec{r} \end{aligned}$$

Da f_n und f_m verschieden sind, muss gelten

$$\int \Psi_m^* \Psi_n d\vec{r} = 0 \quad , \quad m \neq n$$

7. Da die Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators orthogonal und quadratintegrabel, also normierbar sind, bildet die Gesamtheit der Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators ein orthonormiertes Funktionensystem

$$\int \Psi_m^* \Psi_n d\vec{r} = \delta_{nm}$$

8. Die Gesamtheit der Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators bilden ein vollständiges Funktionensystem (abgeschlossenes Funktionensystem). D. h. jede Funktion, die von den selben Veränderlichen abhängt, dieselben Randbedingungen erfüllt und normierbar ist, lässt sich nach den Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators entwickeln

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_n a_n \Psi_n(\vec{r})$$

Die Entwicklungskoeffizienten ergeben sich aus folgender Rechnung

$$\begin{aligned} \int \Psi_m^*(\vec{r}) \mid \Psi(\vec{r}) &= \sum_n a_n \Psi_n(\vec{r}) \\ \int \Psi_m^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r} &= \sum_n a_n \int \Psi_m^*(\vec{r}) \Psi_n(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \sum_n a_n \delta_{mn} = a_m \end{aligned}$$

Ein vollständiges Funktionensystem wird durch folgende Relation definiert (Vollständigkeitsrelation)

$$\sum_n \Psi_n^*(\vec{r}') \Psi_n(\vec{r}) = \delta(\vec{r}' - \vec{r})$$

Daraus ergibt sich

$$\begin{aligned} \sum_n \Psi_n^*(\vec{r}') \Psi_n(\vec{r}) &= \delta(\vec{r}' - \vec{r}) \quad \mid \quad \int \Psi(\vec{r}') d\vec{r}' \\ \sum_n \int \Psi_n^*(\vec{r}') \Psi(r') dr' \cdot \Psi_n(r) &= \int \Psi(\vec{r}') \delta(r' - r) dr' \\ \sum_n a_n \Psi_n(\vec{r}) &= \Psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

Ich möchte als Abschluss dieses Unterkapitels einige Beispiele diskutieren

(i) Eigenwerte und Eigenfunktionen für \hat{p}_z

Der Operator für die Impulsprojektion ist der lineare Differentialoperator

$$p_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$$

das Eigenwertproblem somit eine DGL 1. Ordnung

$$(*) \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial z} = p_z \Psi(z)$$

Eine spezielle Lösung dieser DGL können wir sofort als ebene Welle angeben

$$\Psi(z) = A \cdot \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} p_z \cdot z \right\}$$

Es handelt sich um eine Eigenfunktion des hermiteschen Operators \hat{p}_z zum reellen Eigenwert p_z . Das Eigenwertspektrum ist kontinuierlich, denn p_z kann beliebige Werte im Bereich $-\infty < p_z < \infty$ annehmen. Die Eigenfunktionen von \hat{p}_z sind nicht quadratintegrierbar

$$\begin{aligned} \int \Psi(z p_z) \Psi^*(z p'_z) dz &= A^2 \int e^{\frac{i}{\hbar}(p_z - p'_z)z} dz \\ &= 2\pi\hbar A^2 \delta(p_z - p'_z) \end{aligned}$$

d. h. nicht normierbar und somit im Rahmen der Wahrscheinlichkeitsinterpretation physikalisch nicht realisiert. Sie sind aber orthogonal ($\delta(p_z - p'_z) = 0$ für $p_z \neq p'_z$). Der Impulszustand eines Teilchens wird also nicht von \hat{p}_z sondern allenfalls durch eine allgemeine Lösung von (*), einem Wellenpaket realisiert

$$(**) \quad \Psi(z, p_0) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{1}{2}}} \int A(p_z p_0) e^{\frac{i}{\hbar} p_z \cdot z} dp_z$$

$\Psi(z, p_0)$ ist keine Eigenfunktion von \hat{p}_z , lässt sich aber nach dem vollständigen Eigenfunktionensystem von \hat{p}_z darstellen. Wellenpakete der Form (**) sind quadratintegrabel, sofern die Amplitudenfunktion $A(p_z p_0)$ quadratintegrabel ist

$$\begin{aligned} \int \Psi^*(z, p_0) \psi(z, p_0) dz &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dz \int A^*(p_z p_0) e^{-\frac{i}{\hbar} p_z \cdot z} dp_z \int A(p'_z p_0) e^{\frac{i}{\hbar} p'_z \cdot z} dp'_z \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \iint dp_z dp'_z A^*(p_z p_0) A(p'_z p_0) \int e^{\frac{i}{\hbar} (p'_z - p_z) \cdot z} dz \\ &= \iint dp_z dp'_z A^*(p_z p_0) A(p'_z p_0) \delta(p_z - p'_z) \\ &= \int dp_z |A(p_z p_0)|^2 \end{aligned}$$

Die physikalische Interpretation kennen wir ebenfalls: Teilchen mit scharfem Impuls lassen sich nach der Unschärferelation physikalisch nicht realisieren. Sie wären über den ganzen Raum verschmiert und als Teilchen nicht mehr erkennbar. Wellenpakete entsprechen dagegen unserer Vorstellung vom Dualismus Teilchen – Welle. Sie sind sowohl in der Raum- als auch Impulsverteilung lokalisierbar aber nicht scharf bestimmt. D. h. im strengen Sinne sind Eigenfunktionen des Impulsoperators physikalisch nicht realisiert, obwohl wir später damit rechnen werden. Das dürfen wir aber nur, weil das Superpositionsprinzip des linearen Vektorraums garantiert, dass wir Ergebnisse, die wir für ebene Wellen erhalten, sofort auf Wellenpakete erweitern können.

(ii) Drehimpulsprojektion \hat{l}_z :

Die z Komponente des Drehimpulsoperators ist in karthesischen Koordinaten

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Es ist bequemer, die Eigenwertgleichung in Kugelkoordinaten zu betrachten. Dazu müssen wir \hat{l}_z in Kugelkoordinaten transformieren

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta$$

mit der inversen Transformation

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad \cos \theta = \frac{z}{r}, \quad \tan \varphi = \frac{y}{x}$$

Wir können uns jetzt die Matrix aller partiellen Ableitungen beschaffen

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial r}{\partial x} & \frac{\partial r}{\partial y} & \frac{\partial r}{\partial z} \\ \frac{\partial \theta}{\partial x} & \frac{\partial \theta}{\partial y} & \frac{\partial \theta}{\partial z} \\ \frac{\partial \varphi}{\partial x} & \frac{\partial \varphi}{\partial y} & \frac{\partial \varphi}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi & \sin \theta \sin \varphi & \cos \theta \\ \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} & \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} & -\frac{\sin \theta}{r} \\ -\frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} & \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} & 0 \end{pmatrix}$$

und finden mit Hilfe der Kettenregel

$$\begin{aligned} \hat{l}_z &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad \hat{l}_x = -\frac{\hbar}{i} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{l}_y &= \frac{\hbar}{i} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{l}^2 &= \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \end{aligned}$$

Die Eigenwertgleichung der Operators \hat{l}_z können wir jetzt in Kugelkoordinaten in wesentlich einfacherer Form angeben

$$\begin{aligned} \hat{l}_z &= l_z \Psi \\ \leadsto \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \Psi &= l_z \Psi \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi \end{aligned}$$

Die Lösungen sind bekannt (vergleiche harmonischer Oszillator)

$$\Psi(\varphi) = A \cdot \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} l_z \varphi \right\}$$

wobei allerdings l_z noch nicht bestimmt ist. Wir wollen unter allen möglichen Lösungen $\Psi(\varphi)$ nur solche zulassen, die eindeutige Funktionen von φ sind, d. h.

$$\Psi(\varphi) = \Psi(\varphi + 2\pi)$$

Konkret bedeutet diese Bedingung, dass wir nicht beliebige Eigenwerte für l_z erhalten, sondern nur Werte, für die gilt

$$\frac{l_z}{\hbar} = m \quad , \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Das Ergebnis erinnert uns an die Bohr'sche Quantisierungsregel, nach der der Drehimpuls gequantelt ist. Hier erhalten wir die selbe Aussage aus der mathematischen Forderung (oder Randbedingung), dass $\Psi(\varphi)$ eindeutig sein soll. In einem Polardiagramm bedeutet

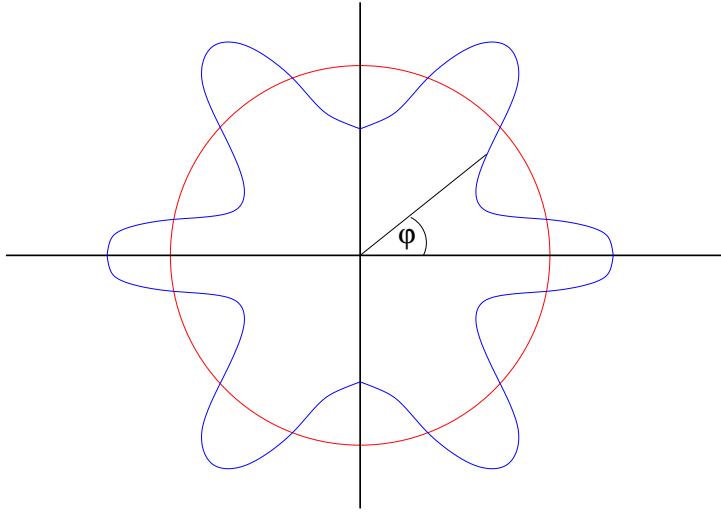


Abb. 2.3: Polardiagramm von $\Psi(\varphi)$

dies, dass $\Psi(\varphi)$ dann eine eindeutige Eigenfunktion zu \hat{l}_z ist, wenn $\Psi(\varphi)$ eine stehende Welle bezüglich φ repräsentiert (Bohr-Sommerfeld'sche Quantisierungsregel). Mathematisch betrachtet folgt aus der Formulierung der Randbedingung für die Lösung des Eigenwertproblems, dass nur diskrete Werte für den Eigenwert zugelassen sind. Wir haben mit \hat{l}_z also ein Beispiel für ein diskretes Spektrum gefunden. Die Eigenfunktionen numerieren wir entsprechend den Eigenwerten, so dass

$$\begin{aligned}\hat{l}_z \Psi_m &= \hbar m \Psi_m \\ \Psi_m &= A \cdot e^{i m \varphi}\end{aligned}$$

Die Eigenfunktionen sind quadratintegrabel

$$|A|^2 \int_0^{2\pi} e^{-i m \varphi} e^{i m \varphi} d\varphi = 2\pi |A|^2$$

Aus der Bedingung

$$\int_0^{2\pi} \Psi_m^* \Psi_m d\varphi = 1 \quad \leadsto \quad A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

Die Eigenfunktionen sind orthogonal, denn es gilt

$$\int_0^{2\pi} \Psi_m^* \Psi_n d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-i m \varphi} e^{i n \varphi} d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(n-m)\varphi} d\varphi = 0 \quad n \neq m$$

Das Integral verschwindet, weil $\sin n \varphi$ und $\cos n \varphi$ über ein vielfaches der Periode integriert, ebensoviele positive wie negative Teilflächen einschließt. Das Funktionensystem ist vollständig in dem Sinne, dass jede normierbare Funktion von φ nach Eigenfunktionen von \hat{l}_z darstellbar ist, d. h.

$$\begin{aligned} \phi(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_m a_m e^{i m \varphi} ; \quad \phi(\varphi) = \phi(\varphi + 2\pi) \\ a_m &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{2\pi} e^{-i m \varphi} \phi(\varphi) d\varphi ; \quad \int_0^{2\pi} \phi^*(\varphi) \phi(\varphi) d\varphi = 1 \end{aligned}$$

Man nennt diese spezielle Darstellung eine diskrete Fourieranalyse der Funktion $\phi(\varphi)$. Die Eigenfunktionen erfüllen die formale Vollständigkeitsrelation (per Definition)

$$\frac{1}{2\pi} \sum_m e^{-i m \varphi} e^{i m \varphi'} = \frac{1}{2\pi} \sum_m e^{i m (\varphi' - \varphi)} = \delta(\varphi' - \varphi)$$

→ dies ist kein Beweis der Vollständigkeit, sondern eine formale Folgerung aus der Tatsache, dass hermitesche Operatoren ein vollständiges Spektrum besitzen. Zum formalen Beweis muss man auf die Funktionalanalysis zurückgreifen

(iii) Drehimpulsquadrat

Wir suchen Eigenfunktionen und Eigenwerte von \hat{l}^2 , d. h.

$$\hat{l}^2 \Psi = \mathcal{L} \Psi$$

Wir wollen auch diese Eigenwertgleichung in Kugelkoordinaten lösen, d. h.

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \partial_\theta (\sin \theta \partial_\theta) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \partial_\varphi^2 \right\}$$

Die Eigenfunktionen hängen also von θ, φ ab, d. h. wir suchen Funktionen, die die DGL erfüllen

$$\left\{ \frac{1}{\sin \theta} \partial_\theta (\sin \theta \partial_\theta) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \partial_\varphi^2 + \frac{\mathcal{L}}{\hbar^2} \right\} \Psi(\theta, \varphi) = 0$$

Man kann zeigen (siehe Elektrodynamik), dass diese DGL Lösungen hat, wenn

$$\mathcal{L} = \hbar^2 l(l+1)$$

Dann handelt es sich um die DGL für Kugelflächenfunktionen und man hat die Aussagen

$$\begin{aligned}\hat{l}^2 \Psi_l(\theta, \varphi) &= \hbar^2 l(l+1) \Psi_l(\theta, \varphi) \\ \Psi_l &= y_{lm}(\theta, \varphi)\end{aligned}$$

Die Kugelflächenfunktionen sind zusätzlich von der Quantenzahl M abhängig. Man findet

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

D. h. zu jedem Eigenwert $\hbar^2 l(l+1)$ existieren $2l+1$ Eigenfunktionen von \hat{l}^2 , nämlich die $2l+1$ Kugelflächenfunktionen:

$$y_{l,-l}, \quad y_{l,-l+1}, \quad \dots, \quad y_{l,0}, \quad \dots, \quad y_{l,l-1}, \quad y_{l,l}$$

Jeder Eigenwert \mathcal{L} von \hat{l}^2 ist also $2l+1$ fach entartet. Die Kugelflächenfunktionen erfüllen einige nützliche Relationen

$$\begin{aligned}y_{l-m} &= (-1)^m y_{lm}^* \\ \iint y_{lm}^*(\theta, \varphi) y_{l'm'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad \text{Orthogonalität} \\ y_{lm}(\theta, \varphi) &= P_{lm}(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m \varphi} \\ P_{lm}(\theta) &= (-1)^m \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \sin^m \theta \frac{\partial^m}{(\partial \cos \theta)^m} P_l(\cos \theta) \\ P_l(\cos \theta) &= \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d(\cos \theta)^l} [(\cos^2 \theta - 1)^l]\end{aligned}$$

Sie bilden ein vollständiges Funktionensystem in dem Sinne, dass jede Funktion auf einer Kugeloberfläche nach Kugelflächenfunktionen darstellbar ist.

Aus der Struktur der Kugelflächenfunktionen

$$y_{lm} = P_{lm}(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m \varphi}$$

wird klar, dass die y_{lm} auch Eigenfunktionen von \hat{l}_z sind. D. h. \hat{l}^2 und \hat{l}_z haben einen gemeinsamen Satz von Eigenfunktionen. Lässt sich die Winkelabhängigkeit eines Quantensystems durch eine Kugelflächenfunktion angeben, so sind \hat{l}^2 und \hat{l}_z gleichzeitig scharf messbar. Eine Eigenschaft, die – wie wir im nächsten Kapitel sehen werden – eine Konsequenz der Kommutativität des Operatorproduktes $[\hat{l}^2 \hat{l}_z] = 0$ ist.

2.8 Kommutatoren und die Unschärferelation

Wir haben gesehen, dass im Rahmen des Formalismus, den wir bisher entwickelt haben, Kommutatoren von Operatoren eine besondere Rolle spielen. I. a. vertauschen zwei Operatoren nicht: die physikalische Konsequenz ist, wie wir sehen werden, die Unschärferelation.

Wir wollen aber zunächst über hermitesche Operatoren sprechen, die miteinander vertauschen und zwei wichtige Aussagen beweisen:

- (i) Besitzen zwei Observablen F und G gleichzeitig scharfe Werte, so müssen die zugehörigen Operatoren \hat{F}, \hat{G} kommutieren

Beweis:

Die Aussage "gleichzeitig scharf messbar" bedeutet: es muss ein Zustand des Quantensystems existieren, der gleichzeitig Eigenzustand beider Operatoren ist

$$\hat{F} \Psi_n = f_n \Psi_n \quad \hat{G} \Psi_n = g_n \Psi_n$$

In diesem Zustand gilt für den Kommutator

$$\begin{aligned} [\hat{F}, \hat{G}] \Psi_n &= (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}) \Psi_n = \hat{F}g_n \Psi_n - \hat{G}f_n \Psi_n \\ &= g_n \hat{F} \Psi_n - f_n \hat{G} \Psi_n = g_n f_n \Psi_n - f_n g_n \Psi_n = 0 \end{aligned}$$

D. h. bezüglich des gemeinsamen Eigenzustandes verschwindet der Kommutator. D. h. aber noch nicht, dass der Kommutator generell 0 ist. Dazu müssen wir die Aussage für beliebige Wellenfunktionen bestätigen. Wir wissen aber als Konsequenz des Vollständigkeitstheorems, dass wir eine beliebige Wellenfunktion nach gemeinsamen Eigenfunktionen von \hat{G} und \hat{F} entwickeln können, so dass

$$\begin{aligned} \Psi &= \sum_n a_n \Psi_n \\ [\hat{F}, \hat{G}] \Psi &= \sum_n a_n [\hat{F}, \hat{G}] \Psi_n = 0 \end{aligned}$$

Da obige Aussage für beliebige Wellenfunktionen Ψ gilt, muss

$$[\hat{F} \hat{G}] = 0$$

gelten.

Wir wollen nun die Umkehrung beweisen.

- (ii) Sind zwei Operatoren \hat{F} und \hat{G} vertauschbar, so besitzen sie ein gemeinsames System von Eigenfunktionen

Beweis:

- a) Die Eigenwerte seien nicht entartet, d. h. zu jedem Eigenwert f_n existiert eine Eigenfunktion Ψ_n so dass

$$\hat{F} \Psi_n = f_n \Psi_n$$

Multiplikation der Eigenwertgleichung mit \hat{G} ergibt

$$\hat{G} \hat{F} \Psi_n = \hat{F} (\hat{G} \Psi_n) = f_n (\hat{G} \Psi_n)$$

D. h. aus der Kommutativität von \hat{F} und \hat{G} folgt, dass $G \Psi_n$ ebenfalls Eigenfunktion zu \hat{F} ist zum Eigenwert f_n . Da aber per Voraussetzung das Spektrum von \hat{F} nicht entartet sein soll, d. h. Ψ_n eindeutig zu f_n zugeordnet ist, kann sich $\hat{G} \Psi_n$ von Ψ_n nur durch eine Konstante unterscheiden, somit

$$\hat{G} \Psi_n = g_n \Psi_n$$

- $\beta)$ Der Eigenwert sei entartet, d. h. zu f_n gibt es m Eigenfunktionen $\Psi_n^j, j = 1, \dots, m$. Dann folgt aus der Aussage

$$\hat{F} (\hat{G} \Psi_n^l) = f_n (\hat{G} \Psi_n^l)$$

dass $\hat{G} \Psi_n^l$ eine Funktion des Unterraumes der m entarteten Eigenfunktionen Ψ_n^j sein muss, d. h.

$$\hat{G} \Psi_n^l = \sum_{j=1}^m a_j^l \Psi_n^j$$

Ψ_n^l ist nicht unmittelbar eine Eigenfunktion von \hat{G} . Nun betrachten wir eine beliebige andere Linearkombination

$$\phi_n^l = \sum_{j=1}^m b_j^l \Psi_n^j$$

ϕ_n^l ist Eigenfunktion von \hat{F} zum Eigenwert f_n

$$\begin{aligned} \hat{F} \phi_n^l &= \sum_{j=1}^m b_j^l \hat{F} \Psi_n^j = \sum_{j=1}^m b_j^l f_n \Psi_n^j = f_n \sum_{j=1}^m b_j^l \Psi_n^j \\ &= f_n \phi_n^l \end{aligned}$$

Ich behaupte nun, dass man die Koeffizienten b_j^l so wählen kann, dass ϕ_n^l Eigenfunktion von \hat{G} zum Eigenwert g_n wird. Aus

$$\hat{G} \phi_n^l = g_n \phi_n^l$$

folgt

$$\begin{aligned} \sum_j b_j^l \hat{G} \Psi_n^j &= g_n \sum_j b_j^l \Psi_n^j / \int \Psi_n^{k*} d\vec{r} \\ \sum_j b_j^l \int \Psi_n^{k*} \hat{G} \Psi_n^j d\vec{r} &= g_n b_k^l \equiv \sum_j b_j^l G_{kj} \quad (*) \end{aligned}$$

((*) Dabei haben wir angenommen, dass die Eigenfunktionen zu einem entarteten Eigenwert orthogonalisiert werden können)

Dies ist ein homogenes, lineares Gleichungssystem zur Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten b_k^l . Der Eigenwert g_n ergibt sich aus der Säkulargleichung

$$\begin{vmatrix} G_{11} - g_n & G_{12} & \cdots & G_{1m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ G_{m1} & \cdots & \cdots & G_{mm} - g_n \end{vmatrix} = 0$$

D. h. \hat{G} und \hat{F} besitzen einen gemeinsamen Satz von Eigenfunktionen, der als Linearkombinationen der $\{\Psi_n^j, j = 1, \dots, m\}$ dargestellt werden kann.

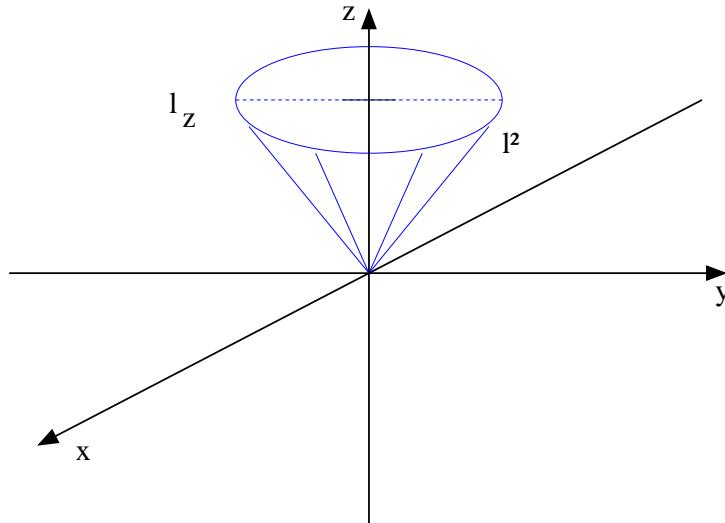


Abb. 2.4: Zur gleichzeitigen Messbarkeit des Betrages und einer Komponente des Drehimpulses: $[\hat{l}^2, \hat{l}_z] = 0$, $[\hat{l}_x, \hat{l}_z] \neq 0$, $[\hat{l}_y, \hat{l}_z] \neq 0$

Wir sehen also, dass das Auffinden kommutierender Observablen eines Quantensystems von großer Bedeutung ist. Man sagt ein Messprozess sei vollständig durch die Angabe der Eigenwerte aller miteinander vertauschbarer hermitescher Operatoren. Wir haben damit

alle Observablen des Systems bestimmt, die gleichzeitig scharf messbar sind bzw. einen gemeinsamen Satz von Eigenfunktionen besitzen. Man charakterisiert diese Zustände nach den Quantenzahlen, die die entsprechenden Eigenwerte bestimmen.

Beispiel: y_{lm} ist Eigenfunktion zu \hat{l}^2 und \hat{l}_z

$$\begin{aligned}\hat{l}_z y_{lm} &= m \hbar y_{lm} \rightarrow \text{Quantenzahl } m \\ \hat{l}^2 y_{lm} &= \hbar^2 l(l+1) y_{lm} \rightarrow \text{Quantenzahl } l \text{ Numerierung der Entartung } m\end{aligned}$$

Ich möchte jetzt zu dem allgemeinen Fall kommen, dass zwei Operatoren \hat{F}, \hat{G} nicht vertauschen. Es soll gelten

$$\hat{F} = \hat{F}^+, \hat{G} = \hat{G}^+ \quad , \quad [\hat{F}, \hat{G}] = i \hat{M} \quad , \quad \hat{M}^+ = \hat{M}$$

Dann gilt ebenfalls mit

$$\begin{aligned}\widehat{\Delta F^+} &= \hat{F} - \langle F \rangle \quad , \quad \widehat{\Delta G^+} = \hat{G} - \langle G \rangle \\ [\widehat{\Delta F}, \widehat{\Delta G}] &= [\hat{F} - \langle F \rangle, \hat{G} - \langle G \rangle] \\ &= \hat{F} \hat{G} - \hat{F} \langle G \rangle - \langle F \rangle \hat{G} + \langle F \rangle \langle G \rangle - \hat{G} \hat{F} + \hat{G} \langle F \rangle + \langle G \rangle \hat{F} - \langle G \rangle \langle F \rangle \\ &= [\hat{F}, \hat{G}] = i \hat{M}\end{aligned}$$

Wir betrachten jetzt das Hilfsintegral

$$\begin{aligned}0 \leq I(\alpha) &\equiv \int |\left(\alpha \widehat{\Delta F} - i \widehat{\Delta G} \right) \Psi|^2 d\vec{r} \quad \alpha \in R \\ &= \int \Psi^* \left(\alpha \widehat{\Delta F} + i \widehat{\Delta G} \right) \left(\alpha \widehat{\Delta F} - i \widehat{\Delta G} \right) \Psi d\vec{r} \\ &= \int \Psi^* \left[\alpha^2 \widehat{\Delta F}^2 - i \alpha [\widehat{\Delta F}, \widehat{\Delta G}] + \widehat{\Delta G}^2 \right] \Psi d\vec{r} \\ &= \int \Psi^* \left[\alpha^2 \widehat{\Delta F}^2 + \alpha \hat{M} + \widehat{\Delta G}^2 \right] \Psi d\vec{r} \\ &= \alpha^2 \langle \Delta F^2 \rangle + \alpha \langle M \rangle + \langle \Delta G^2 \rangle \\ &= \langle \Delta F^2 \rangle \left\{ \alpha + \frac{\langle M \rangle}{2 \langle \Delta F^2 \rangle} \right\}^2 + \langle \Delta G^2 \rangle - \frac{\langle M \rangle^2}{4 \langle \Delta F^2 \rangle}\end{aligned}$$

Dieser Ausdruck soll für beliebige α positiv sein, was sich im schlimmsten Fall nur garantieren lässt, wenn

$$\langle \Delta G^2 \rangle \geq \frac{\langle M \rangle^2}{4 \langle \Delta F^2 \rangle} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\langle \Delta F^2 \rangle \langle \Delta G^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \langle M \rangle^2}$$

Dies ist die verallgemeinerte Form der Unschärferelation. Es gilt z. B. für

$$\begin{aligned} \rightarrow \quad & \hat{F} = \hat{p}_x \quad \hat{G} = \hat{x} \quad \text{i } \hat{M} = [\hat{p}_x, \hat{x}] = \frac{\hbar}{\text{i}} \\ \rightsquigarrow \quad & \langle \Delta p_x^2 \rangle \langle \Delta x^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \hbar^2 \end{aligned}$$

Der Kommutator zweier hermitescher Operatoren bestimmt somit, wie groß die Unschärfe der entsprechenden Mittelwerte bezüglich eines gegebenen Quantenzustandes mindestens ist. Ist $\langle M \rangle = 0$, so sind die Observablen F und G bezüglich des speziellen Zustandes scharf messbar.

2.9 Die zeitliche Änderung der Mittelwerte von Observablen

Wir wollen uns nun der Frage zuwenden, inwieweit die klassische Mechanik als Spezialfall der Quantenmechanik anzusehen ist. Dazu betrachten wir die zeitliche Entwicklung des Erwartungswertes einer Observablen bezüglich eines zeitabhängigen Quantenzustandes:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle F \rangle &= \frac{d}{dt} \int \Psi^* \hat{F} \Psi d\vec{r} \\ &= \int \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{F} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \Psi + \Psi^* \hat{F} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) d\vec{r} \end{aligned}$$

Wir wollen annehmen, dass die Dynamik des Quantenzustandes durch die zeitabhängige SGL beschrieben wird

$$\rightsquigarrow \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{\text{i} \hbar} H \Psi \quad \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{1}{\text{i} \hbar} H \Psi^*$$

so dass

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle = \int \Psi^* \left(\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{\text{i} \hbar} [\hat{F}, \hat{H}] \right) \Psi d\vec{r}$$

Führt man durch seinen Erwartungswert $\frac{d}{dt} \langle F \rangle = \langle \frac{d\hat{F}}{dt} \rangle$ den Operator $\frac{d\hat{F}}{dt}$ ein, so ergibt sich die Operatoridentität

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{\text{i} \hbar} [\hat{F}, \hat{H}]$$

Die totale zeitliche Änderung eines Operators wird durch seine explizite Zeitabhängigkeit bestimmt und dadurch, ob er mit dem Hamiltonoperator des Quantensystems vertauscht. \hat{F} heißt ein Integral der quantenmechanischen Bewegung, wenn gilt

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} = 0, \quad \text{d. h. } [\hat{F}, \hat{H}] = 0$$

Z. B. erhalten wir für Ort und Impuls folgende Aussagen

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{p}_x, \hat{H}] \quad \frac{d\hat{x}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{x}, \hat{H}]$$

Nimmt man an, der Zustand des Quantensystems werde durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(\hat{x})$$

beschrieben, so kann man die Kommutatoren auswerten

$$\begin{aligned} [\hat{p}_x, \hat{H}] &= [\hat{p}_x, \hat{V}] = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x} V + V \frac{\partial}{\partial x} - V \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial V}{\partial x} \\ [\hat{x}, \hat{H}] &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[x, \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(-2 \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{m} i \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{i\hbar}{m} p_x \end{aligned}$$

und man erhält

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} = -\frac{\partial \hat{V}}{\partial x} \quad \frac{d\hat{x}}{dt} = \frac{\hat{p}_x}{m}$$

An dieser Stelle wollen wir uns an die klassische Mechanik erinnern. Wir hatten für ein System beschrieben durch die Hamiltonfunktion $H(p_x, x) = \frac{p_x^2}{2m} + V(x)$ die kanonische Bewegungsgleichung

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -\frac{\partial V}{\partial x} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{p_x}{m}$$

Offenbar ergibt sich die zeitliche Ableitung der Operatoren wiederum aus der Quantisierungsvorschrift, in diesem Fall durch die Quantisierung der kanonischen Bewegungsgleichungen.

Wir können nun die beiden Operatorgleichungen zusammenfassen

$$\frac{d^2}{dt^2} \hat{x} = \frac{1}{m} \frac{d}{dt} \hat{p}_x = -\frac{1}{m} \frac{\partial \hat{V}}{\partial x}$$

und erhalten für die Mittelwerte

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{x} \rangle = - \int \Psi^* \frac{\partial V}{\partial x} \Psi d\vec{x}$$

Für den Fall, dass die Wellenfunktion sehr stark bezüglich des Mittelwertes $\langle x \rangle$ lokalisiert ist, kann man $\frac{\partial V}{\partial x}$ nach $\langle x \rangle$ entwickeln

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\partial V(\langle x \rangle)}{\partial \langle x \rangle} + \frac{\partial^2 V(\langle x \rangle)}{\partial \langle x \rangle^2} (x - \langle x \rangle) + \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V(\langle x \rangle)}{\partial \langle x \rangle^3} (x - \langle x \rangle)^2 + \dots$$

Einsetzen ergibt

$$\begin{aligned}
m \frac{d^2}{dt^2} \langle x \rangle &= -\frac{\partial V(\langle x \rangle)}{\partial \langle x \rangle} \int \Psi^* \Psi dx - \frac{\partial^2 V(\langle x \rangle)}{\partial \langle x \rangle^2} \left(\langle x \rangle - \langle x \rangle \int \Psi^* \Psi \right) \\
&\quad - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V(\langle x \rangle)}{\partial \langle x \rangle^3} \int \Psi^* (x - \langle x \rangle)^2 \Psi dx - \dots \\
&= -\frac{\partial V(\langle x \rangle)}{\partial \langle x \rangle} - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V(\langle x \rangle)}{\partial \langle x \rangle^3} \langle \Delta x^2 \rangle - \dots
\end{aligned}$$

Für den Fall, dass $\langle \Delta x^2 \rangle$ klein, die Wellenfunktion also stark lokalisiert ist, oder mit anderen Worten das Quantensystem eindeutig Teilchencharakter besitzt, verhalten sich die Mittelwerte entsprechend den klassischen Größen, d. h. der Mittelwert $\langle x \rangle$ erfüllt die Newtonsche BWGl (Ehrenfest'sches Theorem)

2.10 Der Grenzübergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik

Ich möchte die Einbindung der klassischen Mechanik in die Quantenmechanik etwas vertiefen. Dazu müssen wir aber den kleinen Exkurs in die klassische Mechanik, den wir vor einer Weile begonnen hatten, zunächst weiterführen.

Wir haben gesehen, dass eine mögliche Formulierung der klassischen Mechanik mit Hilfe von Hamiltons BWGl durchgeführt werden kann

$$\dot{q}_\mu = \frac{\partial H}{\partial p_\mu} \quad \dot{p}_\mu = -\frac{\partial H}{\partial q_\mu}$$

q_μ und p_μ sind die generalisierten Koordinaten und Impulse. Man bezeichnet sie auch als kanonisch konjugierte Variablen der Hamiltonfunktion

$$H(p_\mu q_\mu) = \sum_\mu p_\mu \dot{q}_\mu - L(q_\mu \dot{q}_\mu)$$

Wir könnten die BWGl auch in anderen konjugierten Variablen $Q_\mu P_\mu$ formulieren. Ein möglicher Weg wird durch folgende Kette von Überlegungen angegeben.

$$\text{Def. } Q_\mu \rightarrow \text{berechne } L(Q_\mu \dot{Q}_\mu) \rightarrow P_\mu = -\frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_\mu}$$

$$\begin{aligned}
&\rightarrow \text{Hamiltonfunktion} \quad H' = \sum_\mu P_\mu \dot{Q}_\mu - L(Q_\mu \dot{Q}_\mu) \\
&\rightarrow \text{neue BWGl} \quad \dot{Q}_\mu = \frac{\partial H'}{\partial P_\mu} \quad \dot{P}_\mu = -\frac{\partial H'}{\partial Q_\mu}
\end{aligned}$$

Wichtig ist die Erkenntnis, dass die Hamilton'schen BWGln forminvariant sind bezüglich des Übergangs zwischen den kanonischen Variablen $p_\mu q_\mu$ und $P_\mu Q_\mu$.

Wir können nun eine direkte Transformation $S(p_\mu q_\mu P_\mu Q_\mu)$ formulieren, die die kanonischen Variablen $p_\mu q_\mu$ in $P_\mu Q_\mu$ überführt.

Die Transformation S heißt kanonische Transformation. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass die Hamilton'schen BWGln forminvariant bezüglich S sind.

Wenn wir diese Aussage als Definition nehmen, so können wir S bestimmen, indem wir fordern, dass die Variation des Wirkungsintegrals I unter S invariant ist. Die Variation von I ergab ja gerade die Hamilton'schen BWGln.

Behauptung: Das Differential

$$dS = \sum_{\mu} p_{\mu} dq_{\mu} - H dt - \sum_{\mu} P_{\mu} dQ_{\mu} + H' dt$$

definiert eine kanonische Transformation.

Beweis: Wir müssen zeigen, dass S die Forminvarianz der Hamilton'schen BWGl nicht verletzt. Dazu integrieren wir das Differential formal über die Zeit

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^{t_1} \frac{dS}{dt} dt &= \int_{t_0}^{t_1} \left(\sum_{\mu} p_{\mu} \frac{dq_{\mu}}{dt} - H \right) dt - \int_{t_0}^{t_1} \left(\sum_{\mu} P_{\mu} \frac{dQ_{\mu}}{dt} - H' \right) dt \\ (*) \quad S(t_1) - S(t_0) &= \int_{t_0}^{t_1} L(q_{\mu} \dot{q}_{\mu}) dt - \int_{t_0}^{t_1} L(Q_{\mu} \dot{Q}_{\mu}) dt \end{aligned}$$

Wir sehen, dass $S(t)$ offenbar die Wirkungsfunktion des klassischen Systems wiedergibt, denn $S(t)$ ist ja gerade durch das Zeitintegral über die Lagrangefunktion definiert. Die Variation der Wirkungsfunktion liefert die Hamilton'sche BWGl. Wir erhalten die Variation, indem wir die Endpunkte $M(t_1)$ und $M(t_0)$, die den Zustand des klassischen Systems zur Zeit t_1 und t_0 beschreiben, festhalten und nach der klassischen Phasenraumtrajektorie suchen, die die Wirkung minimiert, d. h. Variation von $(*)$ liefert.

$$0 = \delta \int_{t_0}^{t_1} L(q_{\mu} \dot{q}_{\mu}) dt = \delta \int_{t_0}^{t_1} L(Q_{\mu} \dot{Q}_{\mu}) dt$$

somit garantiert S die Forminvarianz der Bewegungsgleichungen, d. h.

$$\begin{aligned} \dot{q}_{\mu} &= \frac{\partial H}{\partial p_{\mu}} & \dot{Q}_{\mu} &= \frac{\partial H'}{\partial P_{\mu}} \\ \dot{p}_{\mu} &= \frac{\partial H}{\partial q_{\mu}} & \xrightarrow{S(q_{\mu} p_{\mu} Q_{\mu} P_{\mu})} \dot{Q}_{\mu} &= \frac{\partial H'}{\partial Q_{\mu}} \end{aligned}$$

Wir wollen jetzt eine DGL für S finden. Das Differential dS ist ein totales Differential von S , wenn gilt

$$\begin{aligned} dS &= \sum_{\mu} \left(\frac{\partial S}{\partial q_{\mu}} dq_{\mu} + \frac{\partial S}{\partial Q_{\mu}} dQ_{\mu} \right) + \frac{\partial S}{\partial t} dt \\ &= \sum_{\mu} p_{\mu} dq_{\mu} - H dt - \sum_{\mu} P_{\mu} dQ_{\mu} + H' dt \\ \leadsto p_{\mu} &= \frac{\partial S}{\partial q_{\mu}}, \quad P_{\mu} = -\frac{\partial S}{\partial Q_{\mu}}, \quad \frac{\partial S}{\partial t} = H' - H \end{aligned}$$

Formal erhalten wir daraus $S(q_{\mu}Q_{\mu}) = \text{const.}$, eine Hyperfläche im Koordinatenraum q_{μ} zu jedem Wert für Q_{μ} . Bezuglich dieser Wirkungsfläche steht der Impuls $p_{\mu} = \frac{\partial S}{\partial q_{\mu}}$ senkrecht. Der Impuls definiert die Bewegungsrichtung, d. h. $S(q_{\mu}) = \text{const.}$ zu gegebenem Q_{μ} beschreibt uns die Zeitentwicklung des klassischen Systems in dem Sinne, als es eine Schar von Flächen senkrecht zur Trajektorie des klassischen Systems festlegt.

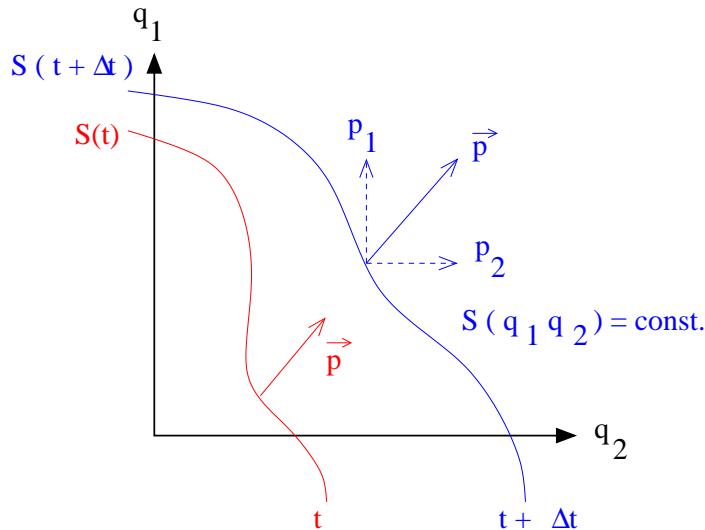


Abb. 2.5: Bewegung eines Massenpunktes senkrecht zur Schar von Wirkungsflächen

Wir interpretieren $Q_{\mu}P_{\mu}$ als Anfangsbedingung des Systems. $S(q_{\mu}) = \text{const.}$ beschreibt uns die Bewegung des Systems innerhalb eines Zeitintervalls als kanonische Transformation von $Q_{\mu}P_{\mu}$ nach $q_{\mu}p_{\mu}$.

Für Q_{μ} fest gilt also

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} &= H' - H = \frac{P^2}{2m} + V(\vec{Q}) - \frac{p^2}{2m} - V(\vec{q}) \\ &= \stackrel{(+)}{0} + \text{const.} - \frac{1}{2m} (\nabla_q S)^2 - V(\vec{q}) \end{aligned}$$

- +) $P = -\nabla_Q S = 0$, weil \vec{Q} als Parameter festgehalten wird
- ++) $V(\vec{Q}) = \text{const.}$ Potential an einem Wert

Und somit erhalten wir schließlich als DGL (Hamilton-Jakobi-Gleichung) für die Wirkungsfunktion

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2m} (\nabla_{\vec{q}} S)^2 - V(\vec{q})$$

Nach diesem etwas längeren Exkurs möchte ich wieder zur Quantenmechanik zurückkehren. Ausgangspunkt ist die SGL

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) \Psi$$

Wir schreiben die Wellenfunktion in der allgemeinen Form (S ist komplexwertig)

$$\Psi(\vec{r}, t) = \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S(\vec{r}, t) \right\}$$

und setzen in die SGL ein $\left(\text{Multiplikation mit } e^{-\frac{i}{\hbar} S} \right)$.

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + V(\vec{r}) - \frac{i\hbar}{2m} \Delta S$$

Wir sehen jetzt sofort, dass die SGL in die Hamilton-Jakobi-Gleichung übergeht, wenn der Term $\hbar \Delta S$ klein im Vergleich zu $(\nabla S)^2$ ist, oder im Sinne $\hbar \rightarrow 0$ geht die SGL in die klassische BWGl für S über

$$(*) \quad \hbar \rightarrow 0 \quad \rightsquigarrow \quad -\frac{\partial S_{kl}}{\partial t} = \frac{1}{2m} (\nabla S_{kl})^2 + V(\vec{r})$$

Das ist die Aussage, die wir unter dem Korrespondenzprinzip verstehen. (*) heißt die Eikonalnäherung der SGL. Sie gilt unter der quantitativ exakteren Bedingung, dass

$$\begin{aligned} (\nabla S_{kl})^2 &\gg \hbar |\Delta S_{kl}| = \hbar |\nabla(\nabla S_{kl})| \\ \vec{p} = \nabla S_{kl} \quad p^2 &\gg \hbar |\nabla \vec{p}| \end{aligned}$$

der Impuls des Teilchens groß sein muss im Vergleich zur Impulsänderung. Für den eindimensionalen Fall können wir die Bedingungen auch wellenmechanisch formulieren

$$\begin{aligned} 1 &\gg \frac{\hbar \left| \frac{dp}{dx} \right|}{p^2} = \frac{\left| \frac{dk}{dx} \right|}{k^2} = \frac{1}{2\pi} \frac{\left| \frac{d}{dx} \frac{1}{\lambda} \right|}{\frac{1}{\lambda^2}} \quad p = \hbar k = \hbar \frac{2\pi}{\lambda} \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{\left| \frac{1}{\lambda^2} \frac{d\lambda}{dx} \right|}{\frac{1}{\lambda^2}} = \frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \end{aligned}$$

Die Eikonalnäherung der SGL gilt, wenn die Änderung der Wellenlänge über typische Abmessungen des Systems klein im Vergleich mit 2π ist. Ist a ein typisches Längenmaß des Systems, so gilt

$$\frac{d\lambda}{dx} \approx \frac{\lambda}{a} \ll 2\pi \quad \boxed{\lambda \ll 2\pi a}$$

Beispiel: H Atom mit einem Elektron auf einer Bahn mit Radius a :

$\lambda \ll 2\pi a$ bedeutet ein Elektron bewegt sich auf großem Bahnradius und ist dort relativ zum Bahnradius lokalisiert.

Wir können nun Quantenkorrekturen zur klassischen Wirkungsfunktion berücksichtigen, indem wir S in Ordnungen von \hbar entwickeln, also

$$S = S_{kl} + \frac{\hbar}{i} S_1 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 S_2 + \dots$$

Einsetzen in die SGL liefert uns ein System von Bestimmungsgleichungen für die Korrekturterme S_j . Dieses Vorgehen nennt man die quasiklassische Näherung der SGL.

2.11 Zusammenfassung

Experimente: Photoeffekt, Elektronenstreuung, Franck-Hertz Versuch

Die selben mikroskopischen Objekte erscheinen unter verschiedenen experimentellen Bedingungen als Teilchen oder Wellen; Ein Atom kann nur diskrete Energiequanten aufnehmen.

Forderungen an eine Theorie

- (i) Das Postulat von De Broglie $E = \hbar\omega$, $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ führt zur Dispersionsrelation $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ von Materiewellen
- (ii) Aus dem Superpositionsprinzip für Materiewellen folgt, dass die Wellengleichung linear und homogen sein muss
- (iii) Born's Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion erlaubt die Berechnung von Observablen – die Verbindung zwischen Theorie und Experiment.

Konsequenzen

- (i) und (ii) führt zur SGL (z.B.):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V(\vec{r})\Psi$$

$\Psi(\vec{r}, t)$ beschreibt das Quantensystem abhängig von seinem Anfangszustand $\Psi(t_0)$.

- (iii) Zentrale Observablen des Quantensystems: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $\varrho(\vec{r}, t) = |\Psi|^2$ und Wahrscheinlichkeitsstromdichte $\vec{j} = -\frac{i\hbar}{2m}(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*)$ erfüllen die Kontinuitätsgleichung

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

falls das Potential reell ist. Aus dieser lokalen Erhaltung der Wahrscheinlichkeit folgt die Normerhaltung $\frac{d}{dt} \int \varrho d\vec{r} = 0$

- (iv) erhält man eine Zuordnung zwischen Observablen und linearen, hermiteschen Operatoren, sowie deren Ortsdarstellung (Quantisierungsregel)

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad \vec{p} \rightarrow \vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla \quad \vec{r} \rightarrow \vec{r} \rightarrow \vec{r}$$

Observablen eines Quantensystems

Messgrößen sind Mittelwerte hermite'scher Operatoren, bezogen auf einen Quantenzustand Ψ

$$\langle \hat{F} \rangle = \int \Psi^* \hat{F} \Psi d\vec{r}.$$

Die Unschärfe einer Observablen ist

$$\langle \Delta \hat{F}^2 \rangle = \int |(\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle) \Psi|^2 d\vec{r}.$$

Eigenfunktionen und Eigenwerte

Befindet sich ein Quantensystem in einem Eigenzustand Φ bezüglich \hat{F} , $\hat{F}\Phi = f\Phi$, so ist die Observable $\langle \hat{F} \rangle$ scharf messbar

$$\langle \hat{F} \rangle = \int \Phi^* \hat{F} \Phi d\vec{r} = f$$

mit $\langle \Delta \hat{F}^2 \rangle = 0$.

Beispiele sind die Eigenfunktionen von

$$\begin{aligned} \hat{l}^2 y_{lm}(\vartheta, \varphi) &= \hbar^2 l(l+1) y_{lm}(\vartheta, \varphi) \\ \hat{l}_z e^{im\varphi} &= \hbar m e^{im\varphi}, \quad |m| \leq l \end{aligned}$$

Kommutatoren und Messbarkeit

- Folgende Aussagen sind äquivalent:

$$[\hat{F}, \hat{G}] = 0 \quad \text{und} \quad \hat{F} \text{ und } \hat{G} \text{ sind gleichzeitig messbar}$$

- Unschärferelation

$$\langle \Delta F^2 \rangle \langle \Delta G^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \langle i[\hat{F}, \hat{G}] \rangle^2$$

Korrespondenzprinzip

- Bewegungsgleichung für Operatoren

$$\frac{d}{dt} \hat{F} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{H}]$$

- Bewegungsgleichung für Erwartungswerte (Ehrenfest's Theoreme)

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle \hat{r} \rangle &= \frac{1}{m} \langle \vec{\hat{p}} \rangle \\ \frac{d}{dt} \langle \vec{\hat{p}} \rangle &= - \langle \nabla V \rangle = -\nabla_{\langle \vec{r} \rangle} V(\langle \vec{r} \rangle) + O[\langle \Delta \vec{r}^2 \rangle]\end{aligned}$$

- Eikonalnäherung der SG1

$$-\frac{\partial S_{kl}}{\partial t} = \frac{1}{2m} (\nabla S_{kl})^2 + V(\vec{r})$$

Kapitel 3

Beispiele für einfache Quantensysteme

Wir wollen uns in diesem Kapitel mit der expliziten Betrachtung einiger einfacher, exakt beschreibbarer Quantensysteme befassen. Sie werden sehen, dass zwar einerseits diese einfachen Beispiele nicht besonders realitätsnah sind, andererseits aber in geschlossener Form behandelt werden können und somit Strukturen der Quantentheorie in geeigneter Form präsentieren.

Ausgangspunkt ist wieder die zentrale Bewegungsgleichung der Q. M. – die SGL

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

Unter der Voraussetzung, dass der Hamiltonoperator nicht explizit zeitabhängig ist, können wir $\Psi(\vec{r}, t)$ in ein Produkt aus Orts- und Zeitfunktion zerlegen

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot \chi(t)$$

Einsetzen in die SGL liefert

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) i \hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} &= \chi(t) \hat{H}(\vec{r}, \vec{p}) \psi(\vec{r}) \\ \frac{i \hbar \frac{\partial \chi}{\partial t}}{\chi(t)} &= \frac{\hat{H} \psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} \end{aligned}$$

Offenbar separiert die SGL in der Zeitfunktion $\chi(t)$ und in der Ortsfunktion $\psi(\vec{r})$. Damit diese Aussage für beliebige t und \vec{r} gilt, müssen nämlich die Quotienten der beiden Seiten konstant sein (sie dürfen nicht von t oder \vec{r} abhängen)

$$\leadsto \frac{i \hbar \frac{\partial \chi}{\partial t}}{\chi(t)} = E \quad ; \quad \frac{\hat{H} \psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} = E$$

Man nennt E die Separationskonstante und erhält

$$i \hbar \frac{d\chi}{dt} = E \cdot \chi(t) \quad ; \quad \hat{H} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

$\chi(t)$ können wir sofort bestimmen unter der Bedingung $\chi^* \chi = \mathbf{1}$

$$\chi(t) = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} E \cdot t \right\}$$

Wir sehen also, dass die Gesamtwellenfunktion

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} Et \right\}$$

nur über einen Phasenfaktor von der Zeit abhängt, d. h. die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte ist stationär

$$\varrho = \varrho(\vec{r}) = \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r})$$

Deshalb nennt man die entsprechenden Wellenfunktionen stationäre Zustände. Die stationären Zustände werden durch den Zustand $\psi(\vec{r})$ festgelegt. Dabei handelt es sich offenbar um eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators. Der Eigenwert E ist die scharf messbare Energie des Quantensystems, wenn es sich in einem Eigenzustand von \hat{H} befindet. Wir werden nun einige Beispiele für stationäre Quantensysteme – \hat{H} ist unabhängig von t , $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$ – explizit berechnen.

3.1 Rechteckpotentiale

Als erste Gruppe von Potentialen wollen wir eindimensionale Rechteckpotentiale betrachten. Die stationäre SGL

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

also das Eigenwertproblem des Hamiltonoperators reduziert sich in diesem Fall auf eine gewöhnliche DGL der Form

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

Um eine möglichst einfache Schreibweise zu erreichen, substituiert man

$$V(x) = \frac{\hbar^2}{2m} U(x) \quad E = \frac{\hbar^2}{2m} \epsilon$$

Einsetzen ergibt (eine DGL vom Sturm Liouville Typ)

$$\psi'' + (\epsilon - U(x)) \psi = 0$$

$U(x)$ soll im Rahmen dieses Kapitels ein (zusammengesetztes) Rechteckpotential sein, d. h. z. B.

$$U(x) = \begin{cases} 0 & x < a_0 \\ U_1 & a_0 \leq x \leq a_1 \\ \vdots \\ U_n & a_{n-1} \leq x \leq a_n \\ 0 & x > a_n \end{cases}$$

Sie sehen an diesem Beispiel, dass Rechteckpotentiale nicht nur von akademischem Interesse sind. Wir können beliebige eindimensionale Potentiale durch eine Folge von Rechteckpotentialen approximieren.

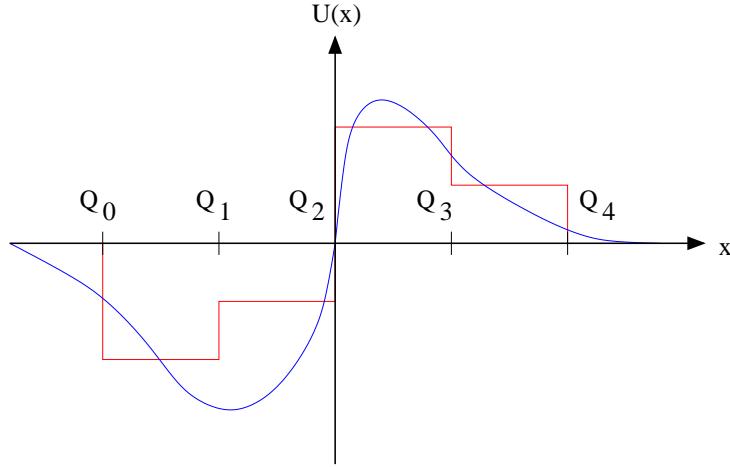


Abb. 3.1: Approximation eines Potentials durch eine Folge von Rechteckpotentialen

Betrachten wir nun die SGL in einem beliebigen Intervall, so hat z. B. $U(x)$ für $x \in [a_{i-1}, a_i]$ den festen Wert U_i . In diesem Intervall können wir die SGL formal lösen

$$\psi'' - \omega^2 \psi = 0 \quad ; \quad \omega^2 = U - \epsilon$$

wobei die Lösung ψ eine Linearkombination von Exponentialfunktionen sein muss. Grundsätzlich unterscheiden sich aber die Lösungen in ihrer Struktur, abhängig davon, ob

$$\epsilon - U_i > 0 \quad , \quad \epsilon - U_i < 0$$

(i) $\epsilon > U_i$:

In diesem Fall gilt

$$\omega^2 = U_i - \epsilon < 0 \quad \leadsto \quad \text{Lösung oszillatorisch, weil } \omega \text{ imaginär}$$

$$k_i = \sqrt{|\omega^2|} = \sqrt{\epsilon - U_i} \text{ und somit}$$

$$\psi(x) \sim e^{i k_i x} \quad , \quad e^{-i k_i x}$$

Die allgemeine Lösung ist dann eine Linearkombination

$$(*) \quad \psi(x) = A \cdot e^{i k_i x} + B \cdot e^{-i k_i x}$$

bzw. damit ψ normierbar ist, eine Summe von zwei Wellenpaketen

$$\psi(x) = \int A(k' - k_i) e^{i k' x} dk' + \int B(k' - k_i) e^{-i k' x} dk'$$

Dabei repräsentiert der erste Term eine Welle die nach rechts läuft

$$\vec{k}' \cdot \vec{r} = k' \cdot \vec{e}_x \cdot x \vec{e}_x = k' x$$

und der zweite Term eine Welle die nach links läuft

$$\vec{k}' \cdot \vec{r} = -k' \vec{e}_x \cdot x \vec{e}_x = -k' x$$

Im Falle (*) sehen wir, dass für $\epsilon > k_i$ das Spektrum von \hat{H} kontinuierlich ist: Jeder Wert für die anfängliche kinetische Energie ϵ der Streuwelle ist möglich.

(ii) $\epsilon < U_i$:

In diesem Fall ist $\omega^2 = U_i - \epsilon > 0$ und damit sind die Lösungen der SGL reelle Exponentialfunktionen

$$\psi(x) \sim e^{\xi_i x} , \quad e^{-\xi_i x} \quad \xi_i = \sqrt{U_i - \epsilon}$$

Die allgemeine Lösung

$$\psi(x) = A \cdot e^{\xi_i x} + B \cdot e^{-\xi_i x}$$

ist im unendlichen Intervall nur normierbar, wenn $A = 0$. D. h. aus der Randbedingung (quadratintegrabel) folgt, dass eine im unendlichen Intervall physikalisch realisierbare Lösung nur

$$\psi(x) = B \cdot e^{-\xi_i x}$$

sein kann. I. a. muss man nun die Lösungen der jeweiligen Intervalle stetig an den Intervallgrenzen anpassen, um eine Gesamtlösung im Bereich $-\infty < x < +\infty$ zu erhalten. Dabei hat der folgende mathematische Aspekt eine direkte physikalische Relevanz:

mathematisch SGL ist DGL 2. Ordnung und somit die Lösung nur eindeutig bestimmt durch die Vorgabe von ψ und $\frac{d\psi}{dx}$ an den Intervallgrenzen

physikalisch 1) die Wahrscheinlichkeitsdichte (und damit ψ) muss an den Intervallgrenzen stetig sein. 2) der Wahrscheinlichkeitsstrom (und damit $\nabla\psi$) muss an den Intervallgrenzen stetig sein.

Wir wollen jetzt einige konkrete Beispiele betrachten

3.1.1 Potentialstufen (eindimensionales Streuproblem)

Die klassische Physik gibt hier eine ganz eindeutige Antwort: für $\epsilon > U$ fliegt das Teilchen unbeeinflusst weiter, für $\epsilon < U$ wird es elastisch an der Stufe reflektiert und fliegt mit der gleichen Geschwindigkeit wieder zurück. Quantenmechanisch ist die Situation komplizierter. Wir werden sehen, dass ein quantenmechanisches Teilchen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in die Potentialstufe eintunneln kann. Allerdings wird es dann auch vollständig reflektiert. Um den Prozess korrekt zu beschreiben, müssten wir mit Wellenpaketen rechnen (wegen der Normierbarkeit). Wir wollen aber nur grundlegende Strukturen verstehen und arbeiten deshalb mit ebenen Wellen.

Gegeben sei das Potential

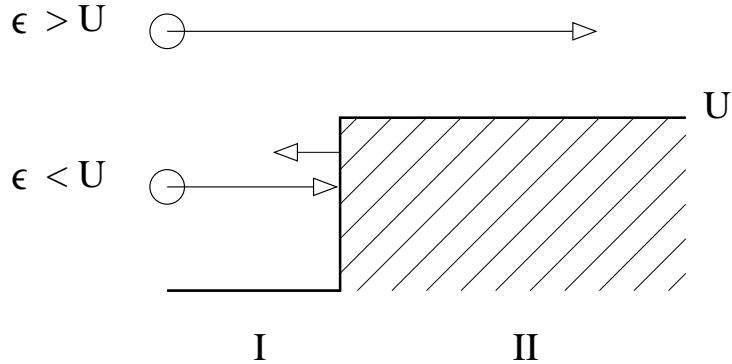


Abb. 3.2: Elastische Streuung an einer Potentialstufe

$$U(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ U_0 & x > 0 \end{cases}$$

Im Gebiet I haben wir eine rein oszillierende Lösung, da $\epsilon > 0$ (wir bringen ein Teilchen mit kinetischer Energie ein). Die Lösung im Gebiet I ergibt sich also zu

$$\psi_I(x) = A \cdot e^{i k_I x} + B \cdot e^{-i k_I x}, \quad k_I = \sqrt{\epsilon}$$

D. h. wir beobachten die Überlagerung der einfallenden Materiewelle und einer reflektierten Materiewelle, wobei die Stärke der Reflexion ($|B^2|$) noch unbestimmt ist.

Im Gebiet II wird eine Fallunterscheidung notwendig.

(i) $\epsilon < U_0$: für diesen Fall ist eine normierbare Lösung der SGL

$$\psi_{II}(x) = C \cdot e^{-\xi_{II} x}, \quad \xi_{II} = \sqrt{U - \epsilon}$$

Man sieht, dass ein quantenmechanisches Teilchen in den klassisch verbotenen Bereich eindringen kann.

(ii) $\epsilon > U_0$: für diesen Fall ist die Lösung wieder oszillierend und wir erhalten

$$\psi_{II}(x) = D \cdot e^{i k_{II} x} + E \cdot e^{-i k_{II} x}, \quad k_{II} = \sqrt{\epsilon - U}$$

Aus dem Vergleich von k_I und k_{II} sieht man aber, dass die gestreute Welle nicht unbeeinflusst bleibt (wie im klassischen Fall). Es gilt

$$k_{II} < k_I \quad \sim \quad \frac{2\pi}{\lambda_{II}} < \frac{2\pi}{\lambda_I} \quad \sim \quad \lambda_I < \lambda_{II}$$

Wir suchen nun eine Lösung der stationären SGL, die im gesamten Definitionsbereich stetig ist. Dazu müssen wir die Grenzbedingungen für $x = 0$ erfüllen. Das definiert uns dann die noch unbestimmten Amplituden

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0) \quad \psi'_I(0) = \psi'_{II}(0)$$

(i) $\epsilon < U_0$:

$$\begin{aligned}\psi_I(0) = \psi_{II}(0) &\rightarrow A + B = C \\ \psi'_I(0) = \psi'_{II}(0) &\rightarrow i A k_I - i B k_I = -\xi_{II} C\end{aligned}$$

Damit haben wir 2 Gleichungen für 3 Unbekannte. Trotzdem ist das Problem definiert, da wir die Intensität ($|A|^2$) des einlaufenden Teilchenstrahles wählen können. Setzt man $A = 1$, so ergibt sich

$$\begin{aligned}B - C &= -1 \\ -i k_I B + \xi_{II} C &= -i k_I \\ \leadsto B &= -\frac{\xi_{II} + i k_I}{\xi_{II} - i k_I} \quad C = -\frac{2 i k_I}{\xi_{II} - i k_I}\end{aligned}$$

Damit ist die Gesamtwellenfunktion eindeutig bestimmt und wir können zur Interpretation $\varrho(x)$ und $\vec{j}(x)$ berechnen

$$\begin{aligned}\varrho(x) &= \psi^* \psi \quad \varrho(x) = \begin{cases} \frac{4}{k_I^2 + \xi_{II}^2} (k_I \cos k_I x - \xi_{II} \sin k_I x)^2 & x < 0 \\ \frac{4 k_I^2}{k_I^2 + \xi_{II}^2} e^{-2 \xi_{II} x} & x > 0 \end{cases} \\ j(x) &= -\frac{i \hbar}{2m} \left(\psi^* \frac{d\psi}{dx} - \frac{d\psi^*}{dx} \psi \right) \quad j(x) = 0\end{aligned}$$

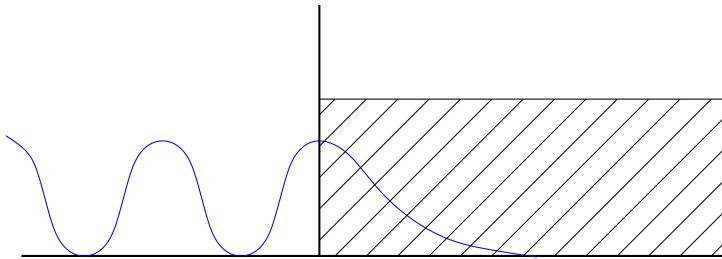


Abb. 3.3: Dichte für $\epsilon < U_0$

Aus der zweiten Aussage entnimmt man sofort, dass der Nettostrom verschwindet, wenn natürlich alle Teilchen wieder reflektiert werden. Die erste Aussage beinhaltet, dass die Teilchen mit einer exponentiell abklingenden Wahrscheinlichkeit in die Potentialstufe eindringen können. Dies ist der quantenmechanische Tunneleffekt. Letztlich werden aber, wie in der klassischen Physik, alle Teilchen wieder reflektiert (wegen $\vec{j} = 0$).

Wir wollen noch 2 Grenzfälle betrachten.

a) $\xi_{II} = \sqrt{U_0 - \epsilon} \rightarrow \infty$: unendlich hohe Potentialschwelle

$$\rightarrow \varrho(x) = \begin{cases} 4 \sin^2 k_I x & x < 0 \\ 0 & x > 0 \end{cases}$$

D. h. bei einer unendlich hohen Barriere ist es auch für ein Quantenteilchen unmöglich, in die Barriere zu tunneln.

$\beta) k_I = \sqrt{\epsilon} \rightarrow 0$: einfallende Teilchen mit geringer kinetischer Energie

$$\rightarrow \varrho(x) = \begin{cases} 4 \sin^2 k_I x & x < 0 \\ 0 & x > 0 \end{cases}$$

D. h. Teilchen mit geringer kinetischer Energie sehen praktisch eine unendlich hohe Potentialstufe.

(ii) $\epsilon > U_0$:

$$\begin{aligned} \psi_I(0) = \psi_{II}(0) &\rightarrow A + B = D + E \\ \psi'_I(0) = \psi'_{II}(0) &\rightarrow i k_I (A - B) = i k_{II} (D - E) \end{aligned}$$

In diesem Fall haben wir ein Problem. Selbst bei der Wahl $A = 1$ bleiben 2 Gleichungen für 3 Koeffizienten. Das liegt daran, dass man 2 Streusituationen gleichzeitig betrachtet:

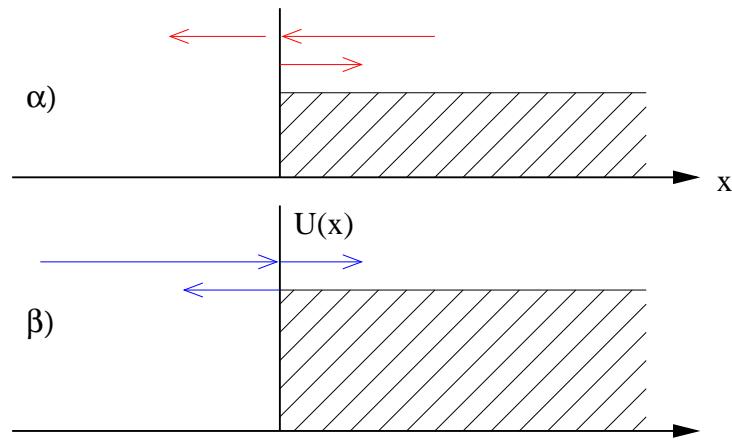


Abb. 3.4: Zur Unterscheidung des links- und rechtslaufenden Streuproblems

- Teilchen läuft von rechts ein:
 $A = 0, E$ vorgegeben, B, D zu bestimmen

- Teilchen läuft von links ein:
 $E = 0$, A vorgegeben, B, D zu bestimmen

Wir wollen uns auf die zweite Situation beschränken. In diesem Fall gilt

$$\begin{aligned} B - D &= -1 \\ -i k_I B - i k_{II} D &= -i k_I \quad \leadsto \quad B + \frac{k_{II}}{k_I} D = 1 \end{aligned}$$

Man erhält

$$B = \frac{k_I - k_{II}}{k_I + k_{II}} \quad D = \frac{2 k_I}{k_I + k_{II}} \quad \begin{aligned} k_I &= \sqrt{\epsilon} \\ k_{II} &= \sqrt{\epsilon - U} \end{aligned}$$

Dichte und Strom ergeben sich in diesem Fall zu

$$\begin{aligned} \varrho &= \begin{cases} \frac{4}{(k_I+k_{II})^2} (k_I^2 \cos^2 k_I x + k_{II}^2 \sin^2 k_I x) & x < 0 \\ \frac{4 k_I^2}{(k_I+k_{II})^2} & x > 0 \end{cases} \\ j &= \begin{cases} \frac{2\hbar}{m} \frac{k_I k_{II}}{(k_I+k_{II})^2} & x < 0 \\ \frac{2\hbar}{m} \frac{k_I k_{II}}{(k_I+k_{II})^2} & x > 0 \end{cases} \end{aligned}$$

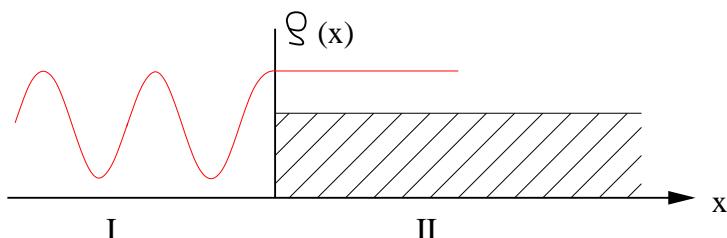


Abb. 3.5: Dichte für $\epsilon > U_0$

Interpretation:

- Der Nettostrom nach rechts (weil $j > 0$) ist in beiden Gebieten gleich groß
- Die Wahrscheinlichkeitsdichte zeigt im Gebiet I eine typische Interferenzstruktur (wie in (i) ebenfalls) zwischen einlaufender und reflektierter Welle mit der Bildung einer stehenden Welle. Im Gebiet II ist $\varrho = \text{const.}$, d. h. das Teilchen bewegt sich als ebene Welle mit reduziertem Impuls weiter. Reflexion findet also nur an der Stelle $x = 0$ statt.

Wir haben an diesem Beispiel gesehen, dass es offenbar zwei verschiedene Reaktionsmechanismen für die Streuung eines Teilchens an einer Potentialstufe gibt: die Reflexion für Teilchen mit kinetischer Energie $\epsilon > U_0$ und $\epsilon < U_0$ und die Transmission für Teilchen mit $\epsilon > U_0$. Zur Definition eines Maßes für Reflexion und Transmission definiert man den Reflexionskoeffizienten ($A = 1$):

$$R = \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \left(\frac{k_I - k_{II}}{k_I + k_{II}} \right)^2$$

Der Transmissionskoeffizient ergibt sich aus der Tatsache, dass die Summe beider Reaktionen mit der Wahrscheinlichkeit 1 abläuft.

$$T = 1 - R = \frac{4 k_I k_{II}}{(k_I + k_{II})^2} = \frac{k_{II}}{k_I} \left| \frac{D}{A} \right|^2$$

Wir wollen R, T als Funktion von $k_{II} = \sqrt{\epsilon - U_0}$ (also den kinetischen Energieüberschuss) und U_0 diskutieren. Dazu muss man k_I als Funktion von k_{II} umschreiben

$$k_I = \sqrt{\epsilon} = \sqrt{\epsilon - U_0 + U_0} = \sqrt{k_{II}^2 + U_0}$$

Bei gegebenem Potential U_0 gilt für $k_{II} = 0 (\epsilon = U_0)$

$$R = 1, T = 0$$

totale Reflexion an der Potentialstufe. Im Grenzfall $k_{II} \rightarrow \infty$ gilt

$$k_I = k_{II} \quad \sim \quad R = 0, T = 1$$

also vollständige Transmission von energetischen Teilchen wie im klassischen Fall.

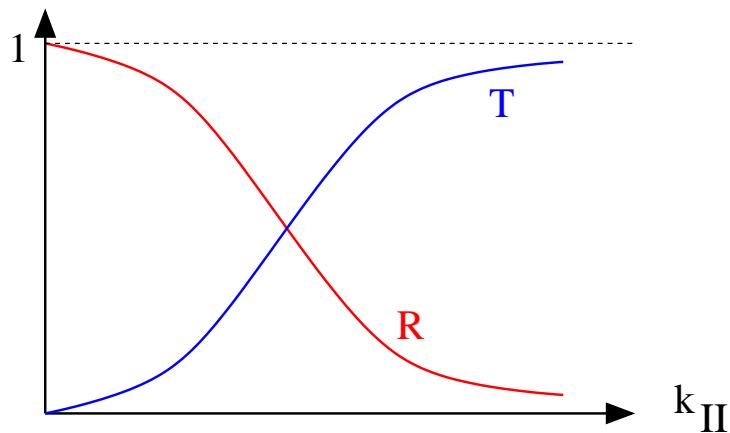


Abb. 3.6: Reflexions- und Transmissionskoeffizient als Funktion der kinetischen Energie des streuenden Teilchens

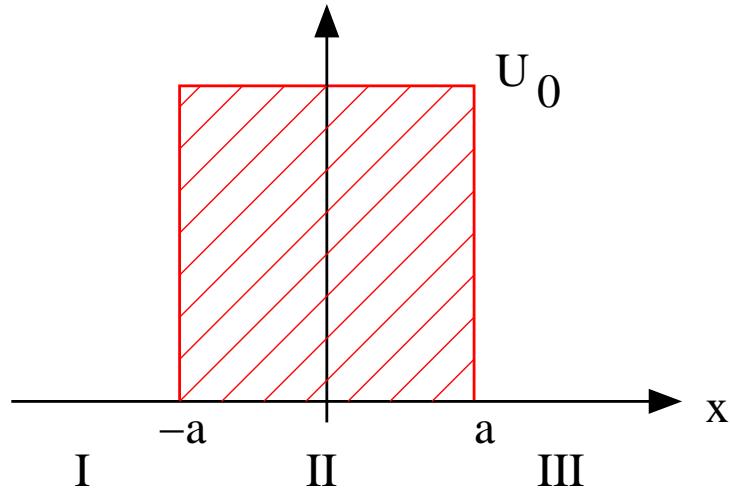


Abb. 3.7: Potentialschwelle

Eine physikalisch interessante Variante der Potentialstufe ist die Potentialschwelle mit

$$U(x) = \begin{cases} 0 & x < -a \\ U_0 & -a \leq x \leq a \\ 0 & x > a \end{cases}$$

Wir haben in diesem Fall 3 Lösungsbereiche entsprechend der Teillösungen

$$\psi(x) = \begin{cases} A e^{i k x} + B e^{-i k x} & x < -a \\ C e^{i \alpha x} + D e^{-i \alpha x} & -a \leq x \leq a \\ E e^{i k x} + F e^{-i k x} & x > a \end{cases}$$

mit $k = \sqrt{\epsilon}$ und $\alpha = \sqrt{\epsilon - U_0}$. Auch in diesem Fall müssen wir wieder unterscheiden, ob $\epsilon > U_0$ oder $\epsilon < U_0$.

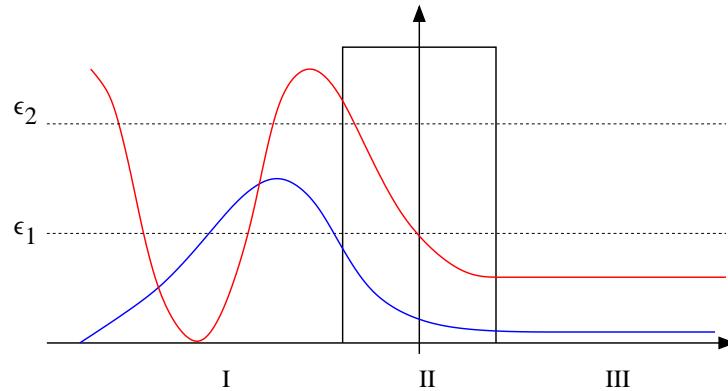
(i) $\epsilon < U_0$:

Generell gilt $F = 0$, da wir im Bereich III keine Reflexion zu erwarten haben. Im Bereich II ist α imaginär, also ψ_{II} eine reelle Exponentialfunktion. Wir wählen $A = 1$ und erhalten aus den Anschlussbedingungen den Transmissionskoeffizient

$$T = \left| \frac{E}{A} \right|^2 = \left[\cosh^2(2\beta\alpha) + \frac{1}{4} \left(\frac{\beta}{k} - \frac{k}{\beta} \right)^2 \cdot \sinh^2(2\beta\alpha) \right]^{-1}$$

$$\beta = \sqrt{U_0 - \epsilon}$$

Mit wachsender kinetischer Energie nimmt die Durchlässigkeit der Potentialschwelle zu. Dies ist ein Beispiel für den Tunneleffekt. Die Teilchen sind in der Lage, den klassisch verbotenen Bereich II mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit T zu durchdringen. Die übrigen

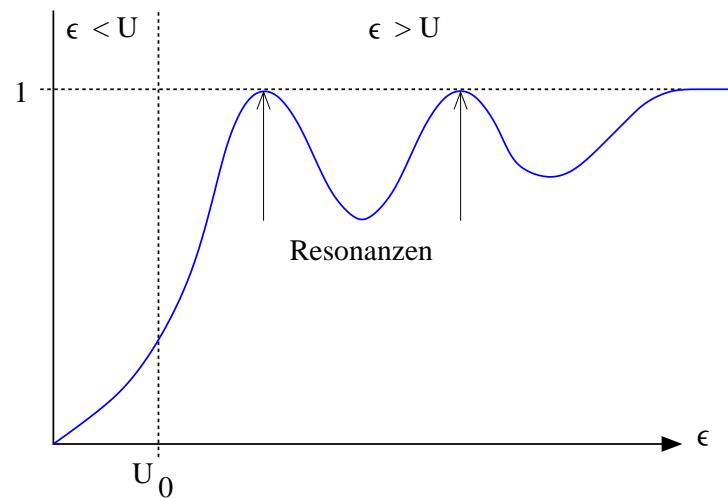
Abb. 3.8: Dichte für $\epsilon < U_0$

Teilchen werden in der Schwelle reflektiert und interferieren mit der einlaufenden Welle.

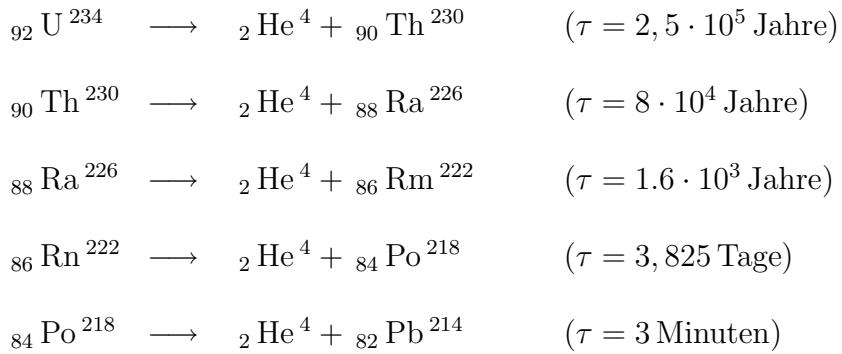
(ii) $\epsilon > U_0$:

Es gilt wieder $F = 0$. In diesem Fall ist α reell, ψ_{II} also eine Überlagerung aus einer rechts und links laufenden Welle. Die nach links laufende Welle entsteht durch Reflexion am rechten Potentialrand. Für den Transmissionskoeffizienten erhält man ein verblüffendes Ergebnis

$$\begin{aligned} T = \left| \frac{E}{A} \right|^2 &= \left[\cos^2(2\alpha a) + \frac{1}{4} \left(\frac{\alpha}{k} + \frac{k}{\alpha} \right)^2 \sin^2(2\alpha a) \right]^{-1} \\ &= \left[1 + \frac{1}{4} \left(\frac{\alpha}{k} - \frac{k}{\alpha} \right)^2 \sin^2(2\alpha a) \right]^{-1} \end{aligned}$$

Abb. 3.9: Resonanzen im Transmissionskoeffizienten für $2\alpha a = n\pi$, d.h. $\epsilon_n = (\frac{n\pi}{2a})^2 + U_0$.

D. h. auch wenn die kinetische Energie der Teilchen $> U_0$ ist, wird der Transmissionskoeffizient i. a. nicht 1 sein. Wie im Fall der Stufe werden einige Teilchen reflektiert. Es gibt aber einige ausgezeichnete Energien ϵ , für die $T = 1$ ist. Man nennt diese Energien Resonanzenergien. Solche Resonanzen spielen in der Quantenmechanik eine wichtige Rolle. Ein Beispiel ist der α -Zerfall von Kernen. Dabei werden Heliumkerne spontan abgespalten, wodurch ein neuer (meist instabiler) Kern entsteht, der seinerseits spontan zerfällt. Eine wichtige Zerfallsfolge in der Natur ist z. B. (zur Notation: z Element A : für einen Kern der Ladung Z und der Nukleonenzahl A , τ : Halbwertszeit)



Der instabile Pb^{214} Kern zerfällt über β Zerfall und nochmaligem α Zerfall in den stabilen ${}_{82}^{\text{Pb}} \text{Pb}^{210}$ Kern.

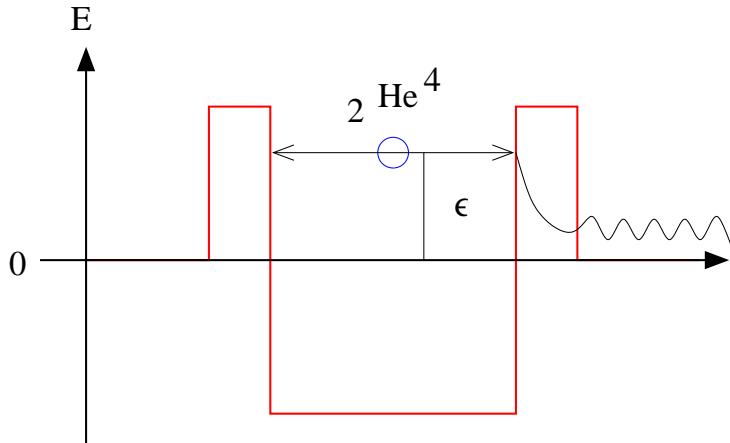


Abb. 3.10: Zerfall eines Kerns über metastabile α Teilchen

Eine einfache Vorstellung vom α Zerfall erhält man, wenn man annimmt, dass im Kernverbund ein α Teilchen einen metastabilen Zustand einnimmt. Ein metastabiler Zustand ist ein gebundener Zustand eingebettet im Kontinuum. Ein einfaches Modell kann man mit Hilfe zweier Potentialschwellen konstruieren. Das α Teilchen kann mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit die Potentialschwelle und somit den Kernverbund verlassen. Je breiter die Schwellen oder je geringer ϵ , desto größer sind die Halbwertszeiten für den Zerfall, also desto stabiler ist der metastabile Kernzustand.

3.1.2 Potentialtopf

Wir haben bisher über verschiedene Formen von repulsiven Potentialen gesprochen. In diesem Abschnitt soll nun erstmals ein attraktives Kastenpotential untersucht werden.

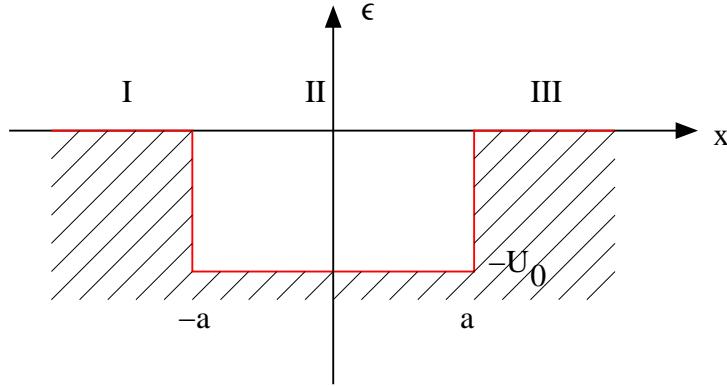


Abb. 3.11: Potentialtopf

Wir betrachten konkret das Potential

$$U(x) = \begin{cases} 0 & x < -a \\ -U_0 & -a \leq x \leq a \\ 0 & x > a \end{cases}$$

und unterteilen den Definitionsbereich in die entsprechenden 3 Gebiete. Die SGL in den Gebieten ist

$$\begin{aligned} \psi_I'' + \epsilon \psi_I &= 0 \\ \psi_{II}'' + (U_0 + \epsilon) \psi_{II} &= 0 \\ \psi_{III}'' + \epsilon \psi_{III} &= 0 \end{aligned}$$

(i) Gebundenes Spektrum

Wir suchen zunächst Lösungen der stationären SGL für negative Werte der Energie ($\epsilon < 0$). In diesem Fall sind die Lösungen in den Gebieten I und III durch reelle Exponentialfunktionen gegeben, im Gebiet II sind die Lösungen oszillatorisch ($\epsilon > -U_0$!), d. h. man erhält mit

$$\xi_I = \xi_{II} = \sqrt{|\epsilon|} \quad , \quad k_{II} = \sqrt{U_0 + \epsilon} \quad (U_0 + \epsilon \geq 0)$$

die Bereichslösungen

$$\begin{aligned} \psi_I(x) &= A \cdot e^{\xi_I x} + A' \cdot e^{-\xi_I x} \\ \psi_{II}(x) &= B' \cdot e^{i k_{II} x} + C' \cdot e^{-i k_{II} x} \\ &= B \cos k_{II} x + C \sin k_{II} x \\ \psi_{III}(x) &= D \cdot e^{-\xi_I x} + D' \cdot e^{+\xi_I x} \end{aligned}$$

Wir haben in diesen Fall für Bereich II die reelle allgemeine Lösung eingesetzt. Das ist möglich, da die stationäre SGL reell ist. Die Koeffizienten lassen sich wieder aus den Rand- und Anschlussbedingungen bestimmen:

$\alpha)$ Randbedingungen:

damit $\psi(x)$ normierbar (quadratintegrabel) ist, muss $A' = D' = 0$ sein.

$\beta)$ Anschlussbedingungen:

$$\begin{aligned}\psi_I(-a) &= \psi_{II}(-a) & \psi'_I(-a) &= \psi'_{II}(-a) \\ \psi_{II}(a) &= \psi_{III}(a) & \psi'_{II}(a) &= \psi'_{III}(a)\end{aligned}$$

liefern 4 Gleichungen für $ABCD$ der Form

$$\begin{aligned}(1) \quad e^{-\xi_I a} A - \cos k_{II} a B + \sin k_{II} a C &= 0 \\ (2) \quad \xi_I e^{-\xi_I a} A - k_{II} \sin k_{II} a B - k_{II} \cos k_{II} a C &= 0 \\ (3) \quad -\cos k_{II} a B - \sin k_{II} a C + e^{-\xi_I a} D &= 0 \\ (4) \quad k_{II} \sin k_{II} a B - k_{II} \cos k_{II} a C - \xi_I e^{-\xi_I a} D &= 0\end{aligned}$$

Das ist ein homogenes Gleichungssystem. Es besitzt nichttriviale Lösungen für den Fall, dass die Koeffizientendeterminante verschwindet, d. h.

$$\det \begin{pmatrix} e^{-\xi_I a} & -\cos k_{II} a & \sin k_{II} a & 0 \\ \xi_I e^{-\xi_I a} & -k_{II} \sin k_{II} a & -k_{II} \cos k_{II} a & 0 \\ 0 & -\cos k_{II} a & -\sin k_{II} a & e^{-\xi_I a} \\ 0 & k_{II} \sin k_{II} a & -k_{II} \cos k_{II} a & -\xi_I e^{-\xi_I a} \end{pmatrix} = 0$$

Ausmultiplizieren der Determinante liefert

$$\begin{aligned}(*) \quad \xi_I^2 - k_{II}^2 + 2 \xi_I k_{II} \cot 2 k_{II} a &= 0 \\ \xi_I = \sqrt{|\epsilon|} &\quad k_{II} = \sqrt{\epsilon + U_0}\end{aligned}$$

Man nennt $(*)$ die Säkulargleichung des Eigenwertproblems. Sie ist eine Bestimmungs-gleichung für ϵ . Wir werden sehen, dass sie diskrete Lösungen besitzt. Zunächst wollen wir $(*)$ etwas vereinfachen, indem wir sie als quadratische Gleichung in ξ_I auffassen

$$\begin{aligned}\rightsquigarrow \xi_I &= -k_{II} \cot 2 k_{II} a \pm [k_{II}^2 + k_{II}^2 \cot 2 k_{II} a]^{\frac{1}{2}} \\ &= -k_{II} \cot 2 k_{II} a \pm \frac{k_{II}}{\sin 2 k_{II} a} \\ (*.1) \quad &= k_{II} \tan k_{II} a \\ (*.2) \quad &= -k_{II} \cot k_{II} a\end{aligned}$$

Wir haben somit zwei transzendente Gleichungen zur Bestimmung der Energieeigenwerte ϵ . Bevor wir ϵ bestimmen, wollen wir die zugehörigen Eigenfunktionen festlegen. Setzt man (*.1) in die Wellenfunktion ein, so erhält man

$$\left. \begin{array}{l} (1) \quad \sim \quad A \cdot e^{-\xi_I x} - \cos k_{II} a B + \sin k_{II} a C = 0 \\ (2) \quad \sim \quad A \cdot e^{-\xi_I x} - \cos k_{II} a B - \frac{\cos^2 k_{II} a}{\sin k_{II} a} C = 0 \end{array} \right\} \quad (-)$$

$$C \left(\sin k_{II} a + \frac{\cos^2 k_{II} a}{\sin k_{II} a} \right) = 0 = C \frac{1}{\sin k_{II} a} \quad \Rightarrow \quad \boxed{C = 0}$$

$$B = A \cdot \frac{e^{-\xi_I x}}{\cos k_{II} a}$$

Aus Gleichung (3) erhält man schließlich

$$-\cos k_{II} a B + e^{-\xi_I x} D = 0 \quad \sim \quad \boxed{D = A}$$

Zusammenfassend erhalten wir für die Eigenwerte aus (*.1)

$$\psi(x) = \begin{cases} A \cdot e^{\xi_I x} & x < -a \\ A \frac{e^{-\xi_I a}}{\cos k_{II} a} \cos k_{II} x & x \in [-a, a] \\ A \cdot e^{-\xi_I x} & x > a \end{cases}$$

Man sieht explizit die Stetigkeit der Wellenfunktion bei $|x| = a$. Ferner gilt offenbar die Symmetriebeziehung

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

d. h. alle Lösungen zu den Eigenwerten (*.1) sind symmetrisch.

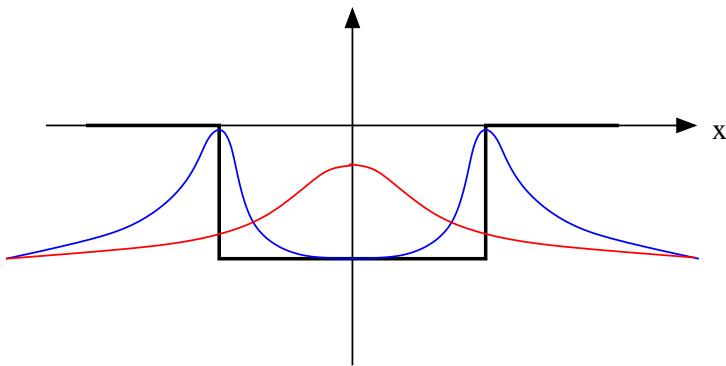


Abb. 3.12: Symmetrische Eigenfunktionen des Potentialtopfes

Ganz verschieden verhalten sich Wellenfunktionen zu den Eigenwerten aus (*.2). Setzt man (*.2) in das Gleichungssystem zur Bestimmung von $ABCD$ ein, so erhält man

$$B = 0 \quad , \quad D = -A \quad , \quad C = -A \cdot e^{\frac{-\xi_I a}{\sin k_{II} a}}$$

$$\psi(x) = \begin{cases} A \cdot e^{\xi_I x} & x < -a \\ -A \frac{e^{-\xi_I a}}{\sin k_{II} a} \sin k_{II} x & x \in [-a, a] \\ -A \cdot e^{-\xi_I x} & x > a \end{cases}$$

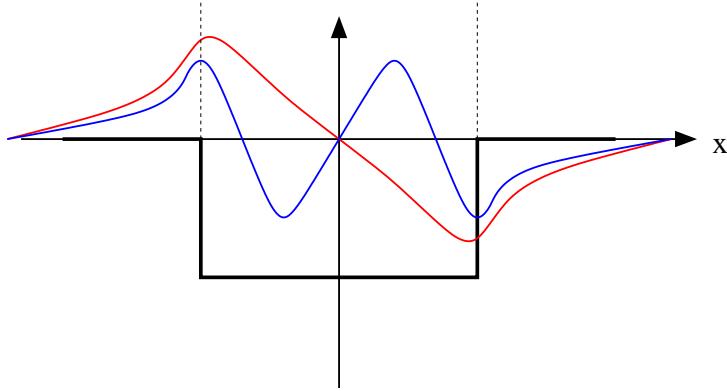


Abb. 3.13: Antisymmetrische Eigenfunktionen des Potentialtopfes

D. h. $\psi(x)$ ist antisymmetrisch

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

Es gibt also zwei Klassen von Eigenfunktionen mit negativen Eigenwerten: symmetrische und antisymmetrische Lösungen. Die Tatsache, dass Eigenfunktionen keine gemischten Symmetrien besitzen folgt aus der Eigenschaft des Hamiltonoperators, der mit dem Operator für die Parität $\hat{\pi}$ (Inversionssymmetrie) vertauscht. Man definiert

$$\hat{\pi} f(x) = f(-x)$$

Somit müssen Eigenfunktionen von \hat{H} auch Eigenfunktionen von $\hat{\pi}$ sein, also gerade bzw. ungerade bei Inversion.

Den verbleibenden Koeffizienten A müssen wir noch bestimmen. Dazu fordern wir, dass

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx = 1$$

Man erhält

$$A = \frac{1}{a} e^{2\xi_I a} \left[1 + \frac{\xi_I^2}{k_{II}^2} + \frac{\xi_I}{a k_{II}^2} + \frac{1}{a k_{II}} \right]^{-1}$$

Nun kennen wir die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators für den Potentialtopf und müssen noch die Eigenwerte bestimmen.

Wir betrachten zunächst die Eigenwerte zu den symmetrischen Eigenfunktionen. Zu lösen ist für ϵ die transzendenten Gleichung

$$\xi_I = k_{II} \tan k_{II}a$$

Andererseits gilt aber auch

$$\xi_I^2 + k_{II}^2 = U_0 \quad \Leftrightarrow \quad -\epsilon + U_0 + \epsilon = U_0$$

Wir suchen Lösungen ϵ , die beide Gleichungen erfüllen. Dazu substituieren wir

$$\zeta = k_{II}a \quad \eta = \xi_I a \quad \Rightarrow \quad \zeta \geq 0, \quad \eta \geq 0$$

und erhalten

$$(1) \quad \eta = \zeta \tan \zeta \quad (2) \quad \eta^2 + \zeta^2 = U_0 a^2 = R^2$$

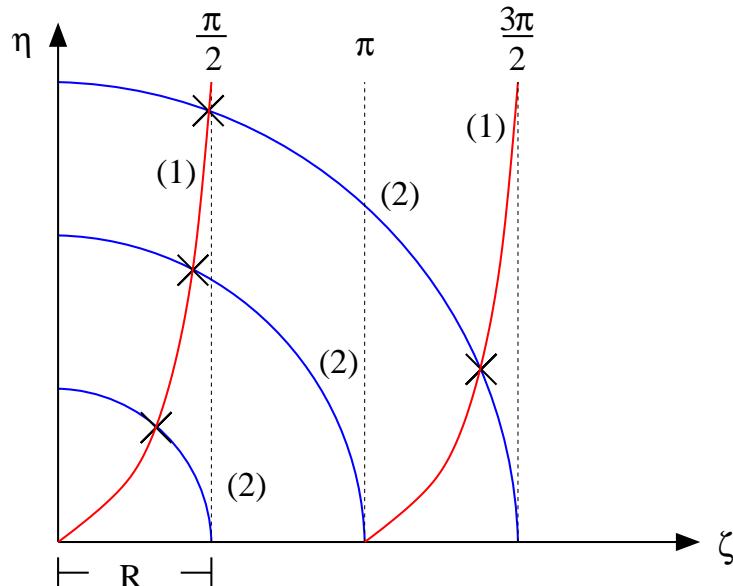


Abb. 3.14: Zur Lösung der Säkulargleichung für symmetrische Eigenfunktionen

Wir können die transzendenten Gleichung nur näherungsweise lösen. Z.B. ergibt sich nach der graphischen Methode die Lösung für η und ζ als Schnitt beider Kurven. Da $\zeta, \eta \geq 0$ können wir uns auf Lösungen im 1. Quadranten beschränken. Die graphische Methode liefert uns natürlich explizite Lösungen, ermöglicht aber auch qualitative Aussagen:

$$R < \pi \Leftrightarrow a\sqrt{U_0} < \pi :$$

→ es gibt nur einen möglichen Energiewert zu einem symmetrischen Eigenzustand

$$\pi \leq R < 2\pi \Leftrightarrow a\sqrt{U_0} \in [\pi, 2\pi) :$$

→ es gibt zwei verschiedene (nichtentartete) Eigenwerte zu zwei symmetrischen Eigenzuständen

⋮
 $(n - 1)\pi \leq R < n\pi :$
 → n Eigenwerte und n symmetrische Eigenfunktionen

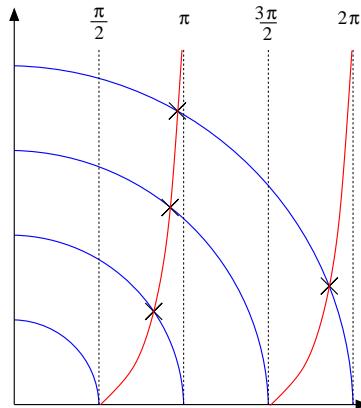


Abb. 3.15: Zur Lösung der Säkulargleichung für antisymmetrische Eigenfunktionen

Analog erhalten wir für die Eigenwerte zu den antisymmetrischen Eigenfunktionen folgende Aussagen

$$\begin{aligned}\eta = -\zeta \cot \zeta \quad & \zeta^2 + \eta^2 = R^2 = U_0 a^2 \\ \frac{1}{2}(2n-1)\pi \leq a \sqrt{U_0} < \frac{1}{2}(2n+1)\frac{\pi}{2} \quad &\end{aligned}$$

In diesem Bereich für die Parameter des Potentialtopfs liegen n Eigenwerte zu n antisymmetrischen Eigenfunktionen.

Wir erhalten somit folgendes Gesamtbild:

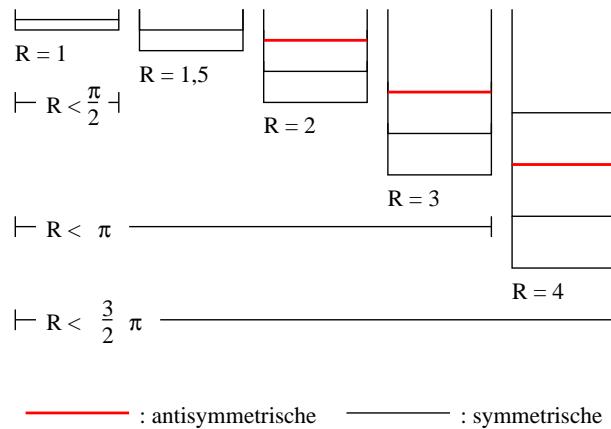


Abb. 3.16: Die Anzahl der möglichen gebundenen Lösung im Potentialtopf ist abhängig von R

Es sind nur die genannten diskreten Energiewerte für negative Eigenwerte möglich. Die Eigenfunktionen zerfallen in symmetrische und antisymmetrische Eigenfunktionen des

Hamiltonoperators. Nur diese Zustände sind stationär (besitzen also nur eine triviale Zeitphase). Sie sind gebunden, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte in den klassisch verbotenen Bereichen I und III exponentiell abfällt. Neben den gebundenen Lösungen gibt es auch ungebundene (Streu-) Lösungen für $\epsilon > 0$, über die wir uns noch unterhalten müssen.

Zuvor möchte ich noch den Spezialfall eines unendlich tiefen Potentialtopfes andeuten. In diesem Fall gibt es nur gebundene Zustände. Eintunneln in den klassisch verbotenen Bereich ist unmöglich, deshalb die Randbedingungen

$$\psi_I(-a) = \psi_{II}(-a) = 0$$

und

$$\psi_{II}(a) = \psi_{III}(a) = 0$$

Die Energie lässt sich nur relativ zum Potentialboden messen, d. h. statt ϵ betrachten wir als Eigenwerte $k_{II}^2 = U_0 + \epsilon$. Wir erhalten sie als Lösung der transzendenten Gleichungen

$$\begin{aligned} \text{symmetrisch: } \eta &= \zeta \tan \zeta \quad \eta^2 + \zeta^2 = U_0 a^2 \quad \rightarrow \quad \infty \\ \text{antisymmetrisch: } \eta &= -\zeta \cot \zeta \quad \eta^2 + \zeta^2 = U_0 a^2 \quad \rightarrow \quad \infty \end{aligned}$$

als Schnittpunkte von Kreisen mit unendlichen Radien und den Asymptoten von $\tan \zeta$ und $\cot \zeta$. (In diesem Fall ist $\eta \rightarrow \infty$ und somit $\eta^2 + \zeta^2 \rightarrow \infty$)

$$\begin{aligned} \text{symmetrisch: } \zeta &= a k_{II} = n \frac{\pi}{2} \quad n = 1, 3, 5 \quad (+) \\ \text{antisymmetrisch: } \zeta &= a k_{II} = n \frac{\pi}{2} \quad n = 2, 4, 6 \end{aligned}$$

Das Spektrum ist offenbar wieder diskret

$$k_{II}^2 = \frac{\pi^2}{4a^2} n^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

und man erhält abwechselnd einen symmetrischen und einen antisymmetrischen gebundenen Zustand. Die zugehörigen Eigenfunktionen mit den oben geforderten Randbedingungen sind

$$\psi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos(\frac{n\pi}{2a}x) & n = 1, 3, \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(\frac{n\pi}{2a}x) & n = 2, 4, \end{cases}$$

(ii) Kontinuum (Streulösungen)

Streulösungen erhält man für positive Eigenwerte. Da $\epsilon > 0 > U_0$, haben wir in allen 3 Teilgebieten oszillatorische Lösungen, d. h.

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{i k_I x} + B \cdot e^{-i k_I x} & k_I = \sqrt{\epsilon} \\ C \cdot e^{i k_{II} x} + D \cdot e^{-i k_{II} x} & k_{II} = \sqrt{\epsilon + U_0} \\ E \cdot e^{i k_I x} & (\text{keine Reflexion im Gebiet III}) \end{cases}$$

Mit Hilfe der Anschlussbedingungen bei $x = -a$ und $x = a$ erhalten wir 4 Gleichungen für die unbekannten Koeffizienten $B - E$

$$\begin{aligned} B \cdot e^{i k_I a} - C \cdot e^{-i k_{II} a} - D \cdot e^{i k_{III} a} &= -e^{-i k_I a} & x = -a \\ -B i k_I \cdot e^{i k_I a} - C i k_{II} \cdot e^{-i k_{II} a} + D i k_{III} \cdot e^{i k_{III} a} &= i k_I \cdot e^{-i k_I a} & " \\ C \cdot e^{i k_{III} a} + D \cdot e^{-i k_{II} a} - E \cdot e^{i k_I a} &= 0 & x = a \\ C i k_{II} \cdot e^{i k_{III} a} - D i k_{III} \cdot e^{-i k_{II} a} - E i k_I \cdot e^{i k_I a} &= 0 & " \end{aligned}$$

Dabei handelt es sich um ein inhomogenes Gleichungssystem, das genau dann eindeutige Lösungen besitzt, wenn

$$\det(\text{Koeffizientenmatrix}) \neq 0$$

Einsetzen ergibt, dass diese Säkulargleichung für jedes $\epsilon > 0$ erfüllt ist. D. h. das positive Energiespektrum ist kontinuierlich. Als Lösung des Gleichungssystems erhält man das folgende Ergebnis

$$B = \frac{M_{21}}{M_{11}}, \quad C = \frac{M'_{11}}{M_{11}}, \quad D = \frac{M'_{21}}{M_{11}}, \quad E = \frac{1}{M_{11}}$$

$$\begin{aligned} M_{11} &= e^{2 i k_I a} \left(\cos 2 k_{II} a - \frac{i}{2} \alpha \sin 2 k_{II} a \right) \\ M_{21} &= -\frac{i}{2} \beta \sin k_{II} a & \alpha = \frac{k_I}{k_{II}} + \frac{k_{II}}{k_I} \\ M'_{11} &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{k_I}{k_{II}} \right) e^{i(k_I - k_{II})a} & \beta = \frac{k_I}{k_{II}} - \frac{k_{II}}{k_I} \\ M'_{21} &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{k_I}{k_{II}} \right) e^{i(k_I + k_{II})a} \end{aligned}$$

Um einen besseren Überblick über die physikalischen Eigenschaften der Eigenfunktionen mit $\epsilon > 0$ zu erhalten, wollen wir wieder den Transmissions- und Reflexionskoeffizienten berechnen

$$\begin{aligned} T &= \left| \frac{E}{A} \right|^2 = \frac{1}{|M_{11}|^2} = \left[\cos^2 2 k_{II} a + \frac{\alpha^2}{4} \sin^2 2 k_{II} a \right]^{-1} \\ R &= 1 - T = \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2 = \frac{1}{4} \frac{\beta^2 \sin^2 2 k_{II} a}{\cos^2 2 k_{II} a + \frac{\alpha^2}{4} \sin^2 2 k_{II} a} \end{aligned}$$

Da $R + T = 1$, wollen wir nur den Transmissionskoeffizienten als Funktion der (Einschuss)energie betrachten

$$T = \left[\cos^2 2a \sqrt{\epsilon + U_0} + \frac{1}{4} \left(\frac{\epsilon}{\epsilon + U_0} + 2 + \frac{\epsilon + U_0}{\epsilon} \right) \sin^2 2a \sqrt{\epsilon + U_0} \right]^{-1}$$

Grenzfälle:

$\epsilon \rightarrow \infty$:

$$T = [\cos^2 + 1 \cdot \sin^2]^{-1} = 1 \quad \text{vollständige Transmission}$$

$\epsilon \rightarrow 0$:

$$T = [\cos^2 2a\sqrt{U_0} + \infty \sin^2 2a\sqrt{U_0}]^{-1} = 0 \quad \text{vollständige Reflexion}$$

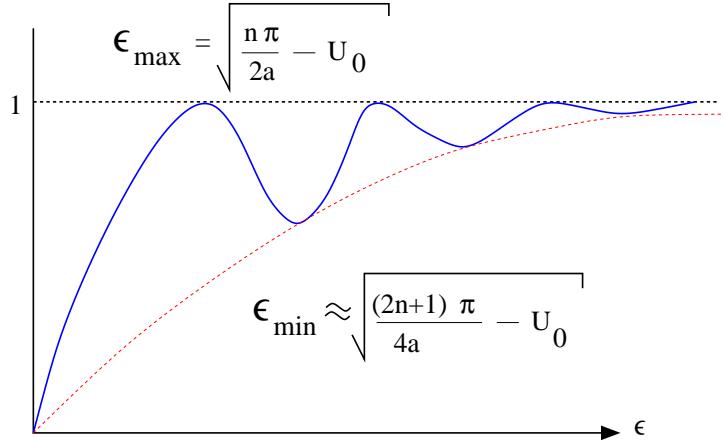


Abb. 3.17: Transmission für die Streuung über einem Potentialtopf

Im Zwischenbereich wächst der Transmissionskoeffizient nicht monoton. Abhängig vom oszillatorischen Verhalten von \cos und \sin variiert der Transmissionskoeffizient zwischen 1 und den jeweiligen Minima bei

$$\frac{dT}{d\epsilon} = 0 \quad , \quad \frac{d^2T}{d\epsilon^2} > 0 \quad \Rightarrow \quad 2k_{II}a \approx (2n+1) \frac{\pi}{2} \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

Den Maximalwert $T = 1$ erhält man für

$$2k_{II}a = n\pi \quad (n = 1, 2, \dots) \quad T = [\cos^2 n\pi]^{-1} = 1$$

Ganz anders als im klassischen Fall, in dem der Transmissionskoeffizient konstant 1 wäre, zeigt sich in der Quantenmechanik ein ausgeprägtes Resonanzverhalten bei der Streuung eines Teilchens am Potentialtopf. Wir wollen uns überlegen, woher die Resonanz stammt. Die Wellenfunktion im Gebiet II über dem Topf oszilliert mit der Wellenzahl

$$k_{II} = \frac{n\pi}{2a} \quad n = 1, 2, \dots$$

wenn $T = 1$ ist. Daraus ergibt sich die de Broglie Wellenlänge

$$\lambda_{II} = \frac{2\pi}{k_{II}} = \frac{2\pi \cdot 2a}{n\pi} = \frac{4a}{n} \quad , \quad n = 1, 2, \dots$$

D. h. wir beobachten dann maximale Transmission, wenn die Wellenlänge des Teilchens auf die Topfbreite $2a$ abgestimmt ist. In diesem Fall ist die Wellenfunktion an den Topfrändern null, so dass es zu keiner Reflexion kommen kann.

3.2 Der eindimensionale harmonische Oszillatator

Ebenso wichtig wie Kastenpotentiale sind quadratische Potentiale, da jedes in der Natur realisierbare Potential in der Nähe des Potentialminimums durch ein Oszillatortpotential approximiert werden kann.

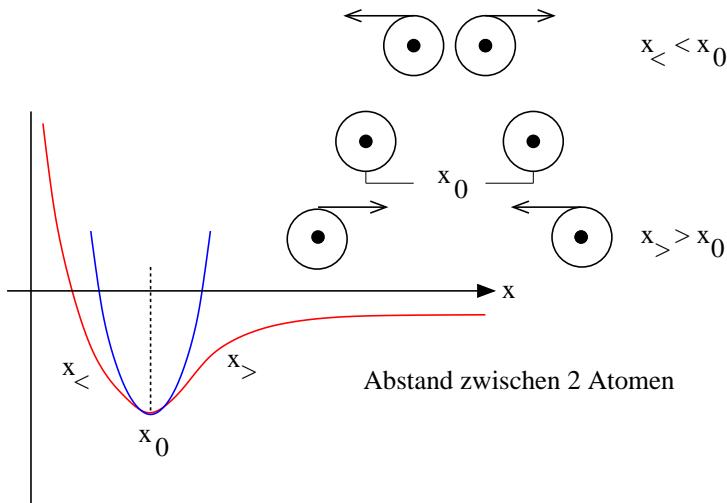


Abb. 3.18: Approximation eines interatomaren Potentials durch ein Oszillatortpotential

Ein typisches Beispiel ist ein interatomares Potential, das für molekulare Bindungen verantwortlich ist. In einer kleinen Umgebung um die molekulare Gleichgewichtslage (Bindungsabstände im Grundzustand des Moleküls) lässt sich die potentielle Energie der beiden Atome in Form einer Parabel approximieren. Eine kleine Auslenkung aus der Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls bewirkt somit eine Oszillation der beiden Atome gegeneinander, sichtbar in Form von Vibrationsspektren (Infrarotspektren) der Molekülspektroskopie. Den Hamiltonoperator für den harmonischen Oszillatator erhalten wir durch Umschreibung der klassischen Hamiltonfunktion mit Hilfe der Quantisierungsregel

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{b}{2} x^2$$

\hat{H} ist explizit zeitunabhängig, also genügt es wieder, die stationäre SGL zu betrachten

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{b}{2} x^2 \right) \psi(x) = E \psi(x)$$

Mit der bekannten Substitution

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} e \quad \frac{b}{2} = \frac{\hbar^2}{2m} \lambda^2 \quad (\text{effektive } "Federkonstante")$$

ergibt sich die zu lösende DGL

$$\psi''(x) + (e - \lambda^2 x^2) \psi(x) = 0$$

Um die DGL des quantenmechanischen Oszillators noch weiter zu vereinfachen, eliminieren wir λ durch die Substitution

$$\begin{aligned} y &= \sqrt{\lambda} x \quad \leadsto \quad \frac{d^2}{dx^2} = \lambda \frac{d^2}{dy^2} \\ \lambda \frac{d^2\psi}{dy^2} + (e - \lambda y^2) \psi &= 0 \\ \leadsto \quad \boxed{\psi''(y) + (\epsilon - y^2) \psi(y) = 0}, \quad \epsilon &= \frac{e}{\lambda} \end{aligned}$$

Explizit erhält man den Energieeigenwert aus

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{e}{\lambda} = \frac{\frac{2mE}{\hbar^2}}{\frac{\sqrt{mb}}{\hbar}} = \frac{2E}{\hbar\sqrt{\frac{b}{m}}} = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad , \quad \omega = \sqrt{\frac{b}{m}} \\ \Rightarrow \quad \boxed{E} &= \frac{\hbar\omega}{2}\epsilon \end{aligned}$$

Als ersten Schritt zur Lösung des quantenmechanischen Oszillators betrachten wir die Lösung der asymptotischen SGL, d. h. das Verhalten der Lösung für $y \rightarrow \pm\infty$. In diesem Fall dominiert $y^2\psi$ über den Term $\epsilon\psi$, so dass asymptotisch die DGL

$$\psi'' - y^2\psi = 0$$

zu lösen ist. Eine spezielle Lösung dieser DGL ist

$$\psi(y) = y^n e^{\pm\frac{1}{2}y^2}$$

Zum Beweis dieser Behauptung setzen wir den Ansatz in die DGL ein und erhalten unter der Bedingung $|y| \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} \psi' &= \pm y^{n+1} e^{\pm\frac{1}{2}y^2} + n y^{n-1} e^{\pm\frac{1}{2}y^2} \\ &= \pm y^{n+1} e^{\pm\frac{1}{2}y^2} \quad (\text{Term 1 dominiert Term 2}) \\ \psi'' &= y^{n+2} e^{\pm\frac{1}{2}y^2} \pm (n+1)y^n e^{\pm\frac{1}{2}y^2} \\ &= y^{n+2} e^{\pm\frac{1}{2}y^2} \quad (\text{Term 1 dominiert Term 2}) \end{aligned}$$

Somit gilt

$$\psi'' - y^2\psi = y^{n+2} e^{\pm\frac{1}{2}y^2} - y^2 y^n e^{\pm\frac{1}{2}y^2} = 0$$

Unter den mathematisch möglichen asymptotischen Lösungen suchen wir eine physikalische Lösung, d. h. eine Lösung, welche die Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion erlaubt. Somit muss die asymptotische Lösung quadratintegrabel sein (Randbedingung), was nur für negative Exponenten der Exponentialfunktion gewährleistet wird

$$\psi(y \rightarrow \pm\infty) = y^n e^{-\frac{1}{2}y^2}$$

Für die allgemeine Lösung reicht ein einfacher Ansatz mit einem Monom i. a. nicht aus. Wir wollen deshalb annehmen, dass die Struktur der Wellenfunktion folgende Form besitzt

$$\psi(y) = H(y) e^{-\frac{1}{2}y^2}$$

Damit haben wir einen Ansatz gefunden, der automatisch die Randbedingung (Quadrat-integrabilität) erfüllt. Einsetzen in die SGL ergibt eine DGL für $H(y)$

$$\begin{aligned}\psi' &= (-y H + H') e^{-\frac{1}{2}y^2} \\ \psi'' &= (H'' - 2y H' + y^2 H - H) e^{-\frac{1}{2}y^2} \\ (*) \Rightarrow \quad H''(y) - 2y H'(y) + (\epsilon - 1) H(y) &= 0\end{aligned}$$

Ein Standardverfahren zur Lösung gewöhnlicher DGL ist der Potenzreihenansatz

$$\begin{aligned}H(y) &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n y^n \\ H' &= \sum_{n=1}^{\infty} n a_n y^{n-1} \rightsquigarrow y H' = \sum_{n=0}^{\infty} n a_n y^n \\ H''(y) &= \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n y^{n-2} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1) a_{n+2} y^n.\end{aligned}$$

Einsetzen in die DGL für $H(y)$ liefert

$$\sum_{n=0}^{\infty} [(n+2)(n+1) a_{n+2} - 2n a_n + (\epsilon - 1) a_n] y^n = 0$$

Der Potenzreihenansatz für $H(y)$ ist nur dann eine Lösung der DGL $(*)$, wenn er für alle y gilt, d. h. es muss $[(\cdot)] = 0$ sein

$$a_{n+2} = \frac{2n+1-\epsilon}{(n+2)(n+1)} a_n$$

Wir haben somit eine Rekursionsformel für die Koeffizienten der Potenzreihe gefunden und im Prinzip die Lösung von $(*)$ festgelegt. Da die Rekursionsformel nur jeden zweiten Koeffizienten bestimmt, erhalten wir durch die Vorgabe von a_0 und a_1 verschiedene Typen von Lösungen

a) symmetrische Eigenfunktionen des Hamiltonoperators

$$\begin{aligned}a_0 &\neq 0 \quad a_1 = 0 \\ H(y) &= \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n} y^{2n} \\ H(y) &= H(-y)\end{aligned}$$

$\beta)$ antisymmetrische Eigenfunktionen

$$\begin{aligned} a_0 &= 0 \quad a_1 \neq 0 \\ H(y) &= \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n+1} y^{2n+1} \\ H(y) &= -H(-y) \end{aligned}$$

Offenbar haben wir eine ähnliche Situation wie im Fall des Potentialtopfes: die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators sind gleichzeitig Eigenfunktionen des Paritätsoperators. Diese Eigenschaft hätten wir von vornherein erkennen können, denn es gilt

$$\begin{aligned} \hat{\pi} f(y) = f(-y) &\rightsquigarrow \hat{\pi} H = \hat{\pi} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{b}{2} x^2 \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{b}{2} x^2 = \hat{H} \\ \rightsquigarrow [\hat{\pi} \hat{H}] \psi(x) &= \hat{\pi}(\hat{H} \psi) - \hat{H} \hat{\pi} \psi = \hat{H}(-x) \psi(-x) - \hat{H}(x) \psi(-x) \\ &= 0 \rightsquigarrow [\hat{\pi} \hat{H}] = 0 \end{aligned}$$

somit besitzen Eigenfunktionen des quantenmechanischen harmonischen Oszillators entweder gerade ($H(y) = H(-y)$) oder ungerade ($H(y) = -H(-y)$) Parität.

Trotz der Abspaltung der asymptotischen Lösung müssen wir beachten, dass $H(y) e^{-\frac{1}{2}y^2}$ quadratintegrabel bleibt. Für einen Potenzreihenansatz ist dies i. a. nicht erfüllt.

$$y^\infty e^{-\frac{1}{2}y^2} \rightarrow \pm \infty$$

Wir müssen also fordern, dass die Potenzreihe ab einem bestimmten Glied abbricht, d. h. $H(y)$ zu einem Polynom mit endlicher Maximalpotenz wird. Das können wir nur durch Einschränkung des Wertebereichs für den Eigenwert ϵ erreichen. Wir wählen

$$\epsilon_N = 2N + 1 \quad N = 0, 1, \dots$$

Dann gilt

$$\begin{aligned} a_{n+2} &= \begin{cases} \frac{2n+1-(2N+1)}{(n+2)(n+1)} a_n & n < N \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \\ \rightsquigarrow \psi_N(y) &= \sum_{n=0}^N a_n y^n e^{-\frac{1}{2}y^2} \end{aligned}$$

Wir sehen zum wiederholten mal, wie die Forderung nach bestimmten Randbedingungen (Quadratintegrabilität) das Spektrum des Hamiltonoperators diskretisiert, d. h. die möglichen scharf messbaren Energien des Systems quantisiert. Explizit erhalten wir für die Energien

$$E_N = \hbar \omega \left(N + \frac{1}{2} \right)$$

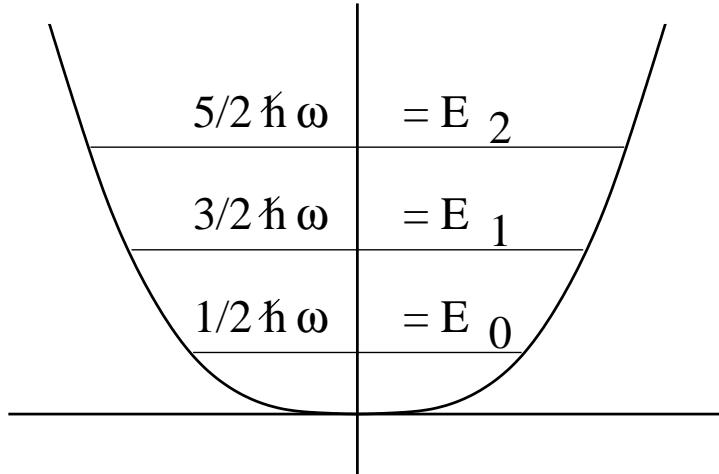


Abb. 3.19: Äquidistantes Spektrum des harmonischen Oszillators

Der Abstand zwischen zwei benachbarten Niveaus im Spektrum ist konstant

$$\Delta E = E_{N+1} - E_N = \hbar \omega$$

Der niedrigste Wert für die Energie ist

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

Ein quantenmechanisches Teilchen im Oszillatormodell kann also nie zur Ruhe kommen. Es besitzt in jedem Fall die Minimalenergie $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$, die man als Nullpunktsenergie bezeichnet. Diese Nullpunktsenergie ist ein Ausdruck der Unschärferelation, d. h. ein Teilchen im Oszillatormodell kann prinzipiell nicht die Energie $E = 0$ besitzen. Nehmen wir an, kinetische Energie und potentielle Energie werden minimal, d. h.

$$E_{min} = \frac{(\Delta p)^2}{2m} + \frac{b}{2} (\Delta x)^2$$

Wegen

$$\Delta p^2 \Delta x^2 \approx \frac{\hbar^2}{4}$$

ergibt sich die minimale Energie

$$E_{min} = \frac{\hbar^2}{8m} \frac{1}{(\Delta x)^2} + \frac{b}{2} (\Delta x)^2$$

aus der Bedingung

$$\begin{aligned} \frac{dE_{min}}{d(\Delta x)} &= 0 = -\frac{\hbar^2}{4m} \frac{1}{\Delta x^3} + b \Delta x \\ \rightsquigarrow \Delta x^4 &= \frac{\hbar^2}{4mb} \quad (\Delta x)^2 = \frac{\hbar}{2} \frac{1}{\sqrt{mb}} \quad (\Delta p)^2 = \frac{\hbar}{2} \sqrt{mb} \end{aligned}$$

Man erhält

$$E_{\min} = \frac{\hbar}{4} \sqrt{\frac{b}{m}} + \frac{\hbar}{4} \sqrt{\frac{b}{m}} = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

was genau der Nullpunktsenergie entspricht.

Ich möchte zum Abschluss noch die entsprechenden Eigenfunktionen etwas allgemeiner betrachten

$$\psi_N(y) = H_N(y) \cdot e^{-\frac{1}{2}y^2} \quad y = \sqrt{\lambda} x = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$$

Die Polynome $H_N(y)$ mit

$$H_N(y) = \sum_{n=0}^N a_n y^n \quad a_{n+2} = \frac{2n+1-(2N+1)}{(n+2)(n+1)} a_n$$

heißen Hermite'sche Polynome. Sie erfüllen die DGL

$$H_N'' - 2y H_N' + 2N H_N = 0.$$

Sie lassen sich durch eine erzeugende Funktion darstellen

$$H_N(y) = (-1)^N e^{y^2} \frac{d^N}{dy^N} (e^{-y^2})$$

Der Beweis erfolgt durch Einsetzen in die Hermitesche DGL. Explizit findet man für $N \leq 3$

$$\begin{aligned} H_0(y) &= 1 & H_1(y) &= 2y & H_2(y) &= -2(1-2y^2) \\ H_3(y) &= -12 \left(y - \frac{2}{3} y^3 \right) \end{aligned}$$

Polynome lassen sich i. a. durch verschiedene Rekursionsformeln verknüpfen, die alle eine Konsequenz der DGL bzw. der erzeugenden Funktionen sind. So gilt für Hermite'sche Polynome

$$\begin{aligned} H'_N(y) &= -H_{N+1}(y) + 2y H_N(y) \\ H'_{N+1}(y) &= 2(N+1) H_N(y) \\ (*) \quad H_{N+1}(y) &- 2y H_N(y) + 2N H_{N-1}(y) = 0 \end{aligned}$$

Die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators bilden ein vollständiges Orthogonalsystem

$$\begin{aligned} I_{NM} &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_N(y) \psi_M(y) dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_N(y) H_M(y) dy \\ &= 2^N N! \delta_{NM} \end{aligned}$$

Der Beweis, dass das Normierungsintegral I_{NM} für beliebige N und M gilt, erfolgt über die Rekursionsformel (*) beginnend mit dem Fehlerintegral

$$I_{00} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi}$$

3.3 Spezielle Funktionen der theoretischen Physik

Die Hermite'schen Polynome sind ein Spezialfall der konfluenten, hypergeometrischen Funktion $F(\alpha \beta; z)$. $F(\alpha \beta; z)$ ist eine spezielle Lösung der gewöhnlichen DGL 2. Ordnung

$$z \frac{d^2\phi}{dz^2} + (\beta - z) \frac{d\phi}{dz} - \alpha \phi = 0$$

Diese DGL hat zwei linear unabhängige, spezielle Lösungen

$$\phi = \begin{cases} \phi_1 = F(\alpha \beta; z) & \beta = 0, 1, 2, \dots \\ \phi_2 = z^{1-\beta} F(\alpha - \beta + 1, 2 - \beta; z) & \beta \in \mathbb{R}_+ \end{cases}$$

D. h. die allgemeine Lösung ergibt sich als Linearkombination

$$\phi = A \phi_1 + B \phi_2$$

Wie im Fall des harmonischen Oszillators macht man für F einen Ansatz in Form einer Potenzreihe und erhält aus der DGL eine Rekursionsformel für die Koeffizienten. Die explizite Potenzreihendarstellung von F ist

$$F(\alpha \beta; z) = 1 + \frac{\alpha}{\beta} \frac{z}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\beta(\beta+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots; \quad \beta > 0$$

F ist regulär für $z = 0$

$$F(\alpha \beta; 0) = 1$$

und für endliche Werte von z . Die Potenzreihendarstellung ermöglicht eine ganze Reihe von Relationen zwischen konfluenten hypergeometrischen Funktionen mit verschiedenen Argumenten. So gilt (Kummer'sche Transformationen)

$$\begin{aligned} F(\alpha \alpha; z) &= e^z & (\text{siehe Potenzreihe } \alpha = \beta) \\ F(\alpha \beta; z) &= e^z F(\beta - \alpha, \beta; z) \end{aligned}$$

und die Rekursionsformeln

$$\begin{aligned} (\beta - \alpha) F(\alpha - 1, \beta; z) + (2\alpha - \beta + z) F(\alpha, \beta; z) &= \alpha F(\alpha + 1, \beta; z) \\ (\alpha - \beta + 1) F(\alpha \beta; z) + (\beta - 1) F(\alpha, \beta - 1; z) &= \alpha F(\alpha + 1, \beta; z) \\ \frac{d}{dz} F(\alpha \beta; z) &= \frac{\alpha}{\beta} F(\alpha + 1, \beta + 1; z) \end{aligned}$$

Die konfluente hypergeometrische Funktion ist deshalb von besonderem Interesse, weil sie als Spezialfälle eine ganze Familie "spezieller Funktionen" der mathematischen Physik beinhaltet. Somit müssen wir nicht für jedes Potential die stationäre SGL erneut über einen Potenzreihenansatz lösen, sondern wir werden versuchen, durch geeignete Transformationen die jeweilige SGL auf die DGL für die konfluente hypergeometrische Funktion zurückzuführen und den jeweiligen Spezialfall diskutieren.

Einen Spezialfall kennen wir bereits

$$F(\alpha \alpha; z) = e^z$$

Alle anderen Fälle ergeben sich aus der Tatsache, dass für $\alpha = -n$, $n = 0, 1, 2, \dots$ die Potenzreihe in ein Polynom n-ten Grades zusammen bricht.

$$\begin{aligned} F(-n, \beta; z) &= 1 - \frac{n}{\beta} z - \frac{n(1-n)}{\beta(\beta+1)} \frac{z^2}{2!} - \frac{n(1-n)(2-n)}{\beta(\beta+1)(\beta+2)} \frac{z^3}{3!} \\ &\quad - \dots - \frac{n(1-n)\dots(n-1-n)}{\beta(\beta+1)\dots(\beta+n-1)} \frac{z^n}{n!} + 0 \end{aligned}$$

Das n-te Glied des Polynoms lässt sich umschreiben zu

$$-(-1)^{n-1} \frac{n!}{\beta(\beta+1)\dots n!} \frac{z^n}{n!} = (-1)^n \frac{z^n}{\beta(\beta+1)\dots(\beta+n-1)}$$

Diese Polynome lassen sich allgemein über eine erzeugende Funktion definieren

$$F(-n, \beta; z) = \frac{z^{1-\beta} e^z \Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta+n)} \frac{d^n}{dz^n} (z^{\beta+n-1} e^{-z})$$

dabei bedeutet Γ die Gammafunktion, eine Erweiterung der Fakultät auf reelle Argumente ($\Gamma(n+1) = n!$)

3.3.1 Hermite'sche Polynome

DGL:

$$H''(x) - 2x H'(x) + 2n H(x) = 0$$

Die DGL für Hermite'sche Polynome ergibt sich aus der DGL für konfluente hypergeometrische Funktionen durch die Substitution

$$\begin{aligned} z &= x^2 \\ \rightsquigarrow \frac{d}{dz} &= \frac{d}{dx} \frac{dx}{dz} \qquad \rightsquigarrow \frac{d}{dz} = \frac{1}{2} \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \\ &\rightsquigarrow \frac{d^2}{dz^2} = \frac{1}{4} \frac{1}{x^2} \frac{d^2}{dx^2} - \frac{1}{4} \frac{1}{x^3} \frac{d}{dx} \end{aligned}$$

Einsetzen in die DGL für konfluente hypergeometrische Funktionen liefert

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{4} \frac{d^2}{dx^2} - \frac{1}{4} \frac{1}{x} \frac{d}{dx} + (\beta - x^2) \frac{1}{2} \frac{1}{x} \frac{d}{dx} - \alpha \right] \phi &= 0 \quad | \cdot 4 \\ \left[\frac{d^2}{dx^2} + (2\beta - 1) \frac{1}{x} \frac{d}{dx} - 2x \frac{d}{dx} - 4\alpha \right] &= 0 \end{aligned}$$

Damit wir aus dieser Form die Hermite'sche DGL erhalten, müssen wir für α und β folgende Wahl treffen

$$\begin{aligned} 2\beta - 1 &= 0 & \Rightarrow & \beta = \frac{1}{2} \\ -4\alpha &= 2n & \Rightarrow & \alpha = -\frac{n}{2} \end{aligned}$$

Da β nicht ganzzahlig ist, erhalten wir als spezielle Lösung

$$\begin{aligned} \phi &= z^{1-\beta} F(\alpha - \beta + 1, 2 - \beta; z) \\ &= x^{-\frac{n}{2}} F\left(-\frac{n-1}{2}, \frac{3}{2}; x^2\right) \end{aligned}$$

und mit Hilfe der Rekursionsformeln

$$\begin{aligned} H_{2n}(x) &= (-1)^n \frac{(2n)!}{n!} F\left(-n, \frac{1}{2}; x^2\right) \\ H_{2n+1}(x) &= (-1)^n \frac{(2n+1)!}{n!} 2x F\left(-n, \frac{3}{2}; x^2\right) \end{aligned}$$

3.3.2 Laguerre'sche Polynome

Die DGL

$$x L'' + (1-x)L' + nL = 0$$

ist ein Spezialfall der DGL für konfluente hypergeometrische Funktionen, wenn

$$z = x \quad , \quad \beta = 1 \quad , \quad \alpha = -n$$

Die Lösungen sind Laguerre'sche Polynome

$$L_n(x) = F(-n, 1; x)$$

Die erzeugende Funktion ergibt sich aus der erzeugenden Funktion für F

$$L_n(x) = \frac{1}{n!} e^x \frac{d^n}{dx^n} (x^n \cdot e^{-x})$$

Spezialfälle sind

$$\begin{aligned} L_0(x) &= 1; \quad L_1(x) = 1 - x; \quad L_2(x) = 1 - 2x + \frac{1}{2}x^2 \\ L_3(x) &= 1 - 3x + \frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{6}x^3 \end{aligned}$$

Zur selben Klasse gehören die zugeordneten Laguerre'sche Funktionen. Sie erfüllen die DGL

$$x L_n^{m''}(x) + (m+1-x) L_n^{m'}(x) + (n-m) L_n^m(x) = 0$$

die wiederum ein Spezialfall der DGL für konfluente hypergeometrische Funktionen für die Parameter

$$\beta = m+1 \quad , \quad \alpha = -n+m \quad , \quad z = x$$

ist. Somit gilt

$$L_n^m(x) = F(-n+m, m+1; x) \quad n \geq m$$

Durch sukzessive Anwendung von

$$\frac{d}{dz} F(\alpha, \beta; z) = \frac{\alpha}{\beta} F(\alpha+1, \beta+1; z)$$

erhält man

$$L_n^m = \frac{d^m}{dx^m} F(-n, 1; x) = \frac{d^m}{dx^m} L_n(x)$$

D. h. man erhält die zugeordnete Laguerrepolynome durch sukzessive Ableitung der gewöhnlichen Laguerrepolynome

$$\begin{array}{lll} L_0^0(x) = 1 & , & L_1^0(x) = 1 - x \\ & & L_2^0(x) = 1 - 2x + \frac{1}{2}x^2 \\ L_1^1(x) & = -1 & L_2^1(x) = -2 + x \\ & & L_2^2(x) = 1 \end{array}$$

3.3.3 Bessel Funktionen

Die Bessel'sche DGL

$$J_p''(z) + \frac{1}{2} J_p'(z) + \left(1 - \frac{p^2}{z^2}\right) J_p(z) = 0$$

definiert die Besselfunktion erster Art für $p \in \mathbb{N}_0$

$$J_p(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k! (k+p)!} \left(\frac{z}{2}\right)^{p+2k}$$

Sie lassen sich durch geeignete Substitutionen ebenfalls durch die konfluenten hypergeometrischen Funktionen ausdrücken

$$J_p(z) = \frac{1}{p!} \left(\frac{z}{2}\right)^p e^{-iz} F\left(\frac{1}{2} + p, 1 + 2p; 2iz\right)$$

Für den Fall, dass p nicht ganzzahlig ist, ist mit J_p auch J_{-p} eine spezielle Lösung der Bessel'schen DGL. Die allgemeine Lösung gibt man dann i. a. in Form der Neumann'schen Funktionen (Besselfunktionen 2. Art) an

$$\begin{aligned} N_p(z) &= \frac{1}{\sin p \pi} (J_p(z) \cos p \pi - J_{-p}(z)) \\ J_p(z) &= \frac{1}{\Gamma(p+1)} \left(\frac{z}{2}\right)^p e^{-i z} F\left(\frac{1}{2} + p, 1 + 2p; 2i z\right) \end{aligned}$$

Eine asymptotische Darstellung von J_p für große z und beliebige p ist

$$J_p(z) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cos\left(z - \frac{p}{2}\pi - \frac{\pi}{4}\right)$$

Wir werden im Rahmen der Quantenmechanik öfter halbzahlige Besselfunktionen betrachten – sphärische Besselfunktionen. Sie sind definiert über

$$j_l(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{l+\frac{1}{2}}(z)$$

und

$$n_l(z) = (-1)^{l+1} \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{-l-\frac{1}{2}}(z)$$

Asymptotisch gehen die sphärischen Besselfunktionen über in

$$j_l(z \rightarrow \infty) \approx \frac{1}{z} \cos\left(z - \frac{l+1}{2}\pi\right)$$

z. B.:

$$j_0(z \rightarrow \infty) \approx \frac{1}{z} \sin z$$

$$n_l(z \rightarrow \infty) \approx \frac{(-)^{l+1}}{z} \cos\left(z + \frac{l}{2}\pi\right)$$

z. B.:

$$n_o(z \rightarrow \infty) \approx -\frac{1}{z} \cos z$$

3.3.4 Legendrepolynome und Kugelflächenfunktionen

Eine andere Klasse spezieller Funktionen werden durch die Legendre'sche Differentialgleichung definiert

$$(1 - \eta)^2 \frac{d^2\phi}{d\eta^2} - 2\eta \frac{d\phi}{d\eta} + n(n+1)\phi = 0 \quad ; \quad -1 \leq \eta \leq 1$$

Auch in diesem Fall setzen wir für die Lösung $\phi(\eta)$ eine Potenzreihe an

$$\phi(\eta) = \eta^n \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} \eta^{-\nu}$$

und erhalten die Rekursionsformel

$$(n - \nu + 2)(n - \nu + 1)c_{\nu-2} = -\nu(2n + 1 - \nu)c_{\nu}$$

Mit $c_0 = 1$ ergibt sich dann explizit

$$\phi(\eta) = \eta^n - \frac{n(n-1)}{2(2n-1)}\eta^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2 \cdot 4 \cdot (2n-1)(2n-3)}\eta^{n-4} + \dots$$

Man sieht, wie die Potenzreihe abbricht für $\nu > n$, d. h. die Lösung der DGL sind wieder Polynome – Legendrepolygone. Explizit erhält man mit der Normierung

$$\phi_n(\eta) = \frac{2^n (n!)^2}{(2n)!} P_n(\eta)$$

für die Legendrepolygone

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

Auch die Legendrepolygone spielen eine besondere Rolle. Sie ergeben sich aus

$$[1 - 2\eta h + h^2]^{-\frac{1}{2}} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\eta) h^n$$

Dahinter verbirgt sich die Multipolentwicklung des elektrostatischen Potentials

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{a}|} &= [a^2 - 2ar \cos(\vec{a}, \vec{r}) + r^2]^{-\frac{1}{2}} \\ &= \begin{cases} \frac{1}{a} [1 - 2\eta h + h^2]^{-\frac{1}{2}} & r < a; h = \frac{r}{a}; \eta = \cos(\vec{a}, \vec{r}) \\ \frac{1}{r} [1 - 2\eta h + h^2]^{-\frac{1}{2}} & a < r; h = \frac{a}{r}; \eta = \cos(\vec{a}, \vec{r}) \end{cases} \end{aligned}$$

Man kann sie ebenfalls über eine erzeugende Funktion definieren (Formel von Rodrigues)

$$P_n(\eta) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{d\eta^n} (\eta^2 - 1)^n$$

Die Legendrepolygone bilden ein vollständiges orthogonales Funktionensystem

$$\int_{-1}^1 P_n(\eta) P_m(\eta) d\eta = \frac{2}{2n+1} \delta_{nm}$$

Die Legendrepolynome sind ihrerseits wieder ein Spezialfall der zugeordneten Legendre'schen Funktionen. Sie werden durch die DGL

$$(1 - \eta^2) \frac{d^2\phi}{d\eta^2} - 2\eta \frac{d\phi}{d\eta} + \left\{ n(n+1) - \frac{m^2}{1-\eta^2} \right\} \phi = 0$$

definiert. Diese DGL lässt sich mit Hilfe der Substitution

$$\phi = (\eta^2 - 1)^{\frac{m}{2}} f$$

auf die Legendre'sche DGL zurückführen. Man erhält nach Einsetzen

$$(1 - \eta^2) \frac{d^2f}{d\eta^2} - 2(1+m)\eta \frac{df}{d\eta} + (n-m)(n+m+1)f = 0$$

Differenzieren wir die Legendre'sche DGL m mal nach η , so erhalten wir andererseits

$$\left[(1 - \eta^2) \frac{d^2}{d\eta^2} - 2(1+m)\eta \frac{d}{d\eta} + (n-m)(n+m+1) \right] \frac{d^m P_n}{d\eta^m} = 0$$

Ein Vergleich der beiden DGLn zeigt

$$\phi \equiv P_n^m(y) = (\eta^2 - 1)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m P_n(\eta)}{d\eta^m}$$

d. h. die zugeordneten Legendre'schen Funktionen lassen sich aus den Legendrepolynomen generieren. Sie bilden ebenfalls ein vollständiges Orthogonalsystem

$$\int_{-1}^1 P_n^m P_{n'}^m d\eta = \frac{(n+m)!}{(n-m)!} (-1)^m \frac{2}{2n+1} \delta_{nn'} \quad (\text{Achtung: } m \text{ ist identisch})$$

Für die theoretische Physik sind die aus den Legendre'schen Funktionen abgeleiteten Kugelflächenfunktionen von großer Bedeutung. Wir definieren

$$y_{lm}(\theta, \varphi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos \theta) e^{i m \varphi}$$

Die Kugelflächenfunktionen sind orthonormal

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta y_{l'm'}^*(\theta \varphi) y_{lm}(\theta \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

und vollständig (Vollständigkeitsrelation)

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l y_{lm}^*(\theta' \varphi') y_{lm}(\theta \varphi) = \delta(\varphi - \varphi') \delta(\cos \theta - \cos \theta')$$

Sie erfüllen die DGL

$$\begin{aligned} \left(\hat{\Lambda} + l(l+1) \right) y_{lm} &= 0 \\ \hat{\Lambda} &= \frac{1}{\sin \theta} \left(\partial_\theta (\sin \theta \partial_\varphi) + \frac{1}{\sin \theta} \partial^2 \varphi \right) \end{aligned}$$

Wir haben gesehen, dass sie Eigenfunktionen vom Drehimpuls

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2 \Lambda$$

zum Eigenwert $\hbar^2 l(l+1)$ sind, d. h.

$$\hat{l}^2 y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) y_{lm}$$

Zum Abschluss noch einige Beispiele für Kugelflächenfunktionen

$$\begin{aligned} y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} & y_{11} &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} & y_{22} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\varphi} \\ y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta & y_{21} &= -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} & \\ y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

3.4 Zentralkraftprobleme

Wir wollen im Rahmen dieses Abschnitts die stationäre Schrödingergleichung für kugelsymmetrische Potentiale untersuchen. Die Systeme sind beschrieben durch den Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \\ r &= [x^2 + y^2 + z^2]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Die Symmetrie legt nahe, die explizite Ortsdarstellung in Kugelkoordinaten anzugeben, d. h.

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\Lambda}{r^2} \\ \Lambda &= \frac{1}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \end{aligned}$$

Vergleicht man die Darstellung des Laplaceoperators in Kugelkoordinaten mit der entsprechenden Darstellung für \hat{l}^2 , so sieht man

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2 \Lambda$$

d. h. wir können den Hamiltonoperator umschreiben in die Form

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} + V(r) \\ &= \hat{H}_r + \frac{1}{2mr^2} \hat{l}^2(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

Diese Form des Hamiltonoperators zeigt sofort eine Reihe von Symmetrieeigenschaften:

(i) \hat{H} vertauscht mit \hat{l}^2 und \hat{l}_z

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{l}^2] &= \frac{1}{2mr^2} [\hat{l}^2, \hat{l}^2] = 0 \\ [\hat{H}, \hat{l}_z] &= \frac{1}{2mr^2} [\hat{l}^2, \hat{l}_z] = 0 \end{aligned}$$

Das bedeutet, dass Eigenfunktionen des Hamiltonoperators auch Eigenfunktionen von \hat{l}^2, \hat{l}_z sind. Als Konsequenz können wir die Lösung der stationären SGL

$$H \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

separieren, so dass $\psi(\vec{r})$ auch Eigenfunktion zu \hat{l}^2, \hat{l}_z wird, d. h.

$$\psi_{lm}(\vec{r}) = f(r) y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Wir sehen, dass die Eigenfunktion von H im Winkelanteil gerade durch die Kugelflächenfunktionen beschrieben werden müssen, also durch die Quantenzahlen l, m klassifiziert werden können (zusätzliche Quantenzahlen, die durch den Radialanteil der Wellenfunktion bestimmt werden, kennen wir noch nicht). Das ist nur möglich, solange das Potential nicht von den Winkelvariablen abhängt, also radialsymmetrisch ist.

Setzt man den Produktansatz in die SGL ein, so erhält man die radiale SGL zur Bestimmung von $f(r)$

$$\begin{aligned} \int y_{l'm'}^* \left/ \right. y_{lm} \hat{H}_r f(r) + \frac{1}{2mr^2} f(r) \hbar^2 l(l+1) y_{lm} &= E f(r) y_{lm} \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \partial_r (r^2 \partial_r) - E + V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] f(r) &= 0 \end{aligned}$$

Man sieht, dass die Radialfunktion nicht alleine durch das Potential $V(r)$ bestimmt wird, sondern auch durch das Zentrifugalpotential $\frac{l(l+1)}{r^2}$, das gleichsam einer Scheinkraft durch die Azimutalbewegung auftritt. (Für $l = 0$ gibt es keine Azimutalbewegung, das Teilchen besitzt nur radiale Freiheitsgrade).

Um den radialen Differentialoperator zu vereinfachen, substituiert man für $f(r)$

$$\begin{aligned}
f(r) &= \frac{1}{r} R(r) \\
\frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r) f(r) &= \frac{1}{r^2} \partial_r \left(r^2 \left(-\frac{1}{r^2} R + \frac{1}{r} \partial_r R \right) \right) \\
&= \frac{1}{r^2} (-\partial_r R + \partial_r R + r \partial_r^2 R) \\
&= \frac{1}{r} \partial_r^2 R
\end{aligned}$$

und erhält mit $E = \frac{\hbar^2}{2m} \epsilon, V(r) = \frac{\hbar^2}{2m} U(r)$

$$R''(r) + \left[\epsilon - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0$$

Unser Ziel ist es, die Energie ϵ und Eigenfunktionen R für konkrete Potentiale zu bestimmen.

(ii) Der Hamiltonoperator besitzt eine weitere Symmetrieeigenschaft, die allerdings redundant ist, da sie bereits in der allgemeinen Kugelsymmetrie (i) enthalten ist: H vertauscht mit dem Operator für die Parität

$$[\hat{H}, \hat{\pi}] = 0$$

Erinnern wir uns an die Definition $\hat{\pi}$

$$\hat{\pi} g(\vec{r}) = g(-\vec{r})$$

In kartesischen Koordinaten bedeutet dies

$$\left. \begin{array}{l} x \ y \ z \quad \rightarrow \quad -x \ -y \ -z \\ \Delta = \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2 \quad \rightarrow \quad \Delta \\ V([x^2 + y^2 + z^2]^{\frac{1}{2}}) \quad \rightarrow \quad V \end{array} \right\} \text{Invarianten der Inversionsspiegelung}$$

In Kugelkoordinaten

$$r \ \theta \ \varphi \quad \rightarrow \quad r \ \pi + \theta \ \varphi + \pi$$

Da nur der Winkelanteil auf den Paritätsoperator reagiert, enthält die Kugelflächenfunktion die Paritätssymmetrie

$$\begin{aligned}
\hat{\pi} y_{lm} (\theta \varphi) &= y_{lm} (\pi + \theta, \varphi + \pi) \\
&= N_{lm} P_l^m (\cos(\pi + \theta)) e^{i m(\varphi + \pi)} \\
&= N_{lm} P_l^m (-\cos \theta) e^{i m \varphi} e^{i m \pi} \\
+ &= N_{lm} (-1)^{l-m} P_l^m (\cos \theta) (-1)^m e^{i m \varphi} \\
&= (-1)^l y_{lm} (\theta \varphi)
\end{aligned}$$

+) P_l^m ist ein Polynom in $\cos \theta$ vom Grad $l - m$

D. h. Eigenfunktionen von H besitzen positive / negative Parität, ("symmetrisch" / "antisymmetrisch"), wenn l gerade / ungerade ist.

3.4.1 Freies Teilchen mit bestimmtem Bahndrehimpuls

Wir wollen annehmen, dass sich ein Teilchen im potentialfreien Raum bewegt, aber durch eine Anfangsbedingung einen bestimmten Bahndrehimpuls besitzt. Die Energie des freien Teilchens ist dann

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \geq 0$$

Sie kann jeden beliebigen Wert annehmen. Die radiale SGL für $f(r)$ nimmt folgende Form an ($\frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r) = \partial_r^2 + \frac{2}{r} \partial_r$)

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) f_l(r) = 0$$

Substitution der dimensionslosen Variablen

$$z = kr \quad \rightarrow \quad \frac{d}{dr} = \frac{d}{dz} k \quad , \quad \frac{d^2}{dr^2} = \frac{d^2}{dz^2} k^2$$

führt auf die Differentialgleichung

$$\left[\frac{d^2}{dz^2} + \frac{2}{z} \frac{d}{dz} + 1 - \frac{l(l+1)}{z^2} \right] f_l(z) = 0$$

Die Lösungen sind sphärische Besselfunktionen

$$f_l(z) \equiv j_l(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{l+\frac{1}{2}}(z)$$

Davon wollen wir uns überzeugen, indem wir die DGL für f_l in die uns bekannte DGL für J_l umformen (vergl. S. 90)

Es gilt im Einzelnen

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} j_l &= \frac{1}{2} \frac{-\frac{\pi}{2z^2}}{\sqrt{\frac{\pi}{2z}}} J_{l+\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J'_{l+\frac{1}{2}} \\ &= -\frac{1}{2z} j_l + \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J'_{l+\frac{1}{2}} \\ \frac{d^2}{dz^2} j_l &= \frac{d}{dz} \left(-\frac{1}{2z} j_l \right) + \frac{d}{dz} \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J'_{l+\frac{1}{2}} \\ &= \frac{3}{4z^2} j_l - \frac{1}{z} \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J'_{l+\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J''_{l+\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Einsetzen in die radiale SGL liefert

$$\sqrt{\frac{\pi}{2z}} \left[J''_{l+\frac{1}{2}} + J'_{l+\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{z} + J_{l+\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{l(l+1) + \frac{1}{4}}{z^2} \right) \right] = 0$$

Den letzten Term kann man umformen

$$l(l+1) - \frac{1}{2} = \left(l + \frac{1}{2} \right)^2$$

so dass sich die Bessel'sche DGL (S. 90) mit $p = l + \frac{1}{2}$ ergibt, der Ansatz

$$f_l(z) = j_l(z)$$

also tatsächlich eine Lösung der radialen SGL ist. Mit der sphärischen Besselfunktion sind aber auch die sphärischen Neumannfunktionen (S. 90)

$$f_l(z) = n_l(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} (-1)^{l+1} J_{-l-\frac{1}{2}}$$

Lösungen der radialen SGL. Beispiele sind

l	j_l	n_l
0	$\frac{1}{z} \sin z$	$-\frac{1}{z} \cos z$
1	$\frac{1}{z^2} \sin z - \frac{1}{z} \cos z$	$-\frac{1}{z^2} \cos z - \frac{1}{z} \sin z$
2	$(\frac{3}{z^3} - \frac{1}{z}) \sin z - \frac{3}{z^2} \cos z$	$-(\frac{3}{z^3} - \frac{1}{z}) \cos z - \frac{3}{z^2} \sin z$

Wir erhalten somit als Wellenfunktion für ein freies Teilchen die allgemeine Lösung

$$\psi_{klm}(\vec{r}) = [A_l j_l(k r) + B_l n_l(k r)] y_{lm}(\theta \varphi)$$

Die Integrationskonstanten A_l und B_l bestimmen sich aus den Randbedingungen der speziellen physikalischen Situation:

(i) Bewegt sich das Teilchen im ganzen Raum einschließlich $r = 0$, so folgt

$$B_l = 0$$

damit ψ bei $r = 0$ regulär ist. Beispiel:

$$\begin{aligned}
\lim_{z \rightarrow 0} j_0(z) &= \lim_{z \rightarrow 0} \frac{\sin z}{z} = 1 \\
\lim_{z \rightarrow 0} n_0(z) &= \lim_{z \rightarrow 0} -\frac{\cos z}{z} = -\infty \\
\lim_{z \rightarrow 0} j_1(z) &= \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{z} \left(\frac{\sin z}{z} - \cos z \right) \\
&= \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{z} \left(\frac{1}{z} \left(z - \frac{z^3}{3!} \pm \dots \right) - \left(1 - \frac{z^2}{2!} \pm \dots \right) \right) \\
&= \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{z} \left(z^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{6} \right) \pm \dots \right) = 0 \\
\lim_{z \rightarrow 0} n_1(z) &= \lim_{z \rightarrow 0} -\frac{1}{z} \left(\frac{\cos z}{z} - \sin z \right) \\
&= \lim_{z \rightarrow 0} -\frac{1}{z} \left(\frac{1}{z} \left(1 - \frac{z^2}{2!} \pm \dots \right) - \left(z - \frac{z^3}{3!} \pm \dots \right) \right) \\
&= \lim_{z \rightarrow 0} \left(-\frac{1}{z^2} + \frac{3}{2} \mp \dots \right) = -\infty \\
&\text{etc.}
\end{aligned}$$

D. h. die sphärischen Neumannfunktionen sind bei $r = 0$ nicht regulär. Somit haben wir für diese physikalische Situation

$$\psi_{klm}(r) = A_l j_l(kr) y_{lm}(\theta \varphi)$$

Die verbleibende Konstante bestimmt sich aus der Normierung der Wellenfunktion.

- (ii) Bewegt sich das Teilchen außerhalb einer Kugel mit Radius a (Bewegung eines freien Nukleons in der Umgebung eines Kerns → der Kern besitzt ein sehr kurzreichweitiges Potential), so lassen sich die Integrationskonstanten A_l, B_l aus den Bedingungen für die Stetigkeit von ψ und $\frac{\partial \psi}{\partial r}$ auf der Kugeloberfläche festlegen.
- (iii) Für große r , wenn das Zentrifugalpotential verschwindet, ergibt sich für die asymptotische radiale SGL

$$\begin{aligned}
\left(\frac{d^2}{dr^2} + k^2 \right) R_l(r) &= 0 \\
R_l(r) &= A_l \sin kr + B_l \cos kr \\
\sim f_l(r) &= \frac{R_l(r)}{r} = A_l \frac{\sin kr}{r} + B_l \frac{\cos kr}{r}
\end{aligned}$$

Hier sehen wir noch einmal explizit die asymptotischen Eigenschaften der sphärischen Besselfunktionen

$$j_l(r \rightarrow \infty) \longrightarrow \frac{\sin kr}{r} \quad n_l(r \rightarrow \infty) \longrightarrow \frac{\cos kr}{r}$$

3.4.2 Coulombpotential – das H-Atom

Das wichtigste Zentralkraftproblem wird durch das Potential

$$V(r) = -\frac{Z e^2}{r}$$

definiert. Es beschreibt die Bewegung eines Elektrons im Kernpotential einer positiven Ladung Z – ein wasserstoffähnliches System mit Kernladung Z . Als Beispiel kann man sich ein $(Z - 1)$ -fach ionisiertes Atom denken oder für $Z = 1$ das Wasserstoffatom. Die radiale SGL nimmt in diesem Fall die Form

$$R'' + \left[\frac{2m}{\hbar^2} E + \frac{2m Z e^2}{\hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0$$

an. Zur Elimination der Konstanten führen wir "atomare Einheiten" ein, definiert durch

$$\begin{aligned} \text{Länge : } a &= \frac{\hbar^2}{m e^2} = 0,523 \cdot 10^{-10} m && \text{Bohr'scher Radius} \\ \text{Masse : } m_e &= 9,11 \cdot 10^{-31} kg && \text{Masse des Elektrons} \end{aligned}$$

Alle anderen Größen lassen sich ableiten, z. B. die atomare Energieeinheit

$$E_a = \frac{e^2}{a} = \frac{m e^4}{\hbar^2} = 27,21 \text{ eV}$$

Wenn wir in diesen Einheiten rechnen wollen, müssen wir die dimensionslose Größe

$$\varrho = \frac{r}{a} \quad , \quad \epsilon = \frac{E}{E_a}$$

einführen. Wir erhalten dann die radiale SGL

$$\begin{aligned} \frac{1}{a^2} R'' + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{m e^4}{\hbar^2} \epsilon + \frac{2m Z e^2}{\hbar^2 \cdot a \cdot \varrho} - \frac{l(l+1)}{a^2 \varrho^2} \right] R &= 0 && | \quad a^2 \\ \left[\frac{d^2}{d\varrho^2} + 2\epsilon + \frac{2Z}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2} \right] R &= 0 \end{aligned}$$

(i) Wir wollen zunächst das gebundene Spektrum des Hamiltonoperators diskutieren, also Eigenfunktionen zu negativer Energie ($\epsilon < 0$). Man definiert

$$\alpha^2 = -2\epsilon > 0$$

und erhält die Standardform der radialen SGL

$$\left[\frac{d^2}{d\varrho^2} - \alpha^2 + \frac{2Z}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2} \right] R = 0$$

Für $\varrho \rightarrow \infty$ verschwindet das Potential, so dass die Radialfunktion $R(\varrho)$ als Lösung der asymptotischen SGL

$$\left(\frac{d^2}{d\varrho^2} - \alpha^2 \right) R(\varrho) = 0$$

die allgemeine Form besitzt

$$R(\varrho) = A \cdot e^{-\alpha \varrho} + B \cdot e^{\alpha \varrho}$$

Mit der Randbedingung, dass die Eigenfunktionen quadratintegrabel sind, folgt sofort

$$B = 0$$

d. h.

$$R(\varrho) \xrightarrow[\varrho \rightarrow \infty]{} e^{-\alpha \varrho}$$

Für kleine $\varrho (\varrho \rightarrow 0)$ wollen wir annehmen, dass sich die Wellenfunktion wie ein Monom verhält, d. h. wir setzen für kleine ϱ

$$R(\varrho) = \varrho^x \cdot e^{-\alpha \varrho}$$

in die radiale SGL ein und erhalten mit

$$\frac{d}{d\varrho} R = \frac{x}{\varrho} R - \alpha R \quad \frac{d^2}{d\varrho^2} R = \frac{x^2 - x}{\varrho^2} R - 2 \frac{\alpha x}{\varrho} R + \alpha^2 R$$

eine Bestimmungsgleichung für den Exponenten x

$$(x^2 - x - 2\alpha x \varrho + 2Z\varrho - l(l+1)) \varrho^{x-2} e^{-\alpha \varrho} = 0$$

für $\varrho \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} x^2 - x &= l(l+1) \\ \rightsquigarrow x &= \begin{cases} l+1 \\ -l \end{cases} \end{aligned}$$

Damit die Wellenfunktion bei $\varrho = 0$ regulär bleibt, muss $x = l+1$ sein. D. h. wir kennen die Lösung für $\varrho \rightarrow \infty$ und können sie im folgenden Ansatz für die radiale Wellenfunktion berücksichtigen

$$R(\varrho) = \varrho^{l+1} e^{-\alpha \varrho} \cdot S(\varrho) \equiv y(\varrho) \cdot S(\varrho)$$

Eingesetzt in die SGL erhalten wir mit diesem Ansatz eine DGL für $S(\varrho)$. Dazu berechnen wir

$$R''(\varrho) = y \left(\frac{l^2 + l}{\varrho^2} - \frac{2(l+1)\alpha}{\varrho} + \alpha^2 \right) S + 2y \left(\frac{l+1}{\varrho} - \alpha \right) S' + y S''$$

und erhalten

$$S'' + 2 \left(\frac{l+1}{\varrho} - \alpha \right) S' + \frac{2Z - 2(l+1)\alpha}{\varrho} S = 0$$

Jetzt gibt es wieder zwei Möglichkeiten zur Lösung der DGL für S : a) den elementaren Weg – Potenzreihenansatz für S und b) Umformung der DGL in eine bekannte Form. Dazu substituieren wir

$$\tilde{\varrho} = \frac{2Z}{n} \varrho \quad n \in \mathbb{N}$$

wobei n eine natürliche Zahl sein soll. Mit dieser Substitution erhält man die DGL für S

$$\tilde{\varrho} \left(\frac{n}{2Z} \right)^2 \quad \Big| \quad \left(\frac{2Z}{n} \right)^2 S'' + 2 \left(\frac{l+1}{\frac{n}{2Z} \tilde{\varrho}} - \alpha \right) \frac{2Z}{n} S' + \frac{2Z - 2(l+1)\alpha}{\tilde{\varrho} \frac{n}{2Z}} S = 0$$

bzw.

$$\tilde{\varrho} S'' + 2 \left(l+1 - \frac{n}{2Z} \alpha \tilde{\varrho} \right) S' + \left(n - \frac{\alpha n}{Z} (l+1) \right) S = 0$$

Strukturell ist diese DGL ähnlich der Laguerre'schen DGL

$$x L_a^{b''}(x) + (b+1-x) L_a^{b'} + (a-b) L_a^b = 0$$

welche die zugeordneten Laguerre Polynome definiert.

Wir definieren

$$\boxed{x = \tilde{\varrho}} \quad , \quad \frac{n}{z} \alpha = 1 \Rightarrow \boxed{\epsilon = -\frac{z^2}{2n^z}}$$

$$2l+2 = b+1 \Rightarrow \boxed{b = 2l+1}$$

$$a-b = n - \frac{\alpha n}{z} (l+1) \Rightarrow \boxed{a = n - (l+1) + 2l+1 = n+l}$$

und erhalten

$$S = L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Z\varrho}{n} \right) \quad , \quad \text{wenn } \epsilon = -\frac{Z^2}{2n^2}$$

Die radialen Eigenfunktionen des Coulombproblems sind dann schließlich

$$R(\varrho) = A_{nl} \varrho^{l+1} e^{-\frac{z}{n}\varrho} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Z\varrho}{n} \right)$$

dabei muss die Konstante A_{nl} aus der Normierungsbedingung bestimmt werden. n heißt Hauptquantenzahl. Sie garantiert uns, dass die Radialfunktion als Polynom darstellbar ist, d. h. der Potenzreihenansatz bricht nur ab, wenn $n \in \mathbb{N}$. Nur in diesem Fall können wir garantieren, dass S quadratintegrierbar ist.

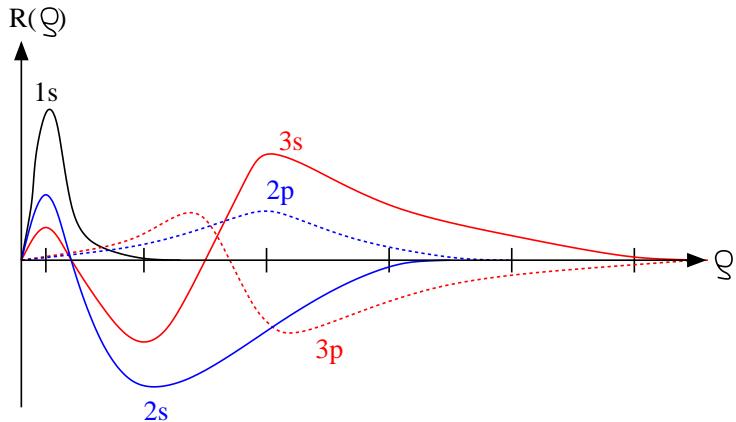
Aus dem Grad des Legendrepolynoms können wir die Anzahl der Nullstellen bestimmen. $R(\varrho)$ besitzt außer für $\varrho = 0$ überall dort Nullstellen, wo L_{n+l}^{2l+1} Nullstellen besitzt. Der Grad des Legendrepolynoms ist

$$n_r = n + l - (2l+1) = n - l - 1$$

L_{n+l}^{2l+1} besitzt also n_r Nullstellen (Knoten). In der folgenden Tabelle möchte ich einige Radialfunktionen für $Z = 1$ explizit angeben. Man beachte, dass

$$f(\varrho) = \frac{1}{\varrho} R(\varrho)$$

Zustand	n	l	n_r	$f_{nl}(\varrho)$
	1	0	0	$2 \cdot e^{-\varrho}$
2s	2	0	1	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\varrho}{2}\right) e^{-\frac{\varrho}{2}}$
2p	2	1	0	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \varrho \cdot e^{-\frac{\varrho}{2}}$
3s	3	0	2	$\frac{2}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2}{3}\varrho + \frac{2}{27}\varrho^2\right) e^{-\frac{\varrho}{3}}$
3p	3	1	1	$\frac{8}{27\sqrt{6}} \varrho \left(1 - \frac{1}{6}\varrho\right) e^{-\frac{\varrho}{3}}$
3d	3	2	0	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \varrho^2 e^{-\frac{\varrho}{3}}$

Abb. 3.20: Radiale Wasserstoff Wellenfunktionen $R(\varrho)$

Die Wasserstoffwellenfunktionen sind in atomaren Einheiten

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = A_{nl} \varrho^l e^{-\frac{Z}{n}\varrho} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Z\varrho}{n}\right) y_{lm}(\theta, \varphi)$$

mit den zugehörigen Energien

$$E_n = E_a \cdot \epsilon_n = -\frac{m e^4}{\hbar^2} \frac{Z^2}{2 n^2}$$

Man sieht, dass die Energieeigenwerte nur von der Hauptquantenzahl abhängen. D. h. zu jeder Energie gibt es entsprechend der Bereiche für l und m viele Eigenfunktionen – das diskrete Spektrum des Wasserstoffatoms ist entartet. Den Grad der Entartung bestimmt man aus der Anzahl der möglichen Nebenquantenzahlen l, m . Der Bereich für l bestimmt sich zu gegebenem n aus dem Grad des Legendre-Polynoms n_r

$$n_r = n - l - 1$$

d. h. l kann maximal $n - 1$ werden

$$0 \leq l \leq n - 1 \quad l = 0, 1, \dots, n - 1$$

Der Bereich für m ergibt sich aus der Struktur der Kugelflächenfunktion

$$-l \leq m \leq l \quad m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$$

Somit ergeben sich zu jeder Energie E_n

$$\begin{matrix} 1 & & 0 & 1 & 2 & \dots & n - 1 \\ [m] = 2l + 1 & 1 & 3 & 5 & \dots & 2n - 1 \end{matrix}$$

$$\begin{aligned} \text{Entartung}(n) &= 1 + 3 + 5 + \dots + 2n - 1 = \sum_{j=1}^n (2j - 1) \\ &= 2 \sum_{j=1}^n j - n = 2 \frac{n(n+1)}{2} - n = n(n+1-1) = n^2 \end{aligned}$$

n^2 Eigenfunktionen.

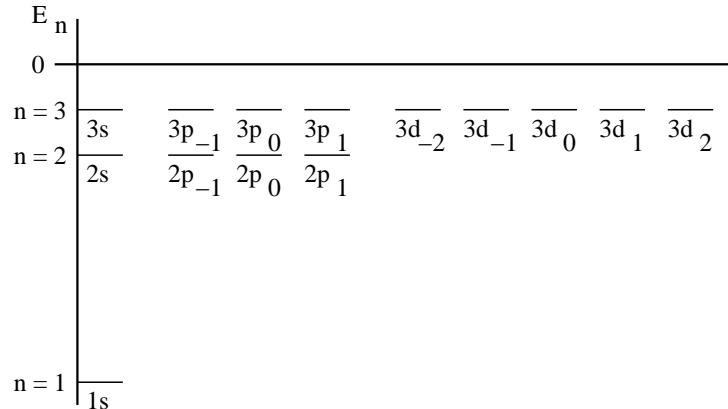


Abb. 3.21: Das n^2 fach entartete Spektrum des Wasserstoffatoms im Rahmen der Lösung der SG1

Die diskreten Energieniveaus verdichten sich proportional $\frac{1}{n^2}$

$$E_n \sim \frac{Z^2}{2n^2}$$

zur Kontinuumsgrenze. D. h. hoch angeregte Zustände des Wasserstoffatoms liegen so dicht benachbart, dass sie schon "fast" ein kontinuierliches Spektrum bilden. Die Differenz benachbarter Energieniveaus solcher Rydbergzustände (n sehr groß) ist

$$\begin{aligned} |E_{n+1} - E_n| &= \frac{Z^2}{2} \left| \left(\frac{1}{n+1} \right)^2 - \frac{1}{n^2} \right| = \frac{Z^2}{2} \left| \frac{-2n-1}{n^4 + 2n^3 + n^2} \right| \\ &\underset{n \rightarrow \infty}{=} \frac{Z^2}{n^3} \end{aligned}$$

D. h. für den Grenzfall großer Quantenzahlen ist die Bewegung des Elektrons im Coulombfeld praktisch nicht mehr quantisiert – das System verhält sich klassisch (Keplerproblem). Der Erwartungswert eines Elektrons im Coulombfeld ist abhängig von n und l

$$\langle \varrho \rangle = \frac{1}{2Z} [3n^2 - l(l+1)]$$

Er gibt eine Vorstellung von der räumlichen Ausdehnung der elektronischen Orbitale.

(ii) Neben dem gebundenen, diskreten Spektrum, besitzt der Hamiltonoperator für das Coulombfeld auch ein Kontinuum von positiven Energien. D. h. es gibt auch Lösungen der radialen SGL

$$\left(\frac{d^2}{d\varrho^2} + k^2 + \frac{2Z}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2} \right) R(\varrho) = 0$$

für $k^2 = 2\epsilon > 0$. Betrachten wir auch hier zunächst die Asymptotik. Für $\varrho \rightarrow \infty$ liefert die asymptotische SGL

$$\left(\frac{d^2}{d\varrho^2} + k^2 \right) R(\varrho) = 0$$

oszillatorische Lösungen

$$R(\varrho \rightarrow \infty) = A \cdot e^{i k \varrho} + B \cdot e^{-i k \varrho}$$

Bei $\varrho \rightarrow 0$ ergibt sich die gleiche Diskussion wie oben, so dass wir den Ansatz machen können

$$R(\varrho) = \varrho^{l+1} e^{\pm i k \varrho} \cdot S(\varrho)$$

Substituiert man gleichzeitig

$$\tilde{\varrho} = 2i k \varrho$$

so erhält man als DGL für $S(\tilde{\varrho})$

$$\tilde{\varrho} S'' + (2(l+1) \pm \tilde{\varrho}) S' - \left(l+1 \mp \frac{iZ}{k} \right) S = 0$$

Dies entspricht der DGL für konfluente hypergeometrische Funktionen

$$x F'' + (\beta - x) F' - \alpha F = 0$$

wenn

$$x = \pm \tilde{\varrho} \quad , \quad \beta = 2l+2 \quad , \quad \alpha = l+1 \mp \frac{iZ}{k}$$

und somit

$$\begin{aligned} S &= F \left(l + 1 \mp \frac{iZ}{k} , \quad 2l + 2 ; \quad \mp \tilde{\varrho} \right) \\ \rightsquigarrow R(\varrho) &= \varrho^{l+1} e^{\pm i k \varrho} F \left(l + 1 \mp \frac{iZ}{k} , \quad 2l + 2 ; \quad \mp 2i k \varrho \right) \end{aligned}$$

Die Kontinuumslösungen beschreiben die Bewegung eines ungebundenen Elektrons im Coulombfeld. Es sind Streulösungen des Coulombpotentials. Aus der Asymptotik solcher Streulösungen lässt sich die Wahrscheinlichkeit berechnen, dass das Elektron unter einem bestimmten Winkel abgelenkt wurde.