Quantenmechanik

Michael Bestehorn

1. Version SS 1999, 2. Version, mit Abbildungen SS 2000

Literatur

Bei der folgenden Liste handelt es sich um eine subjektive Auswahl, da es QM-Bücher wie Sand am Meer gibt. Zum Teil haben die genannten Werke jedoch bei der Abfassung des Skriptes geholfen.

1. W.Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik, Band 5.1, 5.2*
   Ziemlich umfassend und sehr ausführlich, klare Darstellung. Nolting schweift oft etwas weit vom Thema ab.

2. F.Schwabl, *Quantenmechanik, Quantenmechanik für Fortgeschrittene*
   Der zweite Band behandelt ausführlich relativistische QM, aber auch weiterführende Themen, die in der Vorlesung nicht behandelt werden, wie z.B. 2. Quantisierung und Quantenelektrodynamik.

3. D.I.Blochinzew
   Alt, aber immer noch gut und lesenswert.

4. R. Feynmann, Feynmann Lectures III
   Genial, überhaupt dann, wenn man QM schon kennt

5. C. Cohen-Tannoudi, Quantenmechanik 1 und 2
   Umfassendes modern gschriebenes Werk, mit vielen Aufgaben und Standardrechungen. Sehr zu empfehlen.

6. S.Großmann *Funktionalanalysis*
   Leicht veralteter Stil, aber gut für den mathematischen Hintegrund. Man muss es ja nicht ganz lesen.

Die meisten Abbildungen dieser Version stammen von Frau Mihaela Enculescu. Ihr sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Inhaltsverzeichnis

Teil I

Grundzüge der Quantenmechanik

Kapitel 1

Das Versagen der klassischen Physik

– historische Entwicklung der Quantenmechanik

Die Disziplinen der klassische Physik sind die Mechanik, Elektrodynamik, Relativitätstheorie, Thermodynamik, Hydrodynamik, Kontinuumsmechanik

Eigenschaften der klassischen Physik:

1. Axiome sind im Makroskopischen (der realen Welt) direkt nachprüfbar

2. Weitgehend anschaulich, weil Begriffe aus der makroskopischen Welt verwendet werden, z.B. Teilcheneigenschaften wie Masse, Lage und Geschwindigkeit, aber auch Felder, Wellen, etc.

3. Deterministisch. Aus Zustand $\mathbf{A}(t_0)$ ergibt sich *eindeutig* $\mathbf{A}(t_1)$ mit $t_1 > t_0$. Beschreibung durch Bewegungsgleichungen, *gewöhnliche Differentialgleichungen*

4. Wahrscheinlichkeitsbegriff nur notwendig, wenn nicht alle Informationen vorhanden sind, bzw. nicht interessieren (Beispiel Gas mit 10^{23} Teilchen)

Eigenschaften der Quantenmechanik, Mikrophysik:

1. Axiome der Mikrophysik ergeben makroskopisches Verhalten. Nur dieses ist experimentell zugänglich und muß anschaulich sein

Mikroskopisch Theorie nicht durchgehend veranschaulichbar	widerspruchsfrei $\longleftarrow\!\!\longrightarrow$	**Makroskopisch** Gesamtheit der experimentellen Daten

2. Mikrophysik ist nicht durch klassische Mechanik beschreibbar, daher auch nicht unbedingt anschaulich. Daraus resultierte das Dilemma der Physik um 1900

3. Teilchen-Welle-Dualismus. Mikroskopische Objekte sind manchmal Teilchen und manchmal Wellen. Nicht anschaulich, aber es funktioniert im Sinne von 1.

   Beispiele: (1) Licht: Photonen, Lichtwellen
   (2) Materie: Teilchen, Materiewellen
   (3) aber auch Quasi-Teilchen wie Phononen, Gitterschwingungen

4. QM ist nicht mehr deterministisch im klassischen Sinn. D.h. aus Lage und Geschwindigeiten aller Teilchen zur Zeit t_0 folgen nicht eindeutig Lage und Geschwindigkeiten zur Zeit t_1.

5. Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\mathbf{r},t)$ als unterste Ebene der Beschreibung. Deterministisch, insofern daß aus $\rho(\mathbf{r},t_0)$ eindeutig $\rho(\mathbf{r},t_1)$ folgt. Beschreibung durch Schrödingergleichung, *partielle Differentialgleichung*

6. Es gilt immer die Heisenbergsche Unschärferelation zwischen kanonisch konjugierten Variablen, z.B. Ort-Impuls:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$$

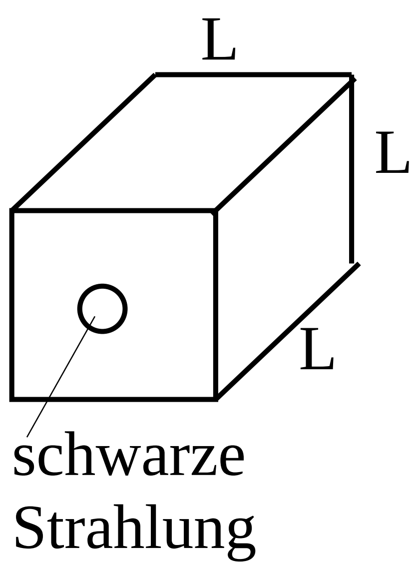
   Das bedeutet, daß im Gegensatz zur klassischen Mechanik nur ein Satz von Variablen zur eindeutigen Festlegung des Systems notwendig ist.

1.1 Der schwarze Strahler

1.1.1 Hohlraumstrahlung

–Kirchhoff 1859
Schwarzer Körper, Hohlraum mit Loch
Wände emittieren und absorbieren elektromagnetische Wärmestrahlung
Energiedichte U(T) ist temperaturabhängig:

$$U(T) = \int_0^\infty u(\omega,T)d\omega$$



$u(\omega,T)$ ist die *spektrale Energiedichte.*

Experimentell: Wien 1896

- $u(\omega,T) \propto \omega^3 \mathrm{e}^{-b\omega/T}, \quad \omega \to \infty$

- maximales $u_{max} = u(\omega_{max}, T)$, $\quad \omega_{max} \propto T$
  (Wiensches Verschiebungsgesetz)

Fragestellung: Wie läßt sich $u(\omega, T)$ aus klassischer Physik (Elektrodynamik, Thermodynamik) berechnen?

Antwort: richtig gar nicht.

1.1.2 Rayleigh-Jeans-Gesetz

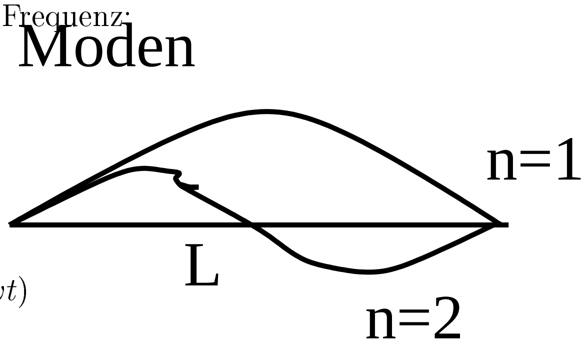
Versuch einer theoretische Herleitung von Rayleigh, 1900:

Idee: elektromagnetisches Feld im Innern lässt sich in eine abzählbar unenedliche Anzahl von Moden zerlegen, die alle den gleichen Energieanteil tragen.

Gleichverteilungssatz: Energie pro Freiheitsgrad (Mode) $\frac{1}{2}kT$

Feldenergie: Anzahl der Moden im Hohlraum x 2 x$\frac{1}{2}kT$

Ermittlung der Anzahl der Moden in Abhängigkeit der Frequenz:



Wellengleichung (aus Maxwell-Gleichungen)

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0$$

Lösung: $\mathbf{E}(x, y, z, t) = \mathbf{E_0} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \sin(\omega t)$

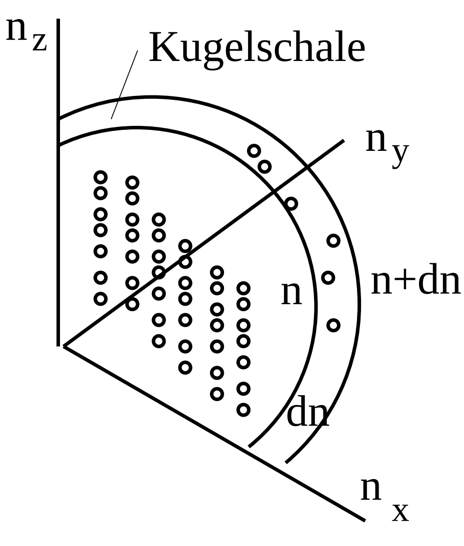
$k_x = n_x \pi / L, \qquad n = 1, 2, 3..., \text{etc.}$

damit:

$$\frac{\omega^2}{c^2} = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{\pi^2}{L^2} n^2, \qquad n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

also

$$n = \frac{L\omega}{\pi c}$$



Anzahl der Moden in Kugelschale

$dN = \frac{4\pi n^2}{8} dn \times 2 = \frac{\omega^2 L^3}{\pi^2 c^3} d\omega$

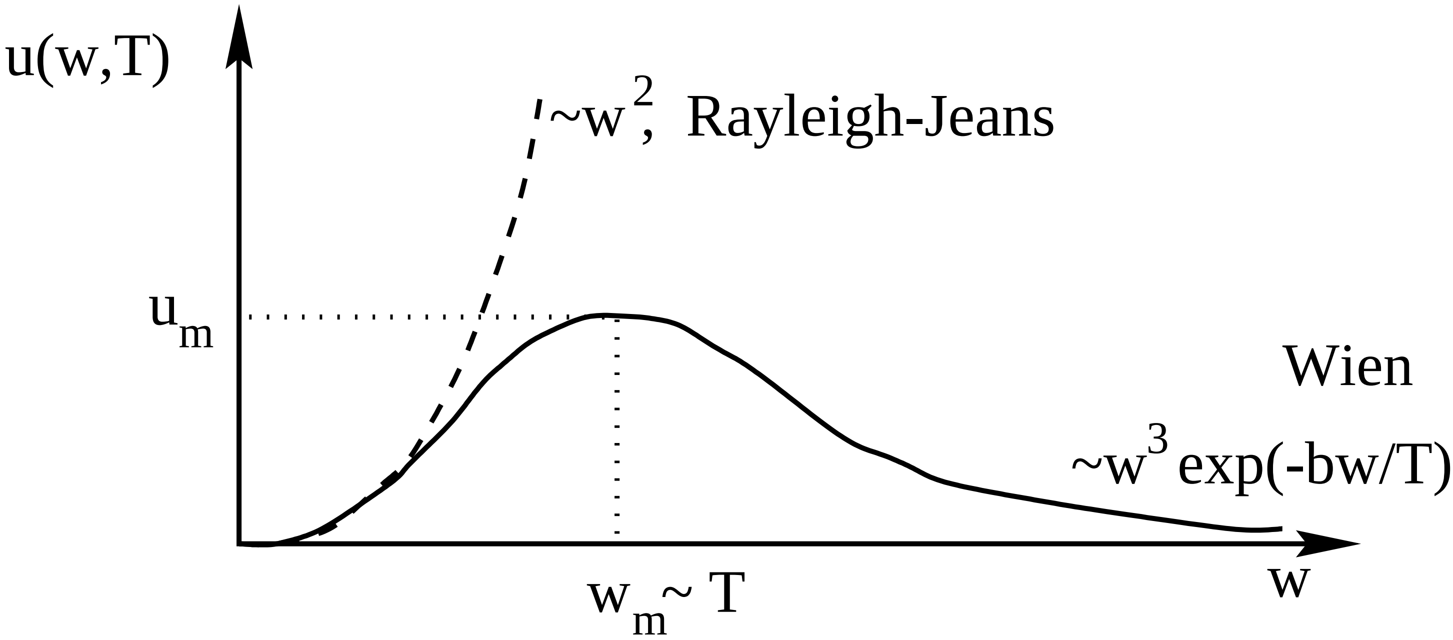
(Faktor 2 wegen **E** und **B** Feld)

und damit

$$u(\omega, T) d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT d\omega$$

– Rayleigh–Jeans Formel

Problem: $U(T) = \int_0^\infty u d\omega \longrightarrow \infty$, divergiert, (Ultraviolettkatastrophe)
dagegen aus Experiment $U(T) \propto T^4$ (Stefan Boltzmann)



gesucht: Formel für alle ω, inklusive Verschiebungsgesetz

1.1.3 Planckscher Strahlungsgesetz

Planckscher Geniestreich (1900): Wandatome sind harmonische Oszillatoren mit *quantisierten Energieniveaus*:

$$\epsilon_n = n\Delta$$

mit äquidistantem Abstand Δ.

Mittlere Energie:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_n \mathrm{e}^{-\epsilon_n/kT}\epsilon_n}{\sum_n \mathrm{e}^{-\epsilon_n/kT}} = \frac{\Delta}{\mathrm{e}^{\Delta/kT} - 1}$$

Wandoszillatoren in Resonanz mit el-magn. Wellen. Ersetze $kT \longrightarrow \bar{\epsilon}$:

$$u(\omega, T)d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\Delta}{\mathrm{e}^{\Delta/kT} - 1} d\omega$$

Um das Wiensche Gesetz zu erfüllen, muß $\Delta \propto \omega$ sein:

$$\Delta = \hbar\omega$$

wobei $\hbar$ Proportionalitätskonstante, Dimension einer Wirkung.

zusammen:

$$\boxed{u(\omega,T)d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3 (\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1)} d\omega} \qquad \textbf{Plancksches Gesetz}$$

Stefan-Boltzmann: $\int_0^\infty u d\omega = \frac{\pi^2 k^4}{15\hbar^3 c^3} T^4$

Grenzfälle:

$$\frac{\hbar\omega^3}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1} \approx \begin{cases} \omega^2 kT & \hbar\omega \ll kT \quad \text{Rayleigh-Jeans} \\ \hbar\omega^3 \mathrm{e}^{-\hbar\omega/kT} & \hbar\omega \gg kT \quad \text{Wien} \end{cases}$$

Problem: Das Ergebnis ist zwar richtig, aber die Rechnung von Planck basierte auf zwei falschen Annahmen:

- $\epsilon_n = n\hbar\omega$, d.h. Vernachlässigung der Nullpunktsenergie, eigentlich $\epsilon_n = (n+1/2)\hbar\omega$
- Annahme der Boltzmann-Statistik für Oszillatoren (eigentlich Bose-Einstein)

Die richtige Erklärung kam dann ca 16 Jahre später durch Einstein.

1.1.4 Einsteins Herleitung (1916)

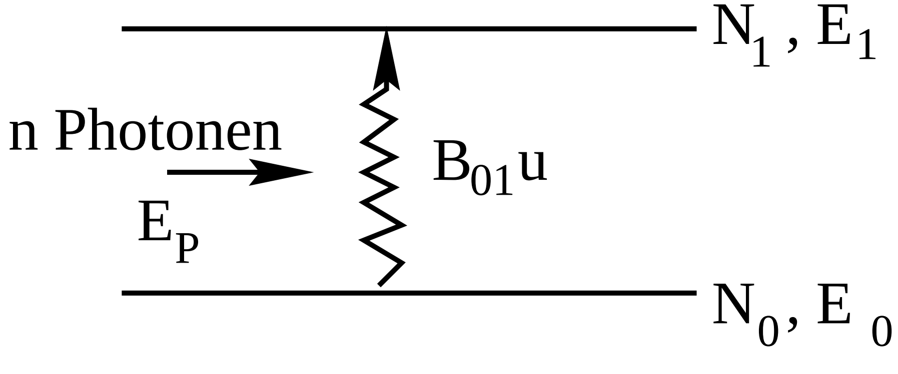
betrachte 2-Niveau-Systeme (Atome). Die gesuchte Energiedichte des Strahlungsfeldes ist

$$u(\omega,T) = n\hbar\omega$$

wobei n die Anzahl der Photonen mit der Energie $E_p = \hbar\omega$ ist. Für Übergänge gilt Energieerhaltung, also

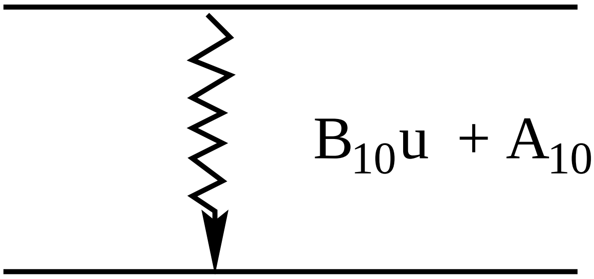
$$E_1 - E_0 = E_p = \hbar\omega$$

1.) Absorption



der Einsteinkoeffizient B_{01} folgt aus der quantenm. Rechnung. $B_{01}u(\omega, T)$ ist die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit.

2.) Emission



die Einsteinkoeffizienten B_{10} und A_{10} beschreiben induzierte, bzw. spontane Emission.

3.) Übergangsraten

die Übergangsraten beschreiben die Anzahl der Übergänge pro Zeit und sind proportional zu den jeweiligen Besetzungszahlen:

$$\begin{array}{llcl} \text{Absorption} & W_{01} & = & B_{01}u(\omega, T)N_0 \\ \text{Emission} & W_{10} & = & (B_{10}u(\omega, T) + A_{10})N_1 \end{array}$$

Im Gleichgewicht müssen die Raten gleich sein:

$$W_{01} = W_{10}$$

Für die Besetzung der Niveaus nimmt man eine Boltzmann-Verteilung an:

$$N_i \propto \mathrm{e}^{-E_i/kT}, \qquad \frac{N_1}{N_0} = \mathrm{e}^{-\hbar\omega/kT}$$

und damit

$$u(\omega, T) = \frac{A_{10}}{B_{01}\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT} - B_{10}}$$

die quantenm. Rechnung ergibt A_{10} und $B_{01} = B_{10}$, also

$$u(\omega, T) = \frac{A_{10}}{B_{10}} \frac{1}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

Der Vergleich mit der Plankschen Formel ergibt

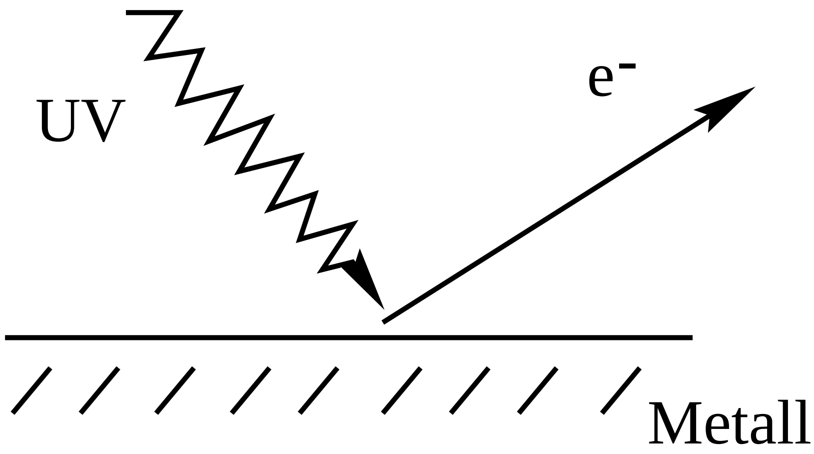
$$\frac{A_{10}}{B_{10}} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}$$

1.2 Lichtquanten

bis 1900: Licht besteht aus elektromagnetischen Wellen.

1.2.1 Der Photoeffekt

– (H. Hertz 1887)



- Ablösung des Elektrons erst wenn $\omega > \omega_g$, wobei ω_g materialabhängig
- kin. Energie des Elektrons $E_{kin} \propto \omega$, unabh. von Intensität
- Anzahl der Elektronen/Zeit $\propto$ Intensität

Klassisch würde man folgendes erwarten:

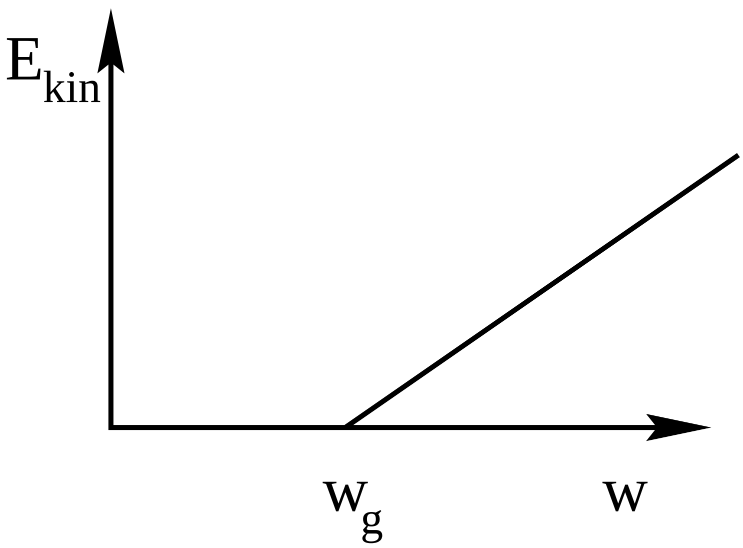
$E_{kin} \propto$ Intensität
$I > I_g$, materialabh.

Erklärung Einstein 1905, Lichtquantenhypothese:

Strahlung = Ansammlung von Lichtquanten (Teilchen) mit $E = h\nu = \hbar\omega$

$E_{kin} = \hbar\omega - W_A, \quad W_A =$ Austrittsarbeit, $\omega_g = W_A/\hbar$

exp:

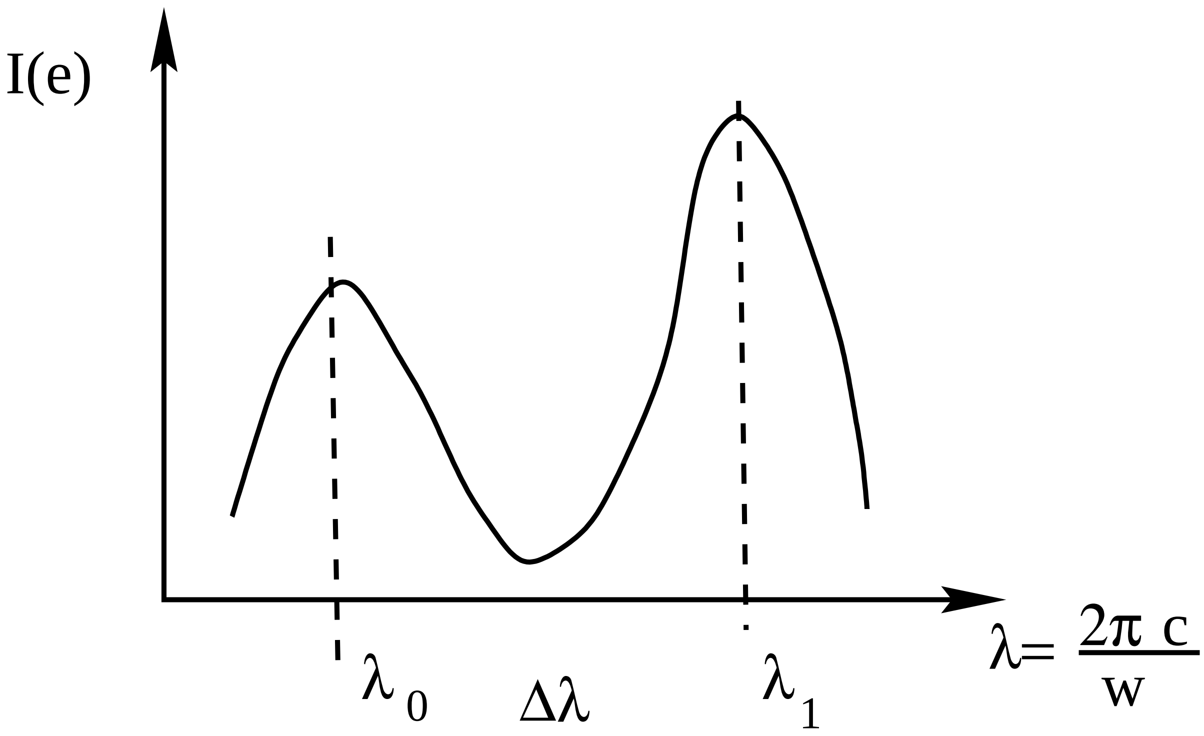


1.2.2 Der Compton-Effekt (1922)

– Streuung von Röntgenstrahlen mit Frequenz ω_0 an Elektronen

klassische Interpretation: Elektron schwingt durch Welle, Abstrahlung mit $\omega_1 = \omega_0$.

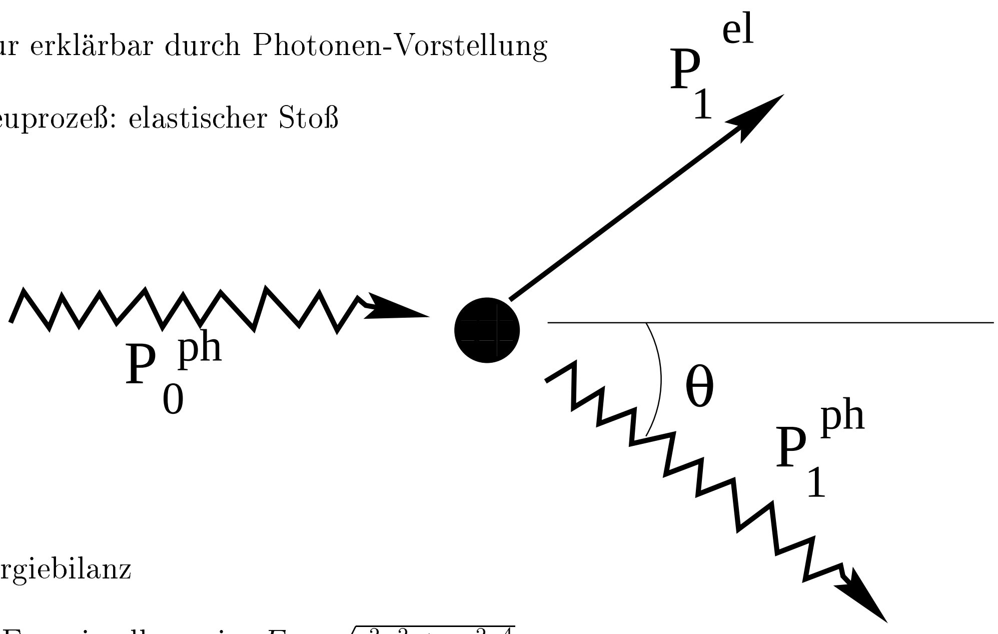
experimentell:



$\Delta\lambda = \lambda_c(1 - \cos\theta)$, θ = Streuwinkel
λ_c = Compton-Wellenlänge (konstant)

– nur erklärbar durch Photonen-Vorstellung

Streuprozeß: elastischer Stoß



Energiebilanz

rel. Energie allgemein: $E = \sqrt{c^2p^2 + m^2c^4}$

des Photons (m=0): $E^{ph} = cp = \begin{cases} \hbar\omega_0 & \text{vorher} \\ \hbar\omega_1 & \text{nachher} \end{cases}$

des Elektrons: $E^{el} = \begin{cases} m_0 c^2 & \text{vorher} \\ \sqrt{c^2 (P_1^{el})^2 + m_0^2 c^4} & \text{nachher} \end{cases}$, $\qquad m_0 =$ Ruhemasse El.

rel. Impuls:

des Photons: $P^{ph} = \begin{cases} P_0^{ph} = \frac{\hbar\omega_0}{c} & \text{vorher} \\ P_1^{ph} = \frac{\hbar\omega_1}{c} & \text{nachher} \end{cases}$

des Elektrons: $P^{el} = \begin{cases} 0 & \text{vorher} \\ P_1^{el} = \frac{m_0 v}{\sqrt{1-(v/c)^2}} & \text{nachher} \end{cases}$

$(P_1^{el})^2 = \frac{\hbar^2}{c^2}(\omega_0^2 + \omega_1^2 - 2\omega_0\omega_1 \cos\theta)$

$m_0 c^2 + \hbar\omega_0 = \sqrt{c^2 (P_1^{el})^2 + m_0^2 c^4} + \hbar\omega_1$

daraus

$$\omega_1\omega_0(1 - \cos\theta) = \frac{mc^2}{\hbar}(\omega_0 - \omega_1)$$

mit

$$\frac{\omega_0 - \omega_1}{\omega_0\omega_1} = \frac{1}{2\pi c}(\lambda_1 - \lambda_0) = \frac{\Delta\lambda}{2\pi c}$$

folgt:

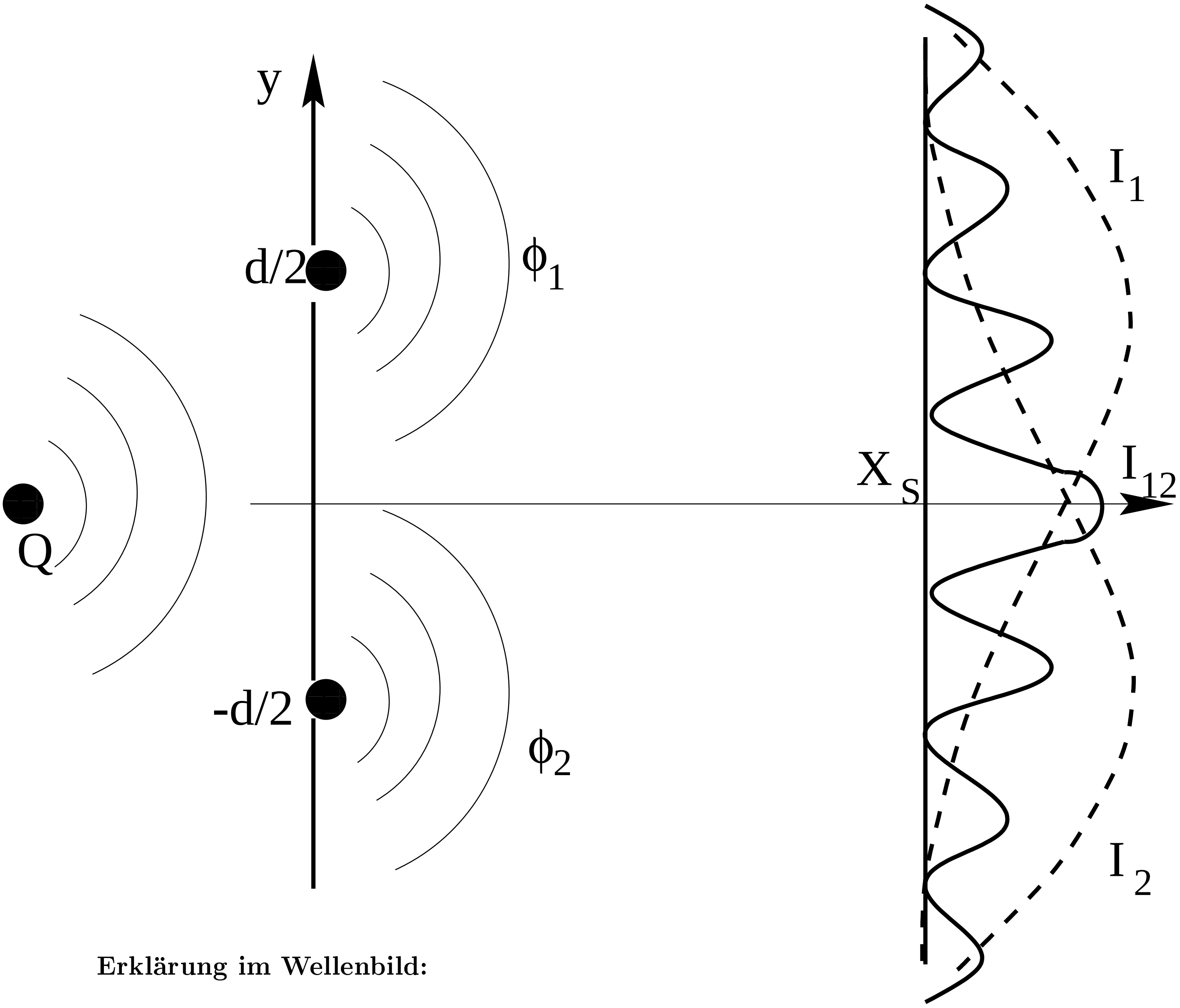
$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0 c}(1 - \cos\theta)$$

Compton-Wellenlänge $\lambda_c = \frac{h}{m_0 c} \approx 0.024 \mathring{A}$

1.3 Teilchen und Interferenz

Doppelspalt

Loch 2 zu $\to I_1$
Loch 1 zu $\to I_2$
beide auf: $I_{12} \neq I_1 + I_2$



Erklärung im Wellenbild:

Felder

$$\varphi_i(\mathbf{r}) \propto \frac{\mathrm{e}^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}$$

Intensität

$$I_i(\mathbf{r}_s) \propto |\varphi_i(\mathbf{r}_s|^2 \propto \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|^2}$$

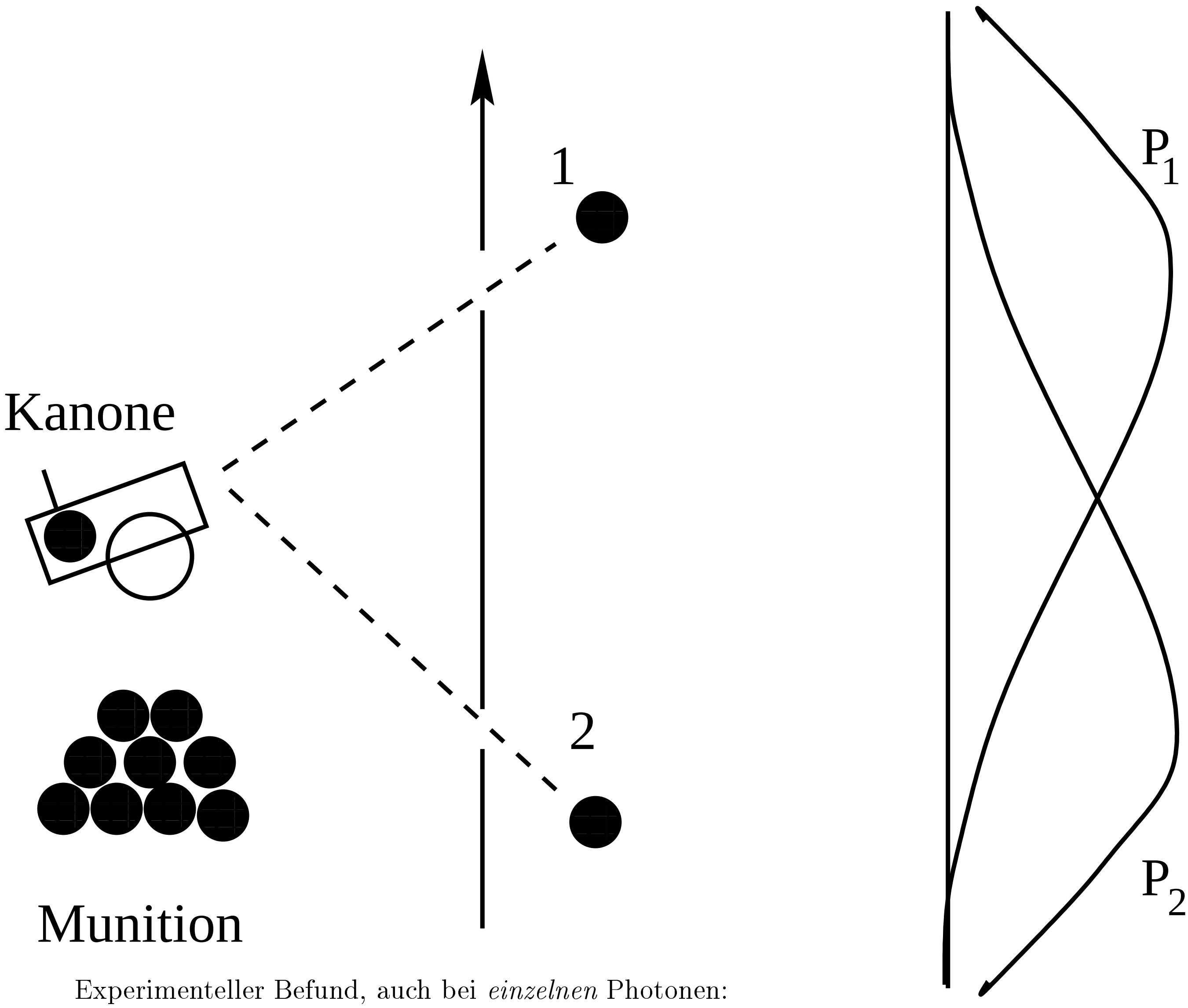
$$I_{12} \propto |\varphi_1 + \varphi_2|^2_{x=x_s} \overset{x_s \gg d}{\propto} I_1 + I_2 + \underbrace{2\sqrt{I_1 I_2}\cos k'y}_{\text{Interferenzterm}}$$

mit $k' = kd/x_s$

Erklärung im Teilchenbild (einzelne Photonen nacheinander):

Teilchen:
Kugeln

Loch 2 zu $\rightarrow P_1$
Loch 1 zu $\rightarrow P_2$
beide auf: $P_{12} = P_1 + P_2$



Experimenteller Befund, auch bei *einzelnen* Photonen:
wenn beide Löcher offen sind, gibt es Interferenz. Dagagen verschwindet die Interferenz, wenn die Bahn *bekannt* ist. Also:

- Interferenz ist Eigenschaft *eines* Photons
- Keine Trajektorie (Bahnkurve) möglich

- Interpretation: $|\text{Amplitude}|^2 \propto$Wahrscheinlichkeit

Erster Versuch einer Algebraisierung (Diracsche Schreibweise):

$$| < r_1 | r_2 > |^2 = \text{Wahrscheinlichkeit für Weg von } r_2 \text{ nach } r_1$$

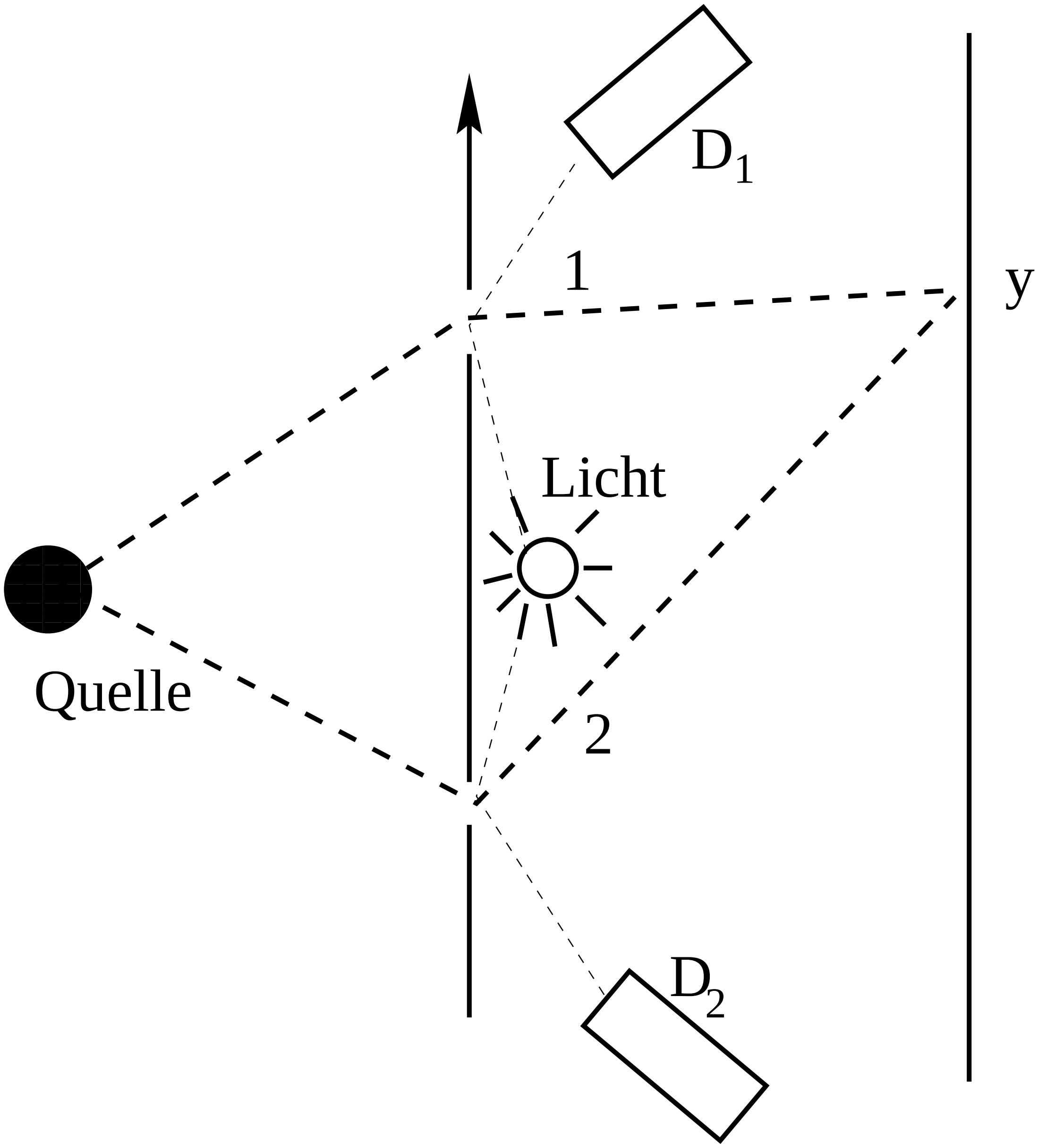
Zwei wichtige Regeln:

1. Die Wahrscheinlichkeit für ein Resultat ist das Betragsquadrat der Summe der Wahrscheinlichkeitsamplituden für die einzelnen Wege, die zu dem Resultat führen (parallel).

2. Die Wahrscheinlichkeitsamplitude für einen Weg ist das Produkt der Wahrscheinlichkeitsamplituden für die einzelnen Schritte, aus denen der Weg besteht (sequentiell).

Doppelspalt mit Elektronen

Weg 1
$\underbrace{| < y|1 >< 1|Q > |^2}_{\varphi_1} \propto P_1$
Weg 2
$\underbrace{| < y|2 >< 2|Q > |^2}_{\varphi_2} \propto P_2$
beide Löcher offen:
$P_{12} \propto |\varphi_1 + \varphi_2|^2$



jetzt: Messung der Bahn, z.B. durch zwei Detektoren D_1 und D_2.

Amplitude für Weg 1 + Photon in D_1: $< y|1 > a < 1|Q >= a\varphi_1$

aber auch ein gewisser (kleiner) Anteil durch Streuung (große Lichtwellenlänge), d.h.

Amplitude für Weg 2 + Photon in D_1: $< y|2 > b < 2|Q >= b\varphi_2$

Je besser der Weg bekannt ist, desto größer wird a/b.

Damit ist die gesamte Wahrscheinlichkeit ein Elektron in $|y >$ und gleichzeitig ein Photon in D_1 zu finden, die Summe aus beiden Prozessen:

$$P \propto |a\varphi_1 + b\varphi_2|^2$$

Die Grenzfälle

Bahn bekannt (kurze Wellenlänge)	$a \gg b$	$\longrightarrow$	$P = P_1$
Bahn unbekannt (große Wellenlänge)	$a \approx b$	$\longrightarrow$	$P = P_{12}$

sind enthalten. Daraus kann man hier schon den wichtigen Schluß ziehen:

$$\boxed{\text{Jede Messung ändert die Wellenfunktion}}$$

genauso wie oben läßt sich "berechnen":

$$\begin{aligned} &\text{Weg 1 + Photon in } D_2 = b\varphi_1 \\ &\text{Weg 2 + Photon in } D_2 = a\varphi_2 \end{aligned}$$

Daraus Wahrscheinlichkeit dafür, daß Elektron in $|y >$, auf welchem Weg auch immer:

$$P \propto |a\varphi_1 + b\varphi_2|^2 + |a\varphi_2 + b\varphi_1|^2$$

Die beiden Grenzfälle ergeben jetzt:

Bahn bekannt (kurze Wellenlänge)	$a \gg b$	$\longrightarrow$	$P = P_1 + P_2$
Bahn unbekannt (große Wellenlänge)	$a \approx b$	$\longrightarrow$	$P = P_{12}$

Daraus läßt sich eine weitere Regel ableiten:

- bei ununterscheidbaren Prozessen werden *Amplituden* addiert (Wellencharakter)

- bei verschiedenen Prozessen werden *Amplitudenquadrate* addiert (Teilchencharakter)

1.4 Die Quantisierung atomarer Energiezustände, die "alte" QM

Der Erkenntnisstand um 1900: Rutherfordsches Atommodell, Kern mit Kernladungszahl z, z Elektronen umkreisen den Kern wie klassische Teilchen, Zusammenhalt durch Coulomb-Kraft (analog Planetensystem). Verschiedene Elemente werden nur durch verschiedenes z charakterisiert.

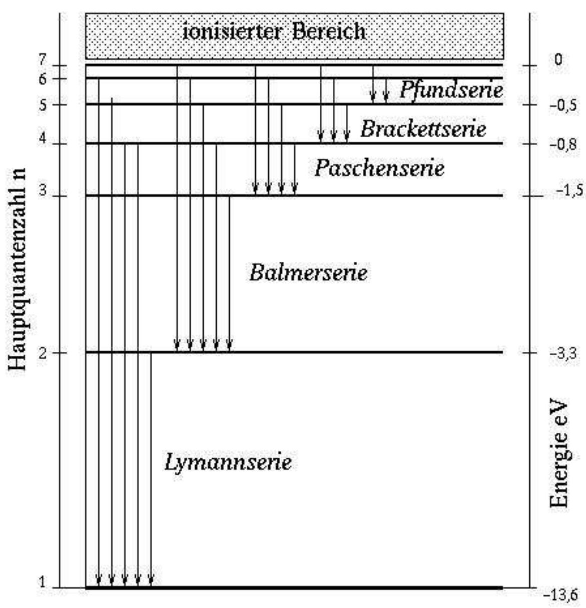
1.4.1 Die Bohrschen Postulate

Drei klassisch unlösbare Probleme:

1. Bahnformen sind beliebige Ellipsen, nur abhängig von gewissen Anfangsbedingungen, daraus sollte unterschiedliches chemisches Verhalten bei gleichem z resultieren.
2. Aus der Elektrodynamik ist bekannt, daß beschleunigte Ladungen strahlen. Also müßten alle Elektronenbahnen instabil sein, Zerfallszeit $\approx 10^{-10}s$
3. Eine kontinuierliche Abstrahlung von Energie ist möglich und kann nicht das experimentell beobachtete Linienspektrum erklären.

experimentell: Rydberg-Serien:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \qquad m \geq n + 1$$



$$\hbar\omega_{mn} = E_n - E_m, \qquad E_n = -\frac{R_H \hbar c}{n^2}$$

Es sieht so aus, als ob nur diskrete Energieniveaus im Atom existieren.

“Erklärung” mit Gewalt, durch Niels Bohr, führt zur “alten” Quantenmechanik. Man erhält sie durch konsequentes Anwenden der klassischen Mechanik unter Hinzunahme der sogenannten Bohrschen Postulate:

Die Bohrschen Postulate (1913)

I Es existieren bestimmte Bahnen zu festen Energien E_n. Auf diesen Bahnen bewegen sich die Elektronen ohne Abstrahlung. Die Bahnen sind deshalb stationär.

II Übergänge zwischen stationären Bahnen führen zur Abstrahlung mit der Frequenz

$$\omega_{mn} = E_n - E_m$$

1.4.2 Die Bohrsche Quantenhypothese

Mathematische Fragestellung der alten QM: Wie findet man Energieniveaus?

Antwort: Bohrsche Quantenhypothese

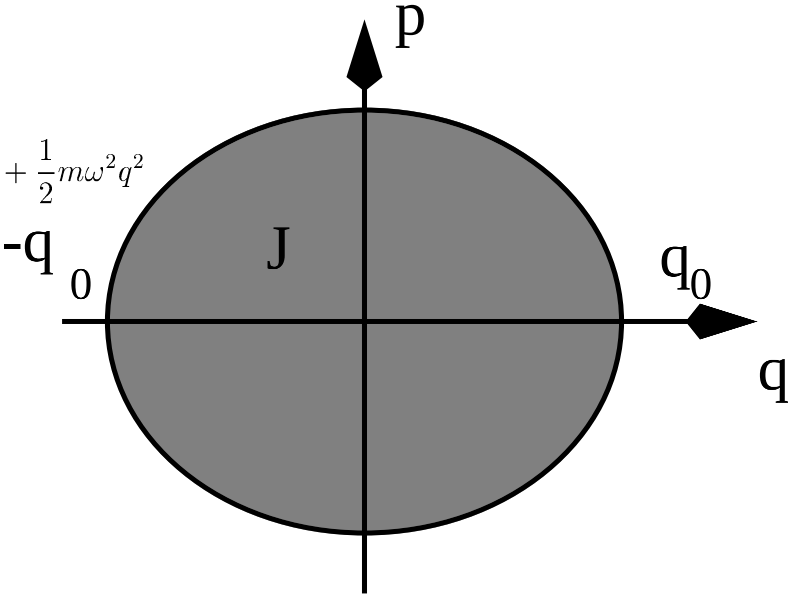
Bei periodischer Bewegung kann das Phasenintegral J nur bestimmte, diskrete (gequantelte) Werte annehmen:

$$J = \frac{1}{2\pi}\oint p\,dq = n\hbar, \qquad n = 1, 2, 3...$$

1. Besipiel: Der harmonische Oszillator

Hamiltonfunktion: $H(p, q)$

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



(setze $m = 1$) daraus

$p(q) = \pm\sqrt{2E - \omega^2 q^2}$

und $\oint p\,dq = \frac{2\pi}{\omega}E$

aus der Quantenhypothese folgt schließlich:

$E_n = \hbar\omega n$

D.h., es existieren diskrete Bahnen im Phasenraum, diese gehören zu diskreten Energieniveaus. Damit läßt sich der schwarze Strahler "erklären", d.h. auf die Bohrsche Quantenhypothese zurückführen.

2. Beispiel: Das Wasserstoffatom (analog zum Kepler-Problem der klassischen Mechanik)

– Beschreibung durch Kugelkoordinaten r, φ, θ
– kanonisch konjugierte Impulse: $P_r = m\dot{r},\ P_\varphi = mr^2\dot{\varphi},\ P_\theta = mr^2\dot{\theta}$

Hamiltonfunktion:

$$H(r, \theta, P_r, P_\theta, P_\varphi) = \frac{1}{2m}\left(P_r^2 + \frac{1}{r^2}P_\theta^2 + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}P_\varphi^2\right) - \frac{\alpha}{r} = E$$

wobei $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}$.

φ ist zyklisch, also $\dot{P}_\varphi = -\frac{\partial H}{\partial \varphi} = 0$,

daraus folgt ein 1. Integral: $P_\varphi = \text{const} = a_\varphi$ (Drehimpulskomp L_z), d.h. Bewegung findet in einer Ebene senkrecht zu L_z statt.

Hamilton-Jacobi-Formalismus: Suche kanonische Transformation so, daß alle neuen Lagekoordinaten q_1', q_2', q_3' zyklisch sind.

Sei $S(q_i, P_i')$ die Erzeugende, dann gilt

$$P_i = \partial S/\partial q_i, \qquad q_i' = \partial S/\partial P_i',$$

Einsetzen in H ergibt die zeitunabh. Hamilton-Jacobi-Gleichung:

$$\frac{1}{2m}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)^2 + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2}_{a_\varphi}\right] - \frac{\alpha}{r} = E$$

Ein Separationsansatz funktioniert manchmal ....:

$$S(r, \theta, \varphi, P_i') = S_r(r, P_i') + S_\theta(\theta, P_i') + S_\varphi(\varphi, P_i')$$

und damit
$$\underbrace{\frac{r^2}{2m}\left(\frac{\partial S_r}{\partial r}\right)^2 - \alpha r - Er^2}_{f(r)\equiv a_\theta^2} = \underbrace{-\frac{1}{2m}\left[\left(\frac{\partial S_\theta}{\partial \theta}\right)^2 + \frac{a_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right]}_{g(\theta)\equiv a_\theta^2}$$

$a_\theta^2 =$ Drehimpulsquadrat

Die einzelnen S folgen aus Integration der Ausdrücke, die Impulse direkt:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial S_r}{\partial r} &= \sqrt{2m(E+\alpha/r) - a_\theta^2/r^2} = P_r \\
\frac{\partial S_\theta}{\partial \theta} &= \sqrt{a_\theta^2 - a_\varphi^2/\sin^2\theta} = P_\theta \\
\frac{\partial S_\varphi}{\partial \varphi} &= a_\varphi = P_\varphi
\end{aligned}$$

Nachdem man die Impulse bestimmt hat, lassen sich die drei Phasenintegrale berechnen:

$$\begin{aligned}
J_r &= \frac{1}{2\pi}\oint P_r\, dr = a_\theta + \frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{2m}{-E}} \\
J_\theta &= \frac{1}{2\pi}\oint P_\theta\, d\theta = a_\theta - a_\varphi \\
J_\varphi &= \frac{1}{2\pi}\oint P_\varphi\, d\varphi = a_\varphi
\end{aligned}$$

auflösen nach der Energie:

$$E = -\frac{\hbar^2 E_R}{(J_r + J_\theta + J_\varphi)^2}$$

mit der Abkürzung (Rydberg-Energie)

$$E_R = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \approx 13.6eV$$

Quantenhypothese: für die drei Phasenintegrale gilt unabhängig:

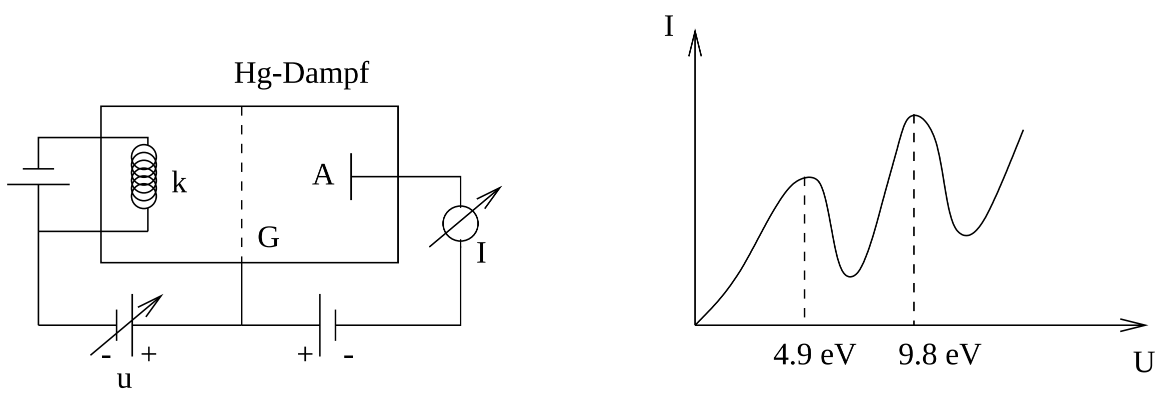
$$J_r = n_r\hbar, \qquad J_\theta = n_\theta\hbar, \qquad J_\varphi = n_\varphi\hbar$$

und endlich

$$E_n = -\frac{E_R}{n^2}, \qquad n = n_r + n_\theta + n_\varphi$$

mit n als *Hauptquantenzahl.* Als Grundzustandsenergie ergibt sich dann $E_1 = -E_R$, was mit den experimentellen Daten übereinstimmt.

– Bestätigung durch Frank-Hertz-Versuch (1914)



1.4.3 Das Bohrsche Korrespondenzprinzip

Die Ergebnisse der Quantentheorie gehen für große Quantenzahlen in die der klass. Theorie über.
Beispiel Wasserstoffatom: Aus der klass. Mechanik (Kepler-Problem) kennt man die Umlauffrequenz ω_{kl} des Elektrons:

$$\omega_{kl} = \frac{8\pi\varepsilon_0}{e^2}\sqrt{\frac{2}{m}}(-E)^{3/2}$$

Laut Bohr muß gelten:

$$\omega_B = \omega_{n,n+1} = \frac{1}{\hbar}(E_{n+1} - E_n) \overset{n\gg 1}{\approx} \frac{1}{\hbar}\frac{dE_n}{dn} = \frac{2}{\hbar}\frac{1}{\sqrt{E_R}}(-E_n)^{3/2}$$

Einsetzen ergibt $\omega_B = \omega_{kl}$.

1.4.4 Zusammenfassung

- Diskretisierung durch Wirkungsquantum. Wirkung J muß Vielfaches von $\hbar$ sein.
- Neue (nicht-klassische) Phänomene, wenn J in die Nähe von $\hbar$ kommt. Für $J \gg \hbar$ erhält man die Ergebnisse der klass. Mechanik

1.4.5 Kritikpunkte an alter QM

- ad-hoc Ansätze im Rahmen klass. Vorstellungen, nur durch das richtige Ergebnis begründbar.
- Nur deterministische Dynamik möglich. Spontane Emission?
- Nur anwendbar auf periodische Bewegungen
- Versagt schon bei etwas komplizierteren Problemen (He, H_2^+,...)

Deshalb: Auf zu neuen Ufern!

Kapitel 2

Wellenfunktionen

Bohr: klassische Beschreibung durch Teilchen $(q(t), p(t))$ + Quantisierungsvorschriften

Quantenmechanik: Beschreibung durch Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{q}, t)$

Teilchen (klassisch) $\longrightarrow$ gewöhnliche DGL für $q(t), p(t)$

Wellenfunktion $\longrightarrow$ partielle DGL $\longrightarrow$ Randbedingungen $\longrightarrow$ Quantisierungsvorschrift

2.1 Mathematische Hilfsmittel

2.1.1 Fourier-Reihen

Sei $\Phi(x)$ im Intervall $-\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2}$ mit Dirichlet-Bedingungen (stückweise stetig, an Unstetigkeitstellen Mittelwert)

Satz: Die Funktionen

$$\frac{1}{\sqrt{L}} \mathrm{e}^{ik_n x}, \qquad k_n = \frac{2\pi}{L} n, \quad n = 0, 1, 2.. \tag{2.1}$$

bilden ein VONS (vollständiges, orthonormiertes Funktionensystem) zur Klasse der stückweise stetigen Funktionen $\Phi(x)$ mit Periode L.

Entwicklungssatz:

$$\Phi(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \mathrm{e}^{ik_n x} \tag{2.2}$$

wobei die Koeffizienten c_n gegeben sind durch die

Umkehrrelation:

$$c_n = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dx' \, \Phi(x') \mathrm{e}^{-ik_n x'} \tag{2.3}$$

Vollständigkeitssrelation:

Einsetzen von (2.3) in (2.2) ergibt:

$$\Phi(x) = \int_{-L/2}^{L/2} dx' \, \Phi(x')\delta(x-x')$$

mit der Abkürzung

$$\delta(x-x') = \frac{1}{L}\sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{ik_n(x-x')} \tag{2.4}$$

Der Ausdruck (2.4) ist gerade eine Definition der Diracschen Delta-Funktion (siehe weiter unten). Er drückt auch die Vollständigkeit des Systems (2.1) aus und wird daher als *Vollständigkeitsrelation* bezeichnet.

Orthonormierungsbedingung:

Andererseits erhalten wir durch einsetzen von (2.2) in (2.3)

$$c_n = \sum_{n'=-\infty}^{\infty} \delta_{nn'} c_{n'}$$

mit der Abkürzung

$$\delta_{nn'} = \frac{1}{L}\int_{n=-L/2}^{L/2} \mathrm{e}^{ix(k_{n'}-k_n)} dx \tag{2.5}$$

Der Ausdruck (2.5) stellt das Kronecker-Symbol dar und wird als Orthonormierungsbedingung des Systems (2.1) bezeichnet.

Parsevalsche Gleichung:

Seien die Entwicklungskoeffizienten von $\Phi(x)$ gegeben als c_n, die von $\Psi(x)$ als b_n, dann gilt die Parsevalsche Gleichung

$$\int_{n=-L/2}^{L/2} dx \, \Phi^*(x)\Psi(x) = L \sum_{n=-\infty}^{\infty} b_n^* c_n$$

2.1.2 Fourier-Integral

Anschaulich: Grenzübergang $L \to \infty$, damit wird k_n kontinuierlich, $k_n \to k$, und die Fourierkoeffizienten gehen in die Fouriertransformierte über. Im weiteren sollen die Funktionen $\Phi(x)$ L_2-normierbar (quadratintegrabel) sein, d.h. es gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \, |\Phi(x)|^2 < \infty$$

wegen $c_n \propto 1/L$ verwenden wir als Fouriertransformierte

$$a(k) = a(k_n) = \frac{L}{\sqrt{2\pi}} c_n$$

Ausgehend von (2.2) formulieren wir den Entwicklungssatz für kontinuierliches k:

$$\Phi(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \mathrm{e}^{ik_n x} = \frac{\sqrt{2\pi}}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} a(k_n) \mathrm{e}^{ik_n x} \Delta n$$

mit $\Delta_n = 1 = \frac{L}{2\pi}\Delta k$. Damit

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} a(k_n) \mathrm{e}^{ik_n x} \Delta k$$

ergibt nach dem Grenzübergang $\Delta k \to 0$ den

Entwicklungssatz:

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk\, a(k) \mathrm{e}^{ikx} \tag{2.6}$$

Aus (2.3) folgt sofort die

Umkehrrelation:

$$a(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx'\, \Phi(x') \mathrm{e}^{-ikx'} \tag{2.7}$$

Einsetzen von (2.7) in (2.6) ergibt wieder

$$\Phi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx'\, \Phi(x') \delta(x - x')$$

mit der

Vollständigkeitsrelation:

$$\delta(x - x') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk\, \mathrm{e}^{ik(x-x')}$$

Einsetzen von (2.6) in (2.7) liefert

$$a(k) = \int_{-\infty}^{\infty} dk'\, a(k') \delta(k - k')$$

mit der

Orthonormierungsbedingung:

$$\delta(k - k') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx\, \mathrm{e}^{ix(k-k')}$$

Aus der Parsevalschen Gleichung wird

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, \Phi^*(x)\Psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dk\, a^*(k)b(k)$$

Der Spezialfall

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, |\Phi(x)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dk\, |a(k)|^2$$

bedeutet die Erhaltung der Normierung unter Fouriertransformationen.

2.1.3 Die Diracsche Delta-Funktion

$\delta(x)$ ist eine uneigentliche Funktion, die nur unter dem Integral definiert ist:

$$\delta(x) = 0 \quad \text{wenn} \quad x \neq 0, \quad \text{und} \quad \int_a^b dx\, \delta(x) = 1 \quad , a < 0,\ b > 0$$

und außerdem

$$\int_a^b dx\, \delta(x-c)f(x) = f(c) \quad , a < c < b$$

Die δ-Funktion als Grenzwert stetig differenzierbarer Funktionen:

Vorbemerkung: es gilt immer

$$\lim_{\epsilon \to 0} \int_{-\infty}^{\infty} dx\, \delta_\epsilon(x-a)f(x) = f(a)$$

wobei erst das Integral, dann der Limes ausgewertet werden muß.

1. $\delta_\epsilon(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-1/\epsilon}^{1/\epsilon} \mathrm{e}^{ikx} dk = \frac{1}{\pi} \frac{\sin\left(\frac{x}{\epsilon}\right)}{x}$
2. $\delta_\epsilon(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\epsilon}{x^2+\epsilon^2}$, Lorentz-Kurve
3. $\delta_\epsilon(x) = \frac{1}{\epsilon} \mathrm{e}^{-\frac{\pi x^2}{\epsilon^2}}$, Gauß-Kurve
4. $\delta_\epsilon(x) = \frac{1}{\pi\epsilon} \left(\frac{\sin(x/\epsilon)}{x/\epsilon}\right)^2$

Einige wichtige Eigenschaften der δ-Funktion:

$$\begin{aligned}
\delta(x) &= \delta(-x) \\
\delta(x) &= \frac{d}{dx}\Theta(x), \qquad \Theta(x) = \text{Stufenfunktion} \\
x\delta(x) &= 0 \\
\delta(ax) &= \frac{1}{|a|}\delta(x) \\
\delta(f(x)) &= \sum_i \frac{1}{\left|\frac{df}{dx}\right|_{x_i}}\delta(x-x_i), \qquad f(x_i)=0 \\
2|x|\delta(x^2) &= \delta(x) \\
-x\frac{d\delta(x)}{dx} &= \delta(x) \\
\delta^3(\mathbf{r}) &= \delta(x)\delta(y)\delta(z)
\end{aligned}$$

2.2 Materiewellen

Der Welle/Teilchen-Dualismus wurde zuerst für Photonen vorgeschlagen. Welleneigenschaften sind ω und $\mathbf{k}$, Teilcheneigenschaften E und $\mathbf{p}$. Einstein fand die Relationen

$$\begin{aligned}
E &= \hbar\omega \\
\mathbf{p} &= \hbar\mathbf{k}
\end{aligned} \tag{2.8}$$

aus dem Photoeffekt 1905. Wegen $E = |p|c$ ergibt sich die Dispersionsrelation

$$\omega(k) = |k|c$$

in Übereinstimmung mit den Wellengleichungen der Elektrodynamik (aus Maxwell-Gl.).

de Broglie (1924): Die Relationen (2.8) gelten auch für Materieteilchen mit Ruhemasse! Die Dispersionsrelation (nicht-relativistisch) lautet jetzt

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

Wie sieht die Wellengleichung dazu aus?

Durch die de Broglieschen Beziehungen (2.8) läßt sich die Bohrsche Quantenhypothese motivieren. Betrachte Elektron auf Kreisbahn mit Radius R:

$$J_\varphi = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi\, p_\varphi = Rp = n\hbar$$

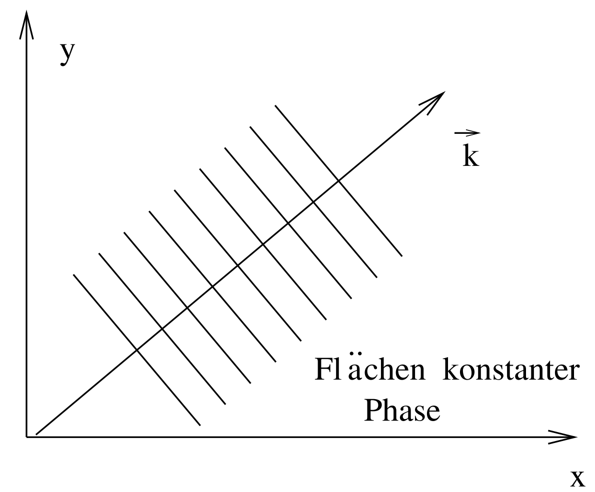
de Broglie: $p = \hbar k = 2\pi\hbar/\lambda$ ergibt

$$2\pi R = n\lambda$$

also nur stehende Wellen auf Umfang. Alle anderen Wellenlängen löschen sich durch Interferenz aus und kommen somit nicht vor.

Ananlog zur E-Dynamik können wir jetzt eine Wellenfunktion für Materieteilchen definieren (ebene Wellen):

$$\Psi_{EW}(\mathbf{r}, t) = A(k) \mathrm{e}^{i(\mathbf{kr} - \omega(k)t)}, \qquad \omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m} \tag{2.9}$$



2.3 Interpretation der Wellenfunktion

Teilchen = Welle ?

Gibt wenig Sinn, da ein Teilchen irgendwie lokalisiert sein sollte. Man weiß aber aus Interferenzexperimenten das gilt

$$I \propto P \propto |\Psi|^2$$

Das legt nahe, die positiv definite Größe

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r} = \rho(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r}$$

als Wahrscheinlichkeit aufzufassen, ein Teilchen zur Zeit t bei $\mathbf{r}$ im Volumenelement $d^3\mathbf{r}$ zu finden.

Normierung (Wahrsch., das Teilchen irgendwo in V zu finden =1):

$$\int_V d^3\mathbf{r}|\Psi(\mathbf{r},t)|^2 = 1$$

d.h. für Teilchen, die durch ebene Wellen (2.9) beschrieben werden, gilt

$$\rho_{EW} = \frac{1}{V}$$

d.h. es handelt sich um einen vollständig delokalisierten Zustand (größtmögliche Ortsunschärfe).

2.4 Wellenpakete

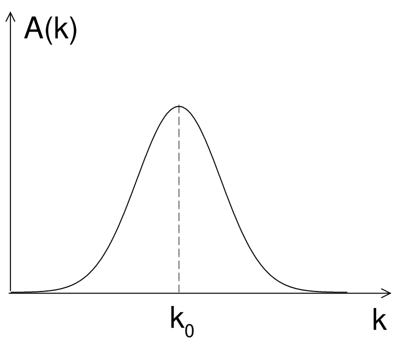
Die Normierbarkeit bedeutet, daß die QM eine *lineare* Theorie sein muß. D.h. es gilt auch das *Superpositionsprinzip*. Aus (2.9) lassen sich Wellenpakete mit beliebigen $A(k)$ schnüren (hier nur in einer Dimension):

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk\, A(k) \mathrm{e}^{i(kx-\omega(k)t)} \tag{2.10}$$

und (Normierung)

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk\, |A(k)|^2 = 1$$

z.B. Gauß-Kurve:



Lokalisierte Zustände

Sei $A(k)$ hauptsächlich um k_0 lokalisiert, dann läßt sich entwickeln:

$$\omega(k) \approx \omega(k_0) + \underbrace{\left.\frac{d\omega}{dk}\right|_{k_0}}_{v_g} (k-k_0) + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2\omega}{dk^2}\right|_{k_0} (k-k_0)^2 + ...$$

Sei zunächst $\frac{d^2\omega}{dk^2} = 0$, dann gilt für die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho(x,t) = |\Psi|^2 = \frac{1}{2\pi} \int \int dk\, dk'\, A(k) A^*(k') \mathrm{e}^{i(k-k')(x-v_g t)} = \rho_0(x - v_g t)$$

wobei $\rho_0(x) = \rho(x, t=0)$ die Anfangsverteilung bezeichnet. Das Wellenpaket bewegt sich also mit der *Gruppengeschwindigkeit*

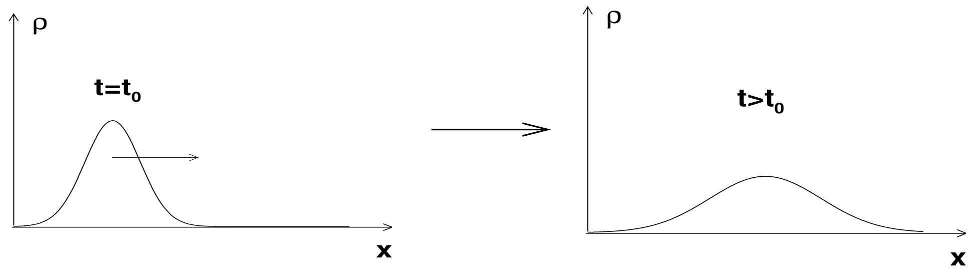
$$v_g = \left.\frac{d\omega}{dk}\right|_{k_0}$$

ohne dabei seine Form zu ändern.

$$\frac{d^2\omega}{dk^2} = 0 \longrightarrow \omega \propto k, \quad \text{z.B. bei Lichtwellen}$$

Materiewellen: $\frac{d^2\omega}{dk^2} = \frac{\hbar}{m} \neq 0$:

$$\boxed{\text{Wellenpaket aus Materiewellen zerfließen}}$$



Teilchen = Wellenpaket ?

Auch nicht, da Wellenpaket zerfließt. Wieder $|\Psi|^2$ Wahrscheinlichkeitsdichte, das Teilchen zu finden. Dann bedeutet “zerfließen”, daß die Unsicherheit über den Ort zunimmt.

Beispiel: Gauß-Kurve:

$$\Psi(x,t) = \sqrt{\frac{b(0)}{2\pi^{3/2}}} \int_{-\infty}^{\infty} dk\, \underbrace{\mathrm{e}^{-\frac{b(0)^2}{2}(k-k_0)^2}}_{\propto A(k)} \mathrm{e}^{i(kx-\omega(k)t)}$$

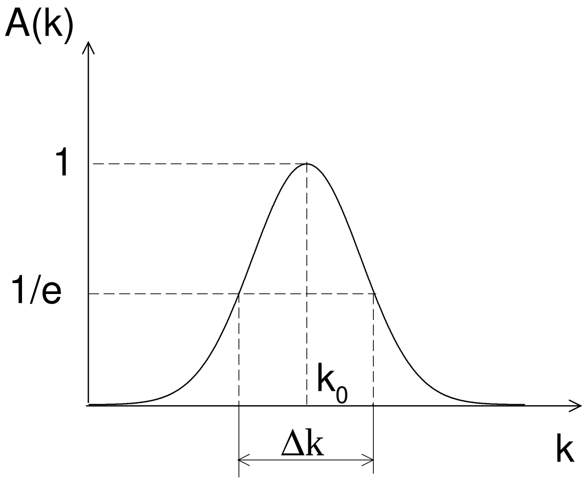
und daraus

$$\rho(x,t) = |\Psi|^2 = \frac{1}{\sqrt{\pi} b(t)} \mathrm{e}^{-(x-\frac{\hbar k_0}{m}t)^2/b(t)^2}$$

wobei

$$b(t) = \sqrt{b(0)^2 + \frac{1}{b(0)^2}\left(\frac{\hbar}{m}t\right)^2}$$

die Breite des Pakets beschreibt. Wegen $db/dt > 0$ fließt das Paket auseinander.

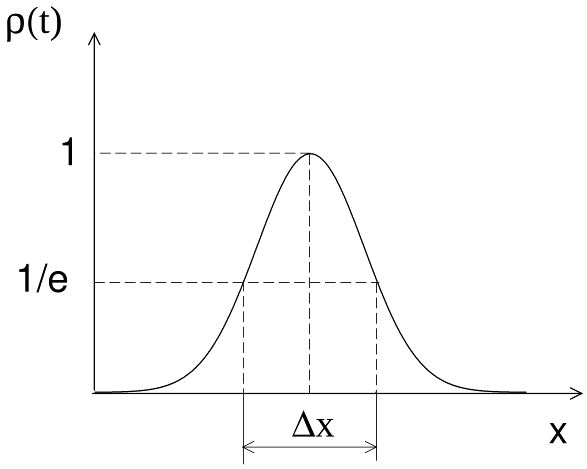


Unschärfe im k-Raum:

$$\Delta k = \tfrac{2}{b(0)}$$

Es gilt

$$\boxed{\Delta x \Delta k \geq 4} \qquad t \geq 0$$



Unschärfe im Ortsraum:

$$\Delta x = 2b(t)$$

Anschaulich: Teilchen besteht aus Wellen mit verschiedenen (unscharf) Phasengeschwindigkeiten. Dadurch läuft es auseinander. Durch de Broglie kommt die Physik ins Spiel. Mit $k = p/\hbar$ erhält man die <u>Unschärferelation</u>:

$$\boxed{\Delta x \Delta p \geq 4\hbar} \qquad t \geq 0$$

Unschärferelation ist eine Konsequenz der Welle-Teilchen-Beschreibung.

Bohrsches Komplementaritätsprinzip

Komplementäre Variable (klassisch: kanonisch konjugiert), z.B.:

$$(p, q), \qquad (E, t)$$

sind prinzipiell gleichzeitig nur so genau bestimmbar, wie in Einklang mit der Unschärferelation

2.5 Erwartungswerte

– statistische Deutung der Wellenfunktion

Beispiel Würfel: $\rho(N) = 1/6$, $N = 1..6$

Erwartungswert = Mittlere Augenzahl (bei unendlich vielen Würfen):

$$< N >= \sum_{N=1}^{6} N \cdot \underbrace{\rho(N)}_{\text{Gewichtung}} = 3.5$$

Im Kontinuierlichen: z.B. Größenverteilung $\rho(h)$:

Erwartungswert = mittlere Größe

$$< h >= \int_0^{h_{max}} dh\, h\rho(h), \qquad \int_0^{h_{max}} dh\, \rho(h) = 1$$

Aus der Wellenfunktion (Ortsdarstellung) läßt sich leicht der mittlere Ort (eines Teilchens) ausrechnen:

$$< \mathbf{r}(t) >= \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{r}\, \mathbf{r}\rho(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{r}\, \Psi^*(\mathbf{r}, t)\mathbf{r}\Psi(\mathbf{r}, t)$$

2.6 Operatoren

Wie läßt sich der Erwartungswert von $< p >$ berechnen?

$$< \mathbf{p}(t) >= \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{p}\ \mathbf{p}\tilde{\rho}(\mathbf{p}, t)$$

Für ebene Wellen haben wir $p = \hbar k$. Versuch: Identifiziere den Impulsraum mit dem k-Raum (Fourier-Raum). Also:

$$\begin{aligned}
\tilde{\Psi}(\mathbf{p},t) \equiv \hbar^{-3/2} A(\mathbf{p}/\hbar) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{r}\ \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{pr}} \Psi(\mathbf{r},t) \\
\Psi(\mathbf{r},t) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{p}\ \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{pr}} \tilde{\Psi}(\mathbf{q},t)
\end{aligned}$$

Einsetzen:

$$< \mathbf{p}(t) >= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{r}\ \Psi(\mathbf{r},t) \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{r}'\ \Psi^*(\mathbf{r}',t) \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{p}\ \mathbf{p}\,\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\mathbf{p}}}_{=J}$$

Das letzte Integral ergibt:

$$J = i\hbar\nabla_{\mathbf{r}} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{p}\ \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\mathbf{p}} = (2\pi\hbar)^3 i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

Damit

$$\begin{aligned}
< \mathbf{p}(t) > &= i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{r}'\ \Psi^*(\mathbf{r}',t) \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{r}\ \Psi(\mathbf{r},t)\nabla_{\mathbf{r}}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \\
&= i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{r}'\ \Psi^*(\mathbf{r}',t) \left\{ \underbrace{\Big[\Psi(\mathbf{r},t)\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\Big]_{-\infty}^{\infty}}_{=0} - \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{r}\ \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\nabla\Psi(\mathbf{r},t) \right\}
\end{aligned}$$

wobei das letzte Integral partiell integriert wurde.

Zusammengefaßt ergibt sich für die Erwartungswerte des Ortes und des Impulses im Ortsraum (in der *Ortsdarstellung*):

$$\begin{aligned}
< \mathbf{p}(t) > &= \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{r}\ \Psi^*(\mathbf{r},t)(-i\hbar\nabla)\Psi(\mathbf{r},t) \\
< \mathbf{r}(t) > &= \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{r}\ \Psi^*(\mathbf{r},t)\,\mathbf{r}\,\Psi(\mathbf{r},t)
\end{aligned}$$

Das gilt auch für beliebige Funktionen:

$$\begin{aligned}
< g(\mathbf{p}) > &= \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{r}\ \Psi^* g(-i\hbar\nabla)\Psi \\
< f(\mathbf{r}) > &= \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{r}\ \Psi^* f(\mathbf{r})\Psi
\end{aligned}$$

z.B. für die kinetische Energie:

$$< E_{kin} >= \frac{< p^2 >}{2m} = \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{r}\ \Psi^* \left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} \right) \Psi$$

Andererseits lassen sich die Erwartungswerte auch im Impulsraum (in der *Impulsdarstellung*) ausdrücken:

$$\begin{aligned} < \mathbf{p}(t) > &= \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{p}\ \tilde{\Psi}^*(\mathbf{p},t)\, \mathbf{p}\, \tilde{\Psi}(\mathbf{p},t) \\ < \mathbf{r}(t) > &= \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{p}\ \tilde{\Psi}^*(\mathbf{p},t)(i\hbar\nabla_p)\tilde{\Psi}(\mathbf{p},t) \end{aligned}$$

Folgende vorläufige Aussagen lassen sich machen:

- Erwartungswerte lassen sich in verschiedenen Darstellungen (Räumen) formulieren.
- Den klassischen *Observablen* (messbare Größen) werden (lineare) Operatoren zugeordnet:

$$< X >= \int d\tau\ \Psi^*(\tau)\, \hat{X}\, \Psi(\tau)$$

Speziell für die Ortsdarstellung gelten die Jordanschen Regeln:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{r}} &= \mathbf{r} \\ \hat{\mathbf{p}} &= -i\hbar\nabla \end{aligned}$$

Beispiele (Ortsdarstellung):

Drehimpuls	$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$	$\hat{\mathbf{L}} = -i\hbar\mathbf{r} \times \nabla$
kinetische Energie	$T = \frac{p^2}{2m}$	$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$
potentielle Energie	$V(\mathbf{r})$	$\hat{V}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})$

Kapitel 3

Die Schrödingergleichung

Fragestellung: Wie entwickeln sich Zustände in der Zeit?

$\Psi(0) \longrightarrow \Psi(t) \qquad ?$

Forderungen (empirisch):

1. $\Psi(\mathbf{r}, t)$ soll eindeutig bestimmt sein aus $\Psi(\mathbf{r}, 0)$, es muß sich um eine *partielle DGL 1.Ordnung* in t handeln.
2. Surerpositionsprinzip (Interferenz) und Normierbarkeit führen auf eine *lineare PDGL.*
3. Ebene Wellen sollen Lösung sein (freies Teilchen) mit der *Dispersionsrelation* $\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}$
4. Im Raum darf es keine Vorzugsrichtung geben (*Isotropie des Raumes*)

Damit zunächst:

$$\tau_0 \dot{\Psi} = \alpha + \beta\Psi + \gamma\Delta\Psi$$

wegen $\Psi(t) = 0$ wenn $\Psi(0) = 0$ folgt sofort $\alpha = 0$.

3.1 Das freie Teilchen

Lösung ebene Wellen:

$$\Psi = A\mathrm{e}^{i\mathbf{kr} - i\omega(k)t}$$

damit

$$\frac{\tau_0 i\hbar k^2}{2m} = \beta - \gamma k^2$$

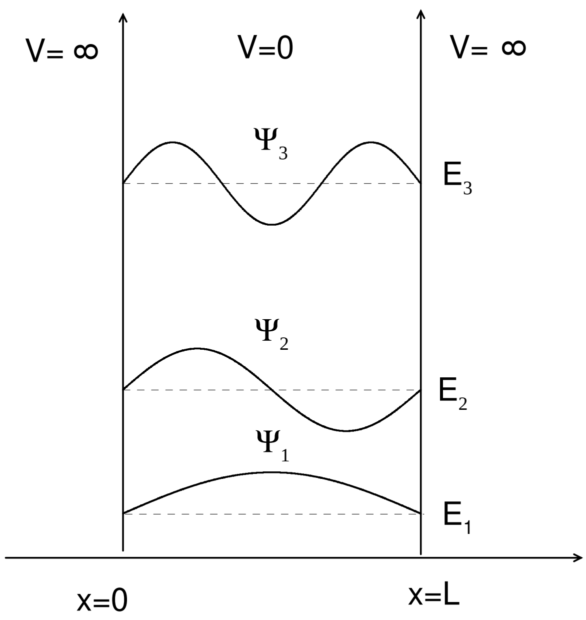
Freies Teilchen: $\beta = 0$

Eine Möglichkeit: $\tau_0 = i\hbar$, $\gamma = -\frac{\hbar^2}{2m}$, also

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

hat als Lösung ebene Wellen und Wellenpakete. Es handelt sich um eine PDGL, d.h. man benötigt Randbedingungen. Diese führen zwanglos zu einer *Quantisierungsvorschrift*

Beispiel: Teilchen im 1D-Potentialtopf (oder: das fast freie Teilchen)



Randbedingungen: $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$

Lösung:

$$\Psi_n(x,t) = A\sin k_n x \mathrm{e}^{-i\omega(k_n)t}, \qquad k_n = \frac{\pi}{L}n$$

daraus:

$$E_n = \hbar\omega(k_n) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}n^2$$

3.2 Teilchen im äußeren Potential

Klassisch: $\mathbf{K}(\mathbf{r}) = -\nabla U(\mathbf{r})$

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = T(\mathbf{p}) + U(\mathbf{r}) = \frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{r})$$

freies Teilchen: $i\hbar\partial_t\Psi = \hat{T}\Psi$

Idee: ersetze $\hat{T} \longrightarrow \hat{T} + \hat{U}(\mathbf{r})$

$\hat{H}$ = Hamilton-Operator, Hamiltonian

Einteilchen-Schrödingergleichung (Ortsraum, Ortsdarstellung) damit:

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\mathbf{r})\right]\Psi(\mathbf{r}, t)}$$

Für N wechselwirkende Teilchen ergibt sich ganz analog:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}_1...\mathbf{r}_N, t) = \left[-\sum_n^N \frac{\hbar^2}{2m_n}\Delta_{r_n} + U(\mathbf{r_1}..\mathbf{r_N})\right]\Psi(\mathbf{r}_1..\mathbf{r}_N, t)$$

3.3 Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

erhält man durch den Separationsansatz:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Phi(\mathbf{r})\mathrm{e}^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

Sie lautet

$$E\Phi(\mathbf{r}) = \hat{H}\Phi(\mathbf{r})$$

und ist zugleich die *Eigenwertgleichung* zum Hamiltonoperator $\hat{H}$ mit dem Eigenwertspektrum E. Die Werte E sind reell, weil $\hat{H}$ selbstadjungiert ist.

3.4 Die Kontinuitätsgleichung

Betrachte Dichte $\rho(\mathbf{r}, t)$ (z.B. Wahrscheinlichkeit, Masse, Ladung) globale Bilanzgleichung:

$$\underbrace{\frac{d}{dt}\int_V d^3\mathbf{r}\ \rho(\mathbf{r},t)}_{\text{Änderung der Gesamtmasse}} \quad + \quad \underbrace{\int_{F(V)} d^2\mathbf{f}\ \mathbf{j}(\mathbf{r},t)}_{\text{Strom durch Oberfläche}} \quad = \quad 0$$

mit $\mathbf{j}$ als Stromdichte. Anwendung des Gaußschen Satzes:

$$\int_{F(V)} d^2\mathbf{f}\ \mathbf{j}(\mathbf{r},t) = \int_V d^3\mathbf{r}\ \operatorname{div}\mathbf{j}(\mathbf{r},t)$$

ergibt die <u>Kontinuitätsgleichung</u> (lokale Bilanzgleichung):

$$\dot{\rho}(\mathbf{r},t) + \operatorname{div}\mathbf{j}(\mathbf{r},t) = 0 \tag{3.1}$$

Wir bringen jetzt die Schrödingergleichung in die Form:

$$\dot{\Psi} = -\frac{\hbar}{2mi}\Delta\Psi + \frac{U}{i\hbar}\Psi$$

Dann erhalten wir aus (3.1)

$$\dot{\rho} = \Psi^*\dot{\Psi} + \dot{\Psi}^*\Psi = -\frac{\hbar}{2mi}\left(\Psi^*\Delta\Psi - \Psi\Delta\Psi^*\right)$$

oder

$$\dot{\rho} + \frac{\hbar}{2mi}\operatorname{div}\left(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*\right) = 0$$

und damit

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi}\left(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*\right)$$

als Stromdichte. Das liefert gleichzeitig die Erhaltung der Normierung der Wahrscheinlichkeit:

$$\frac{d}{dt}\underbrace{\int_v \rho dV}_{=1} = \int_v \dot{\rho} dV = -\int_V \operatorname{div}\mathbf{j}\,\mathbf{dV} \overset{\text{Gauß}}{=} -\int_{F(V)} \mathbf{j}\,d^2\mathbf{f} = 0$$

wenn $\mathbf{j}$ an der Obefläche verschwindet, was der Fall ist wenn Ψ verschwindet.

3.5 Andere Wellengleichungen

Bisheriges Erfolgsrezept: Die Jordanschen Regeln:

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &\longrightarrow \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla \\ E &\longrightarrow \hat{E} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \end{aligned}$$

ergeben, angewandt auf $E\Psi = H(\mathbf{p}, \mathbf{r})\Psi$, die Schrödingergleichung.

3.5.1 Wellengleichung

Für Photonen ($m_0 = 0$) gilt $E = |\mathbf{p}|c$, oder $E^2 = p^2c^2$.

Jordansche Regeln hierauf:

$$\left[\Delta - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right]\Psi = 0$$

Wellengleichung aus Maxell-Gl.

3.5.2 Klein-Gordon-Gleichung

Für relativistische Teilchen mit Ruhemasse m_0 gilt die Energie-Impuls-Beziehung

$$E = \sqrt{m_0^2c^4 + p^2c^2}$$

Quadrieren und Anwendung der Jordanschen Regeln ergibt die Klein-Gordon-Gleichung

$$\left[\Delta - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right]\Psi = \frac{m_0^2c^2}{\hbar^2}\Psi$$

Sie beschreibt z.B. Mesonen (Teilchen mit Ruhemasse, aber ohne Spin).

Andere Möglichkeit: Dirac-Gleichung zur rel. Beschreibung von Spin-1/2 Teilchen (z.B. des Elektrons), siehe später.

3.5.3 Quasi-klassische Näherung

– Formaler Übergang zwischen Mechanik und Quantenmechanik.

Einführung einer Wirkung $S(\mathbf{r}, t)$.

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{r},t)}$$

Einsetzten in Schrödingergl.:

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

Entwickle S nach $\hbar$ (semi-klassisch):

$$S(\mathbf{r}, t) = \sum_n (i\hbar)^n S_n(\mathbf{r}, t)$$

in niedrigster Ordnung $\hbar^0$:

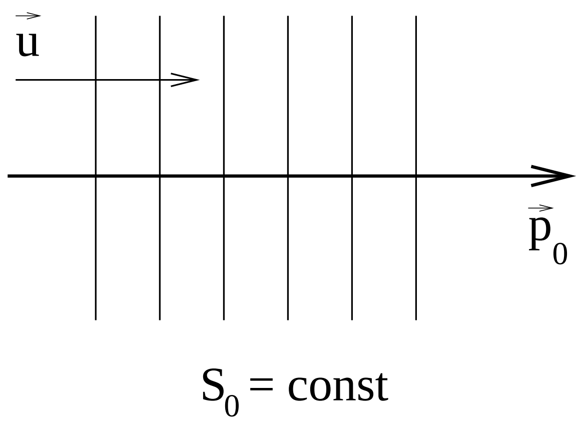
$$-\frac{\partial S_0}{\partial t} = \frac{1}{2m}(\nabla S_0)^2 + U(\mathbf{r})$$

– Hamilton-Jacobi-Gleichung, Eikonalgleichung.

– wegen $\mathbf{p} = \nabla S_0$ verlaufen die Teilchenbahnen senkrecht zu den Flächen $S_0 = \text{const}$.

(Beispiel: freies Teilchen, $\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 = \text{const}$. $S_0 = \mathbf{p}_0\mathbf{r} - Et$)

Bewegung der Fronten der Wirkwellen:
$S_0 = \text{const}$, $dS_0 = 0$:
$$dS_0 = \underbrace{\nabla S_0}_{=\mathbf{p}_0} d\mathbf{r} + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial t}}_{=-E} dt = 0$$
$\mathbf{p}_0\mathbf{u} = E$
$|\mathbf{u}| = \frac{E}{|\mathbf{p}_0|}$
$\mathbf{u} = d\mathbf{r}/dt$, Phasengeschw. der Wirkwellen.



3.6 Die Postulate der Quantenmechanik

1. Posatulat

(I) Ein physikalisches System wird durch eine Zustandsfunktion $\Psi(\mathbf{q}, t)$ beschrieben. Der Ausdruck $\vert\Psi(\mathbf{q}, t)\vert^2 d^N\mathbf{q}$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, das System zur Zeit t im Volumenelement $d^N\mathbf{q}$ um $\mathbf{q}$ zu finden.

2. Postulat

(II) Den Meßgrößen (Observablen) der klassischen Physik entsprechen in der Quantenmechanik Operatoren ($\hat{A}$).

3. Postulat

Die Mittelwerte der Operatoren im Zustand $\Psi(\mathbf{r}, t)$ sind gegeben durch

$$< A(t) >= \int_V d^3\mathbf{r}\ \Psi^*(\mathbf{r}, t)\hat{A}\Psi(\mathbf{r}, t)$$

die mittlere quadratische Abweichung (Varianz) ist definiert durch:

$$(\Delta A)^2 \equiv< (< A > -A)^2 >=< (< A >^2 -2A < A > +A^2) >=< A^2 > - < A >^2$$

Der Ausdruck ΔA ist proportional zur prinzipiellen (d.h. nicht durch die Meßtechnik bedingten) Unschärfe einer Messung der zu $\hat{A}$ gehörenden Observablen.

(III) Das Ergebnis einer *präzisen* Messung ($\Delta A = 0$) von A ist ein Eigenwert von $\hat{A}$.

Ergänzung:

Eigenwertgleichung von $\hat{A}$:

$$\hat{A}\varphi_{\alpha,\lambda} = a_\alpha\varphi_{\alpha,\lambda}$$

mit $\varphi_{\alpha,\lambda}$ = Eigenfunktion, a_α = Eigenwert, λ = Entartungsindex.

Sei $\varphi_{\alpha,\lambda}$ ein VONS in der Ortsdarstellung.

Entwicklungssatz:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha,\lambda} c_{\alpha,\lambda}(t)\varphi_{\alpha,\lambda}(\mathbf{r})$$

Dann ist

$$
\begin{aligned}
< A(t) >= & \sum_{\alpha,\lambda,\alpha',\lambda'} c^*_{\alpha,\lambda}(t) c_{\alpha',\lambda'}(t) \int_V d^3\mathbf{r}\ \varphi^*_{\alpha,\lambda}(\mathbf{r}) \underbrace{\hat{A}\varphi_{\alpha',\lambda'}(\mathbf{r})}_{=a_{\alpha'}\varphi_{\alpha',\lambda'}} \\
= & \sum_{\alpha,\lambda,\alpha',\lambda'} c^*_{\alpha,\lambda}(t) c_{\alpha',\lambda'}(t) a_{\alpha'} \delta_{\lambda,\lambda'} \delta_{\alpha,\alpha'} \\
= & \sum_{\alpha,\lambda} |c_{\alpha,\lambda}(t)|^2 a_\alpha \equiv \sum_\alpha \rho_\alpha(t) a_\alpha
\end{aligned}
$$

Wobei

$$
\rho_\alpha(t) = \sum_\lambda |c_{\alpha,\lambda}(t)|^2
$$

die Wahrscheinlichkeit angibt, bei Messung von A den Meßwert a_α zu finden.

4. Postulat

(IV) Die zeitliche Entwicklung eines Zustandes wird durch die Schrödingergleichung beschrieben:

$$
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H}\Psi(t) \tag{3.2}
$$

Formal läßt sich ein *Zeitentwicklungsoperator* $\hat{U}(t)$ einführen, so daß:

$$
\Psi(t_1) = \hat{U}(t_1 - t_0)\Psi(t_0)
$$

gilt. Die formale Integration von (3.2) liefert andererseits (wenn $\partial_t \hat{H} = 0$ gilt):

$$
\Psi(t_1) = \underbrace{\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t_1 - t_0)}}_{=\hat{U}(t_1 - t_0)} \Psi(t_0)
$$

außerdem gilt:

$$
\hat{U}(t_1 + t_2) = \hat{U}(t_1)\hat{U}(t_2)
$$

3.7 Feynmansche Pfadintegrale

– mehr intuitiver Zugang zur QM

– Pfadintegrale, Wegintegrale, Propagator

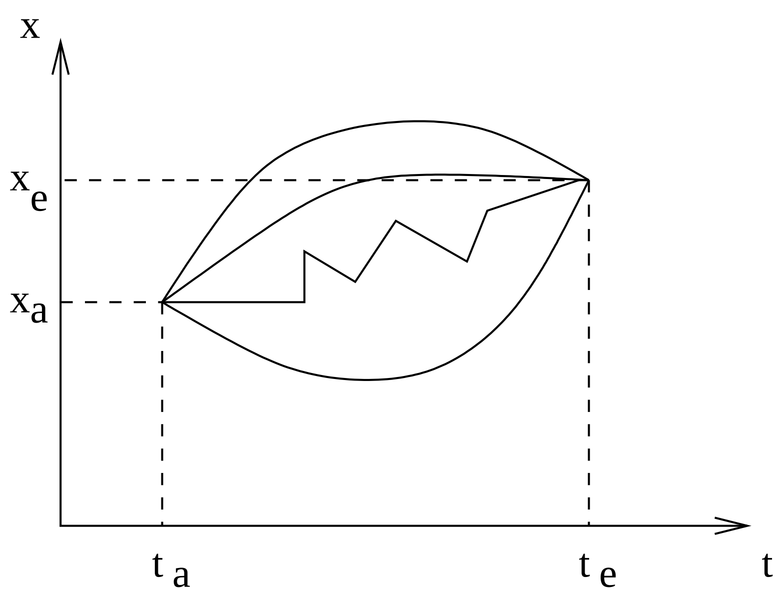
3.7.1 Propagatoren

Betrachte Teilchen im Zustand $|x_a>$ zur Zeit t_a, z.B. in der Ortsdarstellung

$$< x|x_a >= \delta(x - x_a)$$

mit welcher Wahrscheinlichkeit ist es zur Zeit t_e bei $|x_e>$?

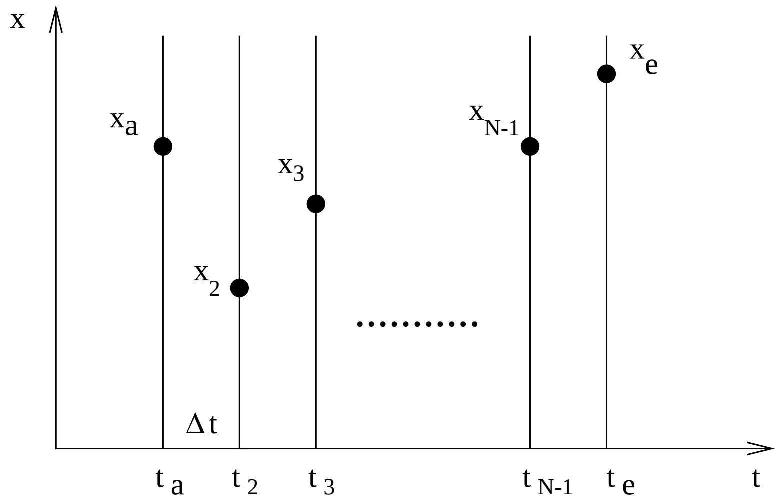
Feynmann: Summierung über alle Wege, die von x_a nach x_e führen.



Übergangswahrscheinlichkeit für Ausbreitung = <u>Propagator</u>:

$$P(x_e, t_e, x_a, t_a) =< x_e|\hat{U}(t_e - t_a)|x_a >$$

Zur näherungsweisen Berechnung: führe Zwischenpunkte $x_2 ... x_{N-1}$ ein, an denen das Teilchen zur Zeit t_n ist (Zeitgitterung):



3.7.2 Kurzzeitpropagator und Pfadintegral

Der Kurzzeitpropagator beschreibt die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Punkt auf den benachbarten:

$$P(x_{n+1}, t_{n+1}, x_n, t_n) =< x_{n+1}|\hat{U}(\Delta t)|x_n >=< x_{n+1}|\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\Delta t}|x_n >$$

damit ergibt sich das Wegintegral

$$P(x_e, t_e, x_a, t_a) = \int dx_{N-1}dx_{N-2}...dx_2\, P(x_N, t_N, x_{N-1}, t_{N-1})P(x_{N-1}, t_{N-1}, x_{N-2}, t_{N-2})....P(x_2, t_2, x_1, t_1)$$

Berechnung der einzelnen Kurzzeitpropagatoren:

$$\begin{aligned}
< x_{n+1}|\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\Delta t}|x_n > &= \int dx\, \delta(x - x_{n+1})\, \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\Delta t(T(\hat{p})+V(x_n))}\delta(x - x_n) \\
&\approx \int dx\, \delta(x - x_{n+1})\, \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\Delta t T(\hat{p})} \quad \underbrace{\delta(x - x_n)}_{=\frac{1}{2\pi\hbar}\int dp_n\, \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}p_n(x-x_n)}} \quad \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\Delta t V(x_n)} \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dx \int dp_n\, \delta(x - x_{n+1})\, \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}[p_n(x-x_n)-H(p_m,x_n)\Delta t]} \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dp_n\, \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\left[p_n\frac{x_{n+1}-x_n}{\Delta t}-H(p_m,x_n)\right]\Delta t}
\end{aligned} \qquad (3.3)$$

Der Limes $\Delta t \to 0$ führt in der eckigen Klammer im Exponent auf

$$[...] = p_n\dot{x}_n - H(p_n, x_n) = L(P_n, x_n)$$

also auf die klassische Lagrange-Funktion. Damit ergibt sich für den Kurzzeitpropagator also endgültig der einfache Ausdruck:

$$P(x_{n+1}, t_{n+1}, x_n, t_n) \overset{\Delta t \to 0}{=} \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp_n \, \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar} L(p_n, x_n) \Delta t}$$

Für den gesammten Prozess von x_a nach x_e erhalten wir damit das Pfadintegral

$$P(x_e, t_e, x_a, t_a) = \lim_{N \to \infty} \int dx_2 dx_3 ... dx_{N-1} \int dp_1 dp_2 dp_3 ... dp_{N-1} \, \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_e} L(p,x) dt}$$

wobei das Integral im Exponenten ein Funktional des Weges von x_a nach x_b (klassisch also $x(t), p(t)$) ist.

Für die Vielfach- (eigentlich Unendlichfach-) Integrale verwendet man oft die abgekürzte Notation

$$\lim_{N \to \infty} \int dx_2 dx_3 ... dx_{N-1} \equiv \int \mathcal{D}x$$

und

$$\lim_{N \to \infty} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{N-1}} \int dp_1 dp_2 dp_3 ... dp_{N-1} \equiv \int \frac{\mathcal{D}p}{2\pi\hbar}$$

oder

$$P(x_e, t_e, x_a, t_a) = \int \mathcal{D}x \int \frac{\mathcal{D}p}{2\pi\hbar} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_e} L(p,x) dt\right] \tag{3.4}$$

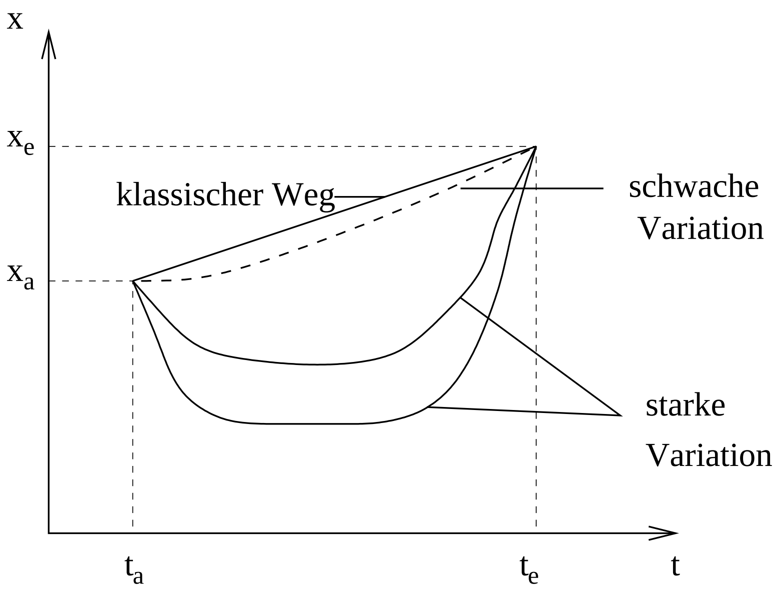
Die anschauliche Erklärung des Pfadintegrales ist die, daß man über alle Wege im Phasenraum (x, p), die von x_a nach x_b führen, aufsummiert und die einzelnen Wege mit dem Ausdruck

$$\exp\left[\frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_e} L(p,x) dt\right]$$

gewichtet. Dabei ist entscheidend, daß der Weg am stärksten zur Summe beiträgt, bei dem der Exponent extremal wird, also

$$\int L dt = \text{Extr.}$$

Das ist aber gerade der Weg, den ein Teilchen gehen würde, daß der klassischen Mechanik folgt. Die Wege, bei denen der Exponent bezüglich benachbarter Wege stark variiert, mitteln sich zum großen Teil durch Interferenzen heraus.



3.7.3 Pfadintegral im Konfigurationsraum

In der Form (3.4) ist das Pfadintegral im *Phasenraum* dargestellt. Die ursprünglichen Arbeiten von Feynman verwendeten das Pfadintegral im *Konfigurationsraum*. Man gelangt zu dieser Darstellung durch ausintegrieren der Impulse. Sei

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

dann lässt sich (3.3) schreiben als:

$$< x_{n+1}|\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\Delta t}|x_n >= \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}U(x_n)\Delta t} \underbrace{\frac{1}{2\pi\hbar}\int dp_n\, \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\left[p_n \frac{x_{n+1}-x_n}{\Delta t} - \frac{p_n}{2m}\right]\Delta t}}_{=J}$$

Der Ausdruck J lässt sich quadratisch ergänzen zu

$$J = \frac{1}{2\pi\hbar}\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\frac{m}{2}\left(\frac{x_{n+1}-x_n}{\Delta t}\right)^2\Delta t} \int dp_n\, \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\frac{1}{2m}\left(p_n - \frac{x_{n+1}-x_n}{\Delta t}m\right)^2\Delta t}$$

Das letzte Integral (komplexes Gauß-Integral, Fresnel-Integral) lässt sich ausrechnen. Für den Kurzzeitpropagator erhalten wir insgesamt

$$< x_{n+1}|\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\Delta t}|x_n >= \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar i\Delta t}}\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\left[\frac{m}{2}\left(\frac{x_{n+1}-x_n}{\Delta t}\right)^2 - U(x_n)\right]\Delta t}$$

und schließlich für das Wegintegral in der Ortsdarstellung wie in 3.7.2

$$P(x_e, t_e, x_a, t_a) = \lim_{N\to\infty} \int dx_2 dx_3 ... dx_{N-1} \left(\frac{m}{2\pi\hbar i \Delta t}\right)^{\frac{N-1}{2}} \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_e} L(\dot{x},x)dt} \tag{3.5}$$

wobei jetzt also nur noch über Wege im Ortsraum integriert wird.

3.7.4 Beispiel: das freie Teilchen

Als Anwendung wollen wir den Propagator für das freie Teilchen berechnen:

$$U(x) = 0, \qquad L(\dot{x}) = \frac{m}{2}\dot{x}^2$$

Ausgehend von (3.5) erhalten wir

$$P(x_e, t_e, x_a, t_a) = \lim_{N\to\infty} \left(\frac{m}{2\pi\hbar i \Delta t}\right)^{\frac{N-1}{2}} \int dx_2 dx_3 ... dx_{N-1}\, \mathrm{e}^{\frac{im}{2\hbar\Delta t}\sum_{n=1}^{N-1}(x_{n+1}-x_n)^2} \tag{3.6}$$

wobei $x_1 = x_a$ und $x_N = x_e$ festgehalten werden. Im folgenden verwenden wir die Hilfsformel (Faltung zweier Gauß-Funktionen):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha(x-a)^2}\mathrm{e}^{-\beta(x-b)^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha+\beta}}\mathrm{e}^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(a-b)^2}$$

Zunächst werten wir das erste Integral, zusammen mit einem Vorfaktor $\frac{m}{2\pi\hbar i\Delta t}$ in (3.6) aus. Mit der Hilfsformel ergibt sich

$$\frac{m}{2\pi\hbar i\Delta t}\int dx_2\, \mathrm{e}^{\frac{im}{2\hbar\Delta t}(x_2-x_1)^2}\mathrm{e}^{\frac{im}{2\hbar\Delta t}(x_3-x_2)^2} = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar i(2\Delta t)}}\mathrm{e}^{\frac{im}{2\hbar(2\Delta t)}(x_1-x_3)^2}$$

D.h. eine Integration liefert die Vorschrift, im Vorfaktor und im Exponenten Δt durch $2\Delta t$ zu ersetzen und im Exponenten

$$(x_2 - x_1)^2 + (x_3 - x_2)^2 \longrightarrow (x_1 - x_3)^2$$

zu ersetzen. Wenn wir alle x_n ausintegrieren, müssen wir deshalb die Substitutionen

$$\Delta t \longrightarrow (N-1)\Delta t = t_a - t_e$$

und

$$\sum_{n=1}^{N-1} (x_{n+1} - x_n)^2 \longrightarrow (x_a - x_e)^2$$

durchführen. Damit lautet das Wegintegral für das freie Teilchen endlich:

$$P(x_e, t_e, x_a, t_a) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar i(t_e - t_a)}} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\frac{m}{2}\frac{(x_e - x_a)^2}{t_e - t_a}\right]$$

Bemerkenswert ist dabei, dass die Phase genau der Wirkung entspricht, die der **klassische** Weg des freien Teilchens ergibt:

$$S_{KL} = \int_{t_a}^{t_e} L dt = \frac{m}{2}\int_{t_a}^{t_e} \dot{x}^2 dt = \frac{m}{2}\int_{t_a}^{t_e} \left(\frac{x_e - x_a}{t_e - t_a}\right)^2 dt = \frac{m}{2}\frac{(x_e - x_a)^2}{t_e - t_a}$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte, das Teilchen nach der Zeit $t = t_e - t_a$ zu finden ergibt sich dann zu

$$\rho = |P|^2 \propto \frac{1}{t}$$

analog zu dem Ergebnis für Wellenpakete.

Teil II

Quantenmechanik im Hilbert-Raum

Kapitel 4

Räume

Literatur: z.B. S.Großmann, Funktionalanalysis

Raum: Eine Menge von Elementen, $M = \{a, b, c...\}$
$a =$ Element,Vektor, Punkt aus M

4.1 Der lineare Raum

Addition

sei $a, b \,\epsilon\, M$, dann gilt

$a + b = b + a \quad \epsilon\, M$

assoziativ: $a + (b + c) = (a + b) + c$

Nullelement: $a + 0 = a$

Multiplikation

$\alpha, \beta \,\epsilon\, K$ und $a, b \,\epsilon\, M$, dann gilt $\alpha a \,\epsilon\, M$

Distributivgesetz: $\alpha(a + b) = \alpha a + \alpha b$

Assoziativgesetz: $\alpha(\beta a) = (\alpha\beta)a$

Einselement: $1a = a$

4.2 Der metrische Raum

Anschaulich: Metrik = Abstand zwischen zwei Elementen:

$d(a,b) = d(b,a) \,\epsilon\, R, \qquad a, b \,\epsilon\, M$

$d(a,b) \geq 0, \quad \stackrel{d=0}{\longrightarrow} a = b$

Dreiecksungleichung: $d(a,b) \leq d(a,c) + d(b,c)$

4.3 Der normierte Raum

– Norm: Abstand zum Nullelement, anschaulich: Länge

$||a|| = d(0,a)$

$||a|| \geq 0, \qquad$ (positiv semidefinit)

$||a+b|| \leq ||a|| + ||b||, \qquad$ (aus Dreiecksungleichung)

$||\alpha a|| = |\alpha| ||a||, \qquad$ Homogenität

Beispiele für den R^n (n-dimensionaler Vektorraum):

$||a|| \equiv \max_{i=1}^n |a_i|, \qquad$ Maximumnorm

$||a|| \equiv \left(\sum_i^n |a_i|^p\right)^{1/p}, \qquad$ p-Norm (speziell p=2)

4.4 Der unitäre Raum

Inneres Produkt, anschaulich Winkel

$$z = z(a,b) =< a|b >, \qquad z \,\epsilon\, C$$

Eigenschaften:

$$\begin{aligned} < a|b > &= < b|a >^* \\ < a|\alpha b > &= \alpha < a|b >, \qquad < \alpha a|b >= \alpha^* < a|b > \\ < a|b+c > &= < a|b > + < a|c > \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} < a|a > &\geq 0, \quad \epsilon R \\ < a|b > &= 0 \longrightarrow \text{entweder } a = 0, \text{ oder } b = 0, \text{ oder } a \text{ orthogonal zu } b \end{aligned}$$

außerdem:

$(< a|a >)^{1/2} = \|a\|$, erfüllt die Normaxiome

Es gilt die Schwarzsche Ungleichung:

$$\boxed{| < a|b > | \leq \|a\|\|b\|}$$

oder $| < a|b > |^2 \leq < a|a >< b|b >$

Beweis:

$|b >= |b_p > + |b_s >$

$|b_p >$ sei parallel zu $|a >$: $\quad |b_p >= \frac{< a|b >}{< a|a >}|a >$

$|b_s >$ sei senkrecht zu $|a >$: $\quad < b_p|b_s >= 0$

$< b|b >=< b_p|b_p > + < b_s|b_s > + \underbrace{< b_p|b_s >}_{=0} + \underbrace{< b_s|b_p >}_{=0}$

$$\begin{aligned} < a|a >< b|b > &= < a|a >< b_p|b_p > + < a|a >< b_s|b_s > \\ &\geq < a|a >< b_p|b_p > \\ &= \frac{| < a|b > |^2}{< a|a >^2} < a|a >^2 \\ &= | < a|b > |^2 \qquad \text{q.e.d} \end{aligned}$$

Es gilt:

Jeder unitäre Raum ist normiert (Inneres Produkt impliziert Norm)
Jeder normierte Raum ist metrisch (Norm impliziert Metrik)

Beispiele:

1. R^n

$< a|b >= \sum_i^n a_i b_i, \qquad$ Skalarprodukt

2. Raum der stetigen Funktionen $C(c_1, c_2)$

$< a|b >= \int_{c_1}^{c_2} dx \; a^*(x)b(x)$

$\|a\| = \sqrt{< a|a >} = \left[\int_{c_1}^{c_2} dx \ |a(x)|^2\right]^{1/2}, \qquad \ell_2$-Norm

4.5 Definitionen

<u>Vollständigkeit</u>

a_n sei Folge von Elementen.

Limes $a_\nu \to a$ existiert, also $d(a_\nu, a) \to 0$

Speziell Cauchy-Folge: $d(a_\nu, a_\mu) < \varepsilon$

Definitionen:

Banach-Raum : linear, normiert, vollständig

Hilbert-Raum: linear, unitär, vollständig

<u>Dimension</u>

Unter der Dimension eines Raumes versteht man die max. Anzahl der linear unabhängigen Elemente. Die Dimension kann

a) endlich
b) abzählbar unendlich
c) überabzählbar unendlich

sein.

Kapitel 5

Vektoren im Hilbertraum

Vorbemerkungen

Die Begriffe *Vektoren, Funktionen, Zustände* werden synonym verwendet.

reeller Raum	$\longrightarrow$	unitärer Raum
$\mathbf{a}$	$\longrightarrow$	$\|a>$, Dirac-Notation
geom. Objekte, Vektoren		Funktionen, Hilbert-Vektoren
Inneres Produkt:		
$(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})$	$\longrightarrow$	$< a\|b > \overset{\text{z.B.}}{=} \int a^* b$ bra-c-ket

5.1 Orthonormalsysteme

Wenn

$$\sum_{\mu=1}^{n} \alpha_\mu |\varphi_\mu >= 0$$

nur möglich durch $\alpha_\mu = 0$, dann existieren n linear unabh. Elemente, der Raum hat die Dimension n.

Entwicklungssatz:

$$\boxed{|b >= \sum_{\mu=1}^{n} b_\mu |\varphi_\mu >, \qquad b_\mu \epsilon C}$$

$|\varphi_\mu >$ sei vollständiges Orthonormalsystem (VONS)

$$\boxed{< \varphi_\mu | \varphi_\nu >= \delta_{\mu\nu}}$$

dann ist

$$< \varphi_\nu | b >= \sum_{\mu=1}^{n} b_\mu < \varphi_\nu | \varphi_\mu >= b_\nu$$

Umkehrrelation:

$$\boxed{b_\nu =< \varphi_\nu | b >}$$

[Anmerkung: In der QM gibt $|b_\nu|^2$ die Wahrscheinlichkeit an, mit der $|\varphi_\nu >$ in $|b >$ gefunden wird (Überlapp).]

Einsetzen:

$$|b >= \underbrace{\sum_\mu |\varphi_\mu >< \varphi_\mu|}_{\text{Operator}} |b >$$

liefert die Vollständigkeitsrelation

$$\boxed{\sum_{\mu=1}^{n} |\varphi_\mu >< \varphi_\mu| = 1}$$

5.2 Darstellungen

Sprechweise: b_ν ist die Darstellung von $|b >$ in der *Basis* $|\varphi_\nu >$

Skalarprodukt:

$$< a|b > \overset{\text{“Eins einschieben”}}{=} \sum_{\mu=1}^{n} < a|\varphi_\mu >< \varphi_\mu | b >= \sum_\mu a_\mu^* b_\mu$$

Basistransformationen

$$|\Phi_\mu >= \sum_\nu |\varphi_\nu > \underbrace{< \varphi_\nu | \Phi_\mu >}_{U_{\mu\nu}} = \sum_\nu U_{\mu\nu} |\varphi_\nu >$$

Sind beide Systeme VONS,dann ist U eine *orthogonale* Matrix (analog zum *unitären* Operator), d.h. es gilt

$$U^+U = 1, \qquad U^+_{\mu\nu} = U^*_{\nu\mu}$$

Beweis:

$$(U^+U)_{\nu\lambda} = \sum_\mu U^+_{\nu\mu} U_{\mu\lambda} = \sum_\mu < \Phi_\mu|\varphi_\nu >< \varphi_\lambda|\Phi_\mu >=< \varphi_\lambda|\varphi_\nu >= \delta_{\lambda\nu}$$

d.h. bei einer Basistransformation handelt es sich um eine unitäre Transformation im Hilbert-Raum.

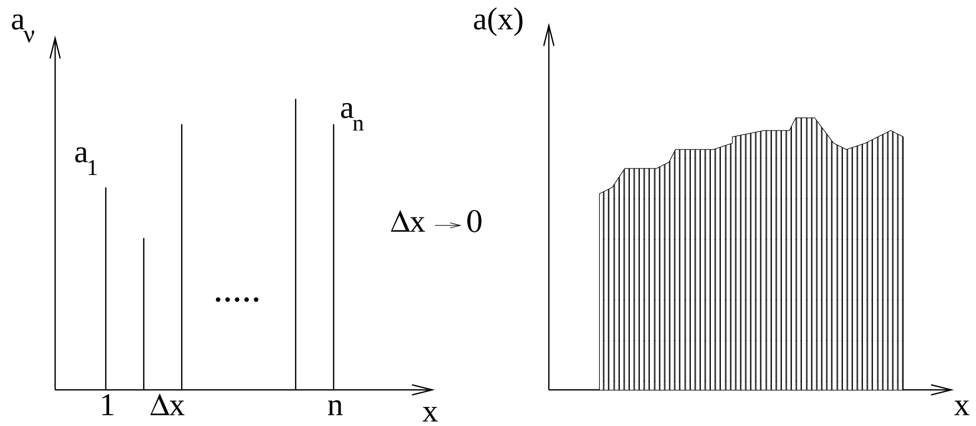
5.3 Uneigentliche Hilbert-Vektoren

bisher waren die Basisvektoren abzählbar, $|\varphi_n >$

jetzt: Übergang zum Kontinuum, Notation: $|x >, \ |\mathbf{r} >, \ |\mathbf{p} >$, etc.

zunächst war

$$a_\nu =< \varphi_\nu|a >= \frac{a_{x,\Delta x}}{\sqrt{\Delta x}}, \qquad x = \nu, \quad \Delta x = 1$$



Limes $\Delta x \to 0$:

$$a_\nu = \frac{a_{x,\Delta x}}{\sqrt{\Delta x}} \quad \stackrel{\Delta x \to 0}{\longrightarrow} \quad a(x)$$

und genauso

$$|\varphi_\nu>=\frac{|\varphi_{x,\Delta x}>}{\sqrt{\Delta x}} \quad \stackrel{\Delta x\to 0}{\longrightarrow} \quad |x>$$

$|x>$: Uneigentlicher Hilbert-Vektor, Dirac-Vektor

Entwicklungssatz:

$$\begin{aligned}
|a> &= \lim_{\Delta x\to 0}\sum_x |\varphi_{x,\Delta x}><\varphi_{x,\Delta x}|a> \\
&= \lim_{\Delta x\to 0}\sum_x |x><x|a>\Delta x \\
&= \int dx\ |x>\underbrace{<x|a>}_{=a(x)}
\end{aligned}$$

also

$$\boxed{|a>=\int dx\ a(x)|x>}$$

[Anmerkung: In der QM gibt $|a(x)|^2$ die Wahrscheinlichkeit an, den Zustand $|a>$ bei x zu finden.]

Umkehrrelation:

$$\boxed{a(x)=<x|a>}$$

Aus Entwicklungssatz folgt:

$$\underbrace{<x'|a>}_{=a(x')}=\int dx\ \underbrace{<x'|x>}_{=\delta(x-x')}\underbrace{<x|a>}_{=a(x)}$$

Orthonormierungsrelation

$$\boxed{<x|x'>=\delta(x-x')}$$

Vollständigkeitsrelation

$$\boxed{\int dx\ |x><x|=1}$$

5.4 Darstellungen

$\Psi(x)$ ist die Darstellung von $|\Psi>$ in der Basis $|x>$ (Ortsdarstellung)

$$\Psi(x) =< x|\Psi >, \qquad \Psi^*(x) =< \Psi|x >$$

Skalarprodukt (inneres Produkt):

$$< \Phi|\Psi > \overset{\text{Eins einschieben}}{=} \int dx \ \ < \Phi|x >< x|\Psi >= \int dx \ \Phi^*(x)\Psi(x)$$

<u>Basistransformationen:</u>

z.B. von der Ortsdarstellung in die Impulsdarstellung, also

$$|x > \longrightarrow |p >$$

$$|p >= \int dx \ |x > \underbrace{< x|p >}_{=\varphi_p(x)}$$

wähle

$$\varphi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}px}$$

(das sind gerade die Eigenfunktionen zum Impulsoperator in der Ortsdarstellung) dann gilt (Orthogonalität):

$$< p|p' >= \int dx \ \ < p|x >< x|p' >= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dx \ \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}(p'-p)x} = \delta(p - p')$$

genauso Vollständigkeit

$$\int dp \ |p >< p| = 1$$

Beweis:

$$\int dp \ \ \underbrace{< x|p >}_{=p(x)} \underbrace{< p|x' >}_{=p^*(x')} =< x|x' >= \delta(x - x')$$

andererseits (einsetzen von $p(x)$)

$$\frac{1}{2\pi\hbar}\int dp\ \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}(x-x')p} = \delta(x-x')$$

Wie berechnet sich $\Psi(x)$ aus $\tilde{\Psi}(p)$?

$$\Psi(x) = < x|\Psi > = \int dp\ \underbrace{< x|p >}_{=\varphi_p(x)}\underbrace{< p|\Psi >}_{=\tilde{\Psi}(p)}$$

Einsetzen ergibt

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int dp\ \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}px}\tilde{\Psi}(p)$$

gerade die Vorschrift für die Fourier-Transformation. Die FT ist also eine unitäre Basistransformation im Hilbertraum und beschreibt den Wechsel von der Impuls- in die Ortsdarstellung (und umgekehrt).

In der QM werden wir den *Erweiterten Hilbert-Raum* verwenden müssen, um kontinuierliche Zustände zu beschreiben, z.B. für freie Teilchen oder für Streuzustände. Der erweiterte Hilbert-Raum umfaßt die Hilbert-Vektoren *und* die Dirac-Vektoren.

Kapitel 6

Operatoren im Hilbert-Raum

Ein Operator bildet einen Zustand $|b>$ auf $|a>$ ab:

$$|a>= \hat{O}|b>$$

Für beliebiges $|a>$ gilt

$$\begin{aligned} 1|a> &= |a>, \qquad \text{Eins-Operator} \\ 0|a> &= 0, \qquad \text{Null-Operator} \end{aligned}$$

6.1 Lineare Operatoren

6.1.1 Eigenschaften

$$\begin{aligned} \hat{A}|a+b> &= \hat{A}|a> + \hat{A}|b> \\ \hat{A}|\alpha a> &= \alpha\hat{A}|a> \\ (\hat{A}+\hat{B})|a> &= \hat{A}|a> + \hat{B}|a> \\ \hat{A}\hat{B}|a> &= \hat{A}|\hat{B}a> \\ \text{aber} & \\ \hat{A}\hat{B}|a> &\neq \hat{B}\hat{A}|a> \\ \text{Kommutator} & \\ \left[\hat{A},\hat{B}\right] &\equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \\ \text{Anitkommutator} & \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\left[\hat{A},\hat{B}\right]_+ &\equiv \hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A} \\
\text{Entwicklung:} & \\
\hat{f}(\hat{A}) &= \sum_n c_n \hat{A}^n \qquad \text{Taylor-Reihe} \\
\text{z.B.:} & \\
\mathrm{e}^{\hat{A}} &= 1+\hat{A}+\frac{1}{2}\hat{A}\hat{A}+\frac{1}{6}\hat{A}\hat{A}\hat{A}+...
\end{aligned}
$$

6.1.2 Operatoren als dyadisches Produkt zweier Zustände

Im R^3 gilt: $\sum_i^3 a_i b_i$ = Zahl (Skalarprodukt), $a_i b_j$ = 3x3-Matrix (dyadisches Produkt zweier Vektoren)

Genauso im Hilbertraum: $<a|b>$ = Zahl, $|a><b|$ = Operator

<u>Satz:</u> jeder lineare Operator kann als (unendliche oder endliche) Summe dyadischer Produkte geschrieben werden:

$$\hat{A}=\hat{A}1=\sum_\mu \underbrace{\hat{A}|\varphi_\mu>}_{=|\Phi_\mu>}<\varphi_\mu| = \sum_\mu |\Phi_\mu><\varphi_\mu|$$

6.1.3 Darstellung von Operatoren

$$|b>=\hat{A}|a>$$

Multiplizieren und Eins einschieben (diskrete Basis):

$$<\varphi_\mu|b>=\sum_\nu <\varphi_\mu\hat{A}|\varphi_\nu><\varphi_\nu|a>$$

oder

$$b_\mu=\sum_\nu^N A_{\mu\nu}a_\nu, \qquad \text{N lineare Gleichungen}$$

Matrixelemente

$$A_{\mu\nu}=<\varphi_\mu|\hat{A}|\varphi_\nu>$$

Analog Ortsdarstellung (kontinuierliche Basis):

$$|b>=\hat{A}|a>$$

$$< x|b >= \int dx' \ \ < x\hat{A}|x' >< x'|a >$$

oder

$$b(x) = \int dx' \ A(x,x')a(x')$$

Matrixelemente

$$A(x,x') =< x|\hat{A}|x' >$$

6.2 Spezielle lineare Operatoren

6.2.1 Zueinander inverse Operatoren

$$|b >= \hat{A}|a >, \qquad |a >= \hat{A}^{-1}|b >$$

aber: $\hat{A}^{-1}$ muß nicht existieren (singuläre Matrix)

$$\boxed{\hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\hat{A} = 1}$$

6.2.2 Zueinander adjungierte Operatoren

Definition:

$$< b|\hat{A}|a >=< \hat{A}^{+}b|a >$$

Darstellung:

$$< \varphi_\mu|\hat{A}|\varphi_\nu >=< \hat{A}^{+}\varphi_\mu|\varphi_\nu >=< \varphi_\nu\hat{A}^{+}|\varphi_\mu >^{*}$$

also

$$A_{\mu\nu} = A^{*+}_{\nu\mu}$$

oder

$$\boxed{A^{+}_{\mu\nu} = A^{*}_{\nu\mu}}$$

Daraus

$$\left(\hat{A}^{+}\right)^{+} = \hat{A}, \qquad (\hat{A}\hat{B})^{+} = \hat{B}^{+}\hat{A}^{+}$$

Spezialfall: selbstadjungierte, *hermitische* Operatoren:

$$\begin{aligned}\hat{A}^{+} &= \hat{A} \\ A_{\mu\nu} &= A^{*}_{\nu\mu}\end{aligned}$$

(Bei reellen Matrix-Elementen handelt es sich also um symmetrische Matrizen.)

Satz: Erwartungswerte hermitischer Operatoren sind reell.

$$< A >=< \Psi|\hat{A}|\Psi >=< \hat{A}\Psi|\Psi >=< \Psi|\hat{A}|\Psi >^{*}=< A >^{*}$$

Beispiele: Impuls, Energie (Observable)

6.2.3 Unitäre Operatoren

Definition:

$$\hat{U}^{-1} = \hat{U}^{+} \quad \longleftrightarrow \quad \hat{U}^{+}\hat{U} = 1$$

Unitäre Transformation:

$$\begin{aligned}|a' > &= \hat{U}|a > \\ |b' > &= \hat{U}|b >\end{aligned}$$

damit

$$< b'|a' >=< \hat{U}b|\hat{U}a >=< b|\underbrace{\hat{U}^{+}\hat{U}}_{=1}|a >=< b|a >$$

d.h. das innere Produkt (damit die Norm) sind invariant unter unitären Transformationen. Das entspricht einer orthogonalen Transformation im R^3.

Beispiel Zeitentwicklungsoperator (siehe Kapitel 3.5):

$$\begin{aligned}|\Psi(t) > &= \hat{U}(t)|\Psi(0) > \\ \hat{U}(t) &= \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \\ \hat{U}^{+}(t) &= \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}^{+}t} = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\end{aligned}$$

also

$$< \Psi(t)|\Psi(t) >=< \Psi(0)|\hat{U}^+\hat{U}|\Psi(0) >=< \Psi(0)|\Psi(0) >$$

Erhaltung der Norm.

Allgemein: Operatoren der Form

$$\hat{T} = \mathrm{e}^{i\hat{A}}, \qquad \text{mit} \quad \hat{A} = \hat{A}^+$$

sind unitär.

Wie transformiert sich ein Operator $\hat{A}$ unter unitärer Transformation?

sei

$$\begin{aligned} |b > &= \hat{A}|a > \\ |b' > &= \hat{A}'|a' > \\ |a' > &= \hat{U}|a > \\ |b' > &= \hat{U}|b > \end{aligned}$$

dann (Eins einschieben)

$$\underbrace{\hat{U}|b >}_{=|b'>} = \hat{U}\hat{A}\hat{U}^+ \underbrace{\hat{U}|a >}_{=|a'>}$$

also

$$\hat{A}' = \hat{U}\hat{A}\hat{U}^+$$

was auch schon aus der Matrizenrechnung bekannt ist.

6.2.4 Projektionsoperatoren

Betrachte die Aufspaltung

$$1 = \sum_n^N |\varphi_n >< \varphi_n| = \hat{P} + \hat{Q}$$

sei

$$\hat{P} = \sum_n^L |\varphi_n >< \varphi_n|, \quad \hat{Q} = 1 - \hat{P} = \sum_{L+1}^N |\varphi_n >< \varphi_n|,$$

dann beschreibt $\hat{P}$ die Projektion eines beliebigen Zustandes auf einen Teilraum von H. Ferner gilt

$$\hat{P}^n = \hat{P}, \qquad \hat{Q}^m = \hat{Q}, \qquad n, m > 0$$

6.3 Das Eigenwertproblem hermitischer Operatoren

$$\hat{H} = \hat{H}^+, \qquad |a >= \hat{H}|b >, \quad \text{für beliebiges } |b >$$

für bestimmte Zustände gilt:

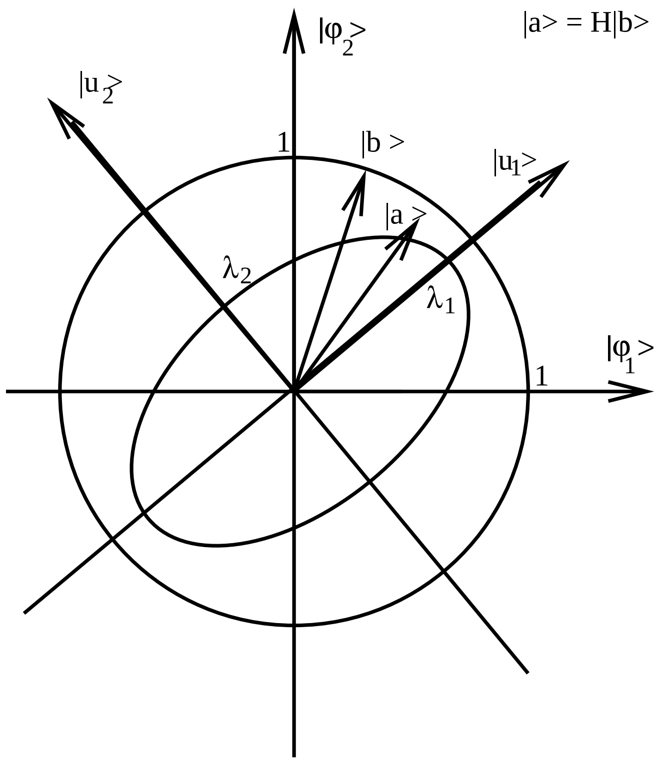
$$\lambda_n|u_n >= \hat{H}|u_n > \qquad n = 1..N$$

mit $|u_n >$ als *Eigenzustände, Eigenvektoren*
und $\lambda_n \epsilon R$ als *Eigenwerte* zu $\hat{H}$.

Beispiel $N = 2$:

$|u_1 >, \quad |u_2 >$

sei $\lambda_1 > \lambda_2$



Die Lösung des Eigenwertproblems besteht also im Auffinden von $|u_n>$ und λ_n.

Sätze:

$$\hat{H}|u_{n\alpha}>=\lambda_n|u_{n\alpha}>, \qquad \alpha = \text{ Entartungsindex}$$

1. Orthogonalität

$$<u_{n\alpha}|u_{n'\alpha'}>=\delta_{nn'}\delta_{\alpha\alpha'}$$

   Entartete Eigenzustände lassen sich über Schmidtsches Verfahren orthogonalisieren.

2. Vollständigkeit

$$\sum_{n\alpha}|u_{n\alpha}><u_{n\alpha}|=1$$

   Aus 1. und 2. folgt: Die Eigenzustände eines hermitischen Operators bilden ein VONS

3. Auffinden der Eigenzustände

   (Wechsel der Bezeichnungsweise: $|u_n>\longrightarrow|u^n>$, α weglassen)

$$\hat{H}|u^n>=\lambda_n|u^n>$$

   Wahl einer Darstellung, Basis $|\varphi_n>,\ n=1...N$:

$$\sum_{m'}^{N}\underbrace{<\varphi_m|\hat{H}|\varphi_{m'}>}_{=H_{mm'}}\underbrace{<\varphi_{m'}|u^n>}_{=u^n_{m'}}=\lambda_n\underbrace{<\varphi_m|u^n>}_{=u^n_m}$$

   oder

$$\sum_{m'}^{N}\left[H_{mm'}-\lambda_n\delta_{mm'}\right]u^n_{m'}=0$$

   Aus der linearen Algebra: es gibt nur nichttriviale Lösungen, wenn die Lösbarkeitsbedingung

$$\text{Det}[...]=0$$

   erfüllt ist. Das liefert ein Polynom in λ vom Grade N der Form

$$c_0 + c_1\lambda + c_2\lambda^2 + ...c_N\lambda^N = 0$$

das heißt es gibt N , im allgemeinen verschiedene, Lösungen

$$\lambda_1, \ \lambda_2, \ ....\lambda_N$$

welche man auch als Spektrum von $\hat{H}$ bezeichnet. Für hermitische Operatoren gilt speziell: Alle λ_n sind reell und haben, bei Entartung gleiche algebraische und geometrische Vielfachheit. D.h. wenn zwei oder mehrere λ_n gleich sind (mehrfache Nullstellen) dann lassen sich die dazugehörenden Zustände immer diagonalisieren (Schmidt). Damit ist die Anzahl der orthogonalen Eigenzustände immer gleich der Dimension des Hilbert-Raumes.

4. Spektraldarstellung

   Der Projektor auf den n-ten Eigenzustand lautet:

$$\hat{P}_n = |u_n >< u_n|$$

   und, wegen Vollständigkeit, $\sum_n^N \hat{P}_n = 1$. Damit gilt die *Spektraldarstellung*

$$\hat{H} = \hat{H}1 = \sum_n^N \hat{H}|u_n >< u_n| = \sum_n^N \lambda_n \hat{P}_n$$

5. Gemeinsame Basis zweier hermitischer Operatoren

$$\begin{aligned} \hat{A}|\varphi_n > &= \alpha_n|\varphi_n >, \qquad |\varphi_n >= \text{VONS} \\ \hat{B}|\varphi_n > &= \beta_n|\varphi_n > \end{aligned}$$

   Betrachte beliebigen Zustand $|\Psi >$:

$$|\Psi >= \sum_n^N |\varphi_n >< \varphi_n|\Psi >$$

   Dann

$$\begin{aligned} \hat{A}\hat{B}|\Psi > &= \sum_n^N \hat{A}\beta_n|\varphi_n >< \varphi_n|\Psi >= \sum_n^N \alpha_n\beta_n|\varphi_n >< \varphi_n|\Psi > \\ \hat{B}\hat{A}|\Psi > &= \sum_n^N \hat{B}\alpha_n|\varphi_n >< \varphi_n|\Psi >= \sum_n^N \beta_n\alpha_n|\varphi_n >< \varphi_n|\Psi > \end{aligned}$$

Daraus

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})|\Psi >= 0$$

Und

$$\left[\hat{A}, \hat{B}\right] = 0$$

Satz: $\hat{A}$ und $\hat{B}$ haben gemeinsame Basis, wenn sie vertauschen und umgekehrt.

6.4 Der Messprozess

6.4.1 Vorbemerkungen

Am Messprozess sind drei Komponenten beteiligt:

1. System (Quantenmechanisch)
2. Messapparatur (Quantenmechanisch, klassisch)
3. Beobachter (klassisch)

Messung bedeutet Wechselwirkung zwischen den Komponenten. Klassisch kann diese WW beliebig klein gemacht werden und beeinflusst dabei die Messung nicht mehr. In der QM kann man jedoch die WW zwischen 1. und 2. nicht vernachlässigen. Eine Messung ändert im allgemeinen den Zustand des Systems.

Der Observablen A wird der (hermitische) Operator $\hat{A}$ zugeordnet. sei

$$\hat{A}|\varphi_\alpha >= a_\alpha|\varphi_\alpha >$$

und ein beliebiger Zustand $|\Psi >$:

$$|\Psi >= \sum_\alpha |\varphi_\alpha >< \varphi_\alpha|\Psi >= \sum_\alpha c_\alpha|\varphi_\alpha >$$

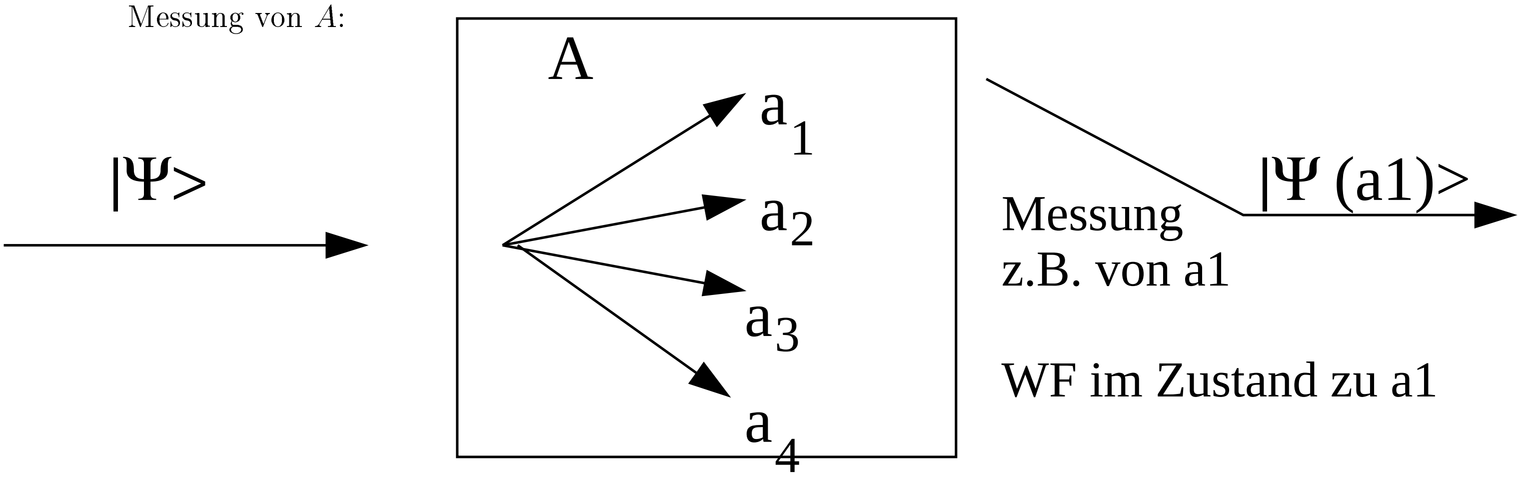
Für den Erwartungswert von A ergibt sich damit:

$$< A >=< \Psi|\hat{A}|\Psi >= \sum_\alpha a_\alpha < |\Psi|\varphi_\alpha >< \varphi_\alpha|\Psi >= \sum_\alpha a_\alpha|c_\alpha|^2$$

wobei $|c_\alpha|^2$ als Wahrscheinlichkeit aufzufassen ist, bei einer Messung den Wert a_α zu finden.

6.4.2 Konsequenzen des Messprozesses

Messung von A:



Vor der Messung sind alle Werte a_i möeglich, d.h. die WF besteht aus (unbekannten) Überlagerungen der Eigenfunktionen $|\varphi_\alpha >$.

Nach der Messung ist ein bestimmtes a_i (das gemessene) realisiert und die WF geht in den Zustand $|\varphi_i >$ über. Eine nochmalige Messung würde wieder zum selben Ergebnis (a_i) führen.

M.a.W.: Die Messung präpariert $|\Psi >$ im Zustand $|\Psi(a_i) >= |\varphi_i >$.

– *Reduktion* der Wellenfunktion

– Änderung, Störung des Zustandes durch Messung

– Projektion auf $|\varphi_i >$

– Fernwirkung wird möglich, EPR-Paradoxon

– Schrödingers Katze

6.4.3 Kombinierte Messung zweier verträglicher Observablen A und B

Klassisch: Reihenfolge darf sich nicht auf das Ergebnis auswirken

QM: Wenn Reihenfolge keine Rolle spielt, sind die Observablen A und B verträglich. Dann gilt:

$$\left[\hat{A}, \hat{B}\right] = 0$$

d.h. das Experiment zur Messung von A stört die Messung von B nicht und umgekehrt.

– $\hat{A}$ und $\hat{B}$ haben gemeinsame Basis.

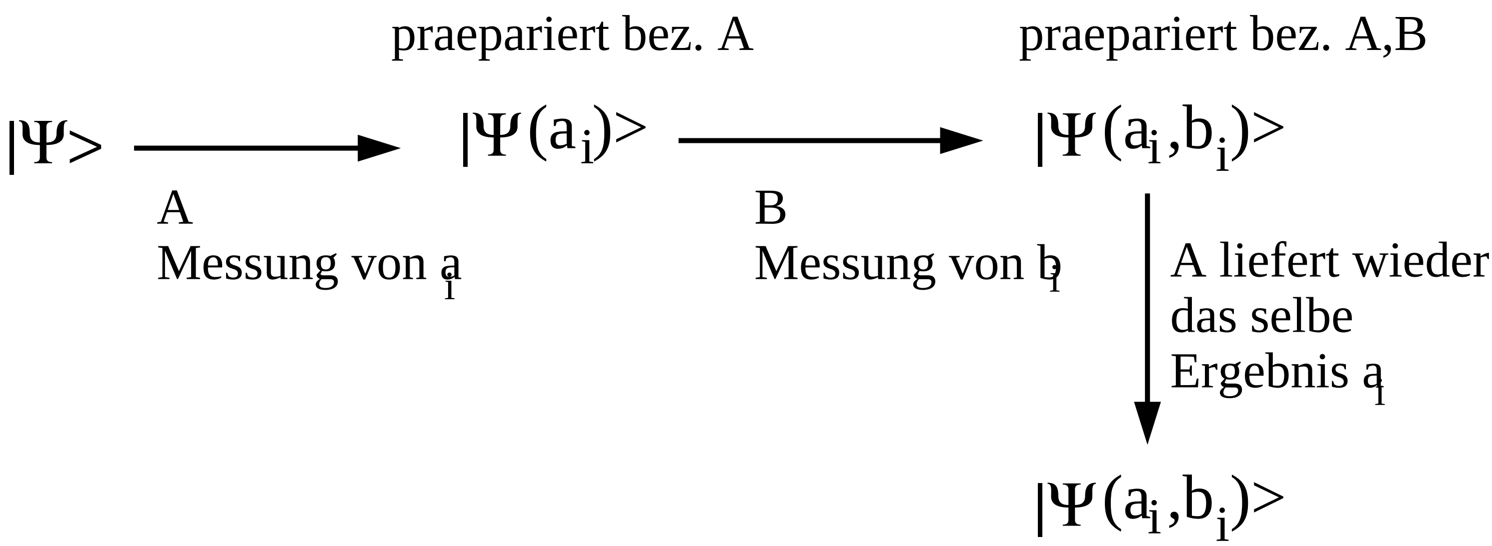
Liegt eine präzise Messung von A vor (d.h. man kann beliebig oft den selben Wert a_α messen), dann ist $|\Psi>$ ein Eigenzustand von $\hat{A}$ zum Eigenwert a_α.

Beweis:

Präzise Messung $\Delta A = 0$.

$$\begin{aligned}(\Delta A)^2 = < A^2 > - < A >^2 &= < \Psi|\hat{A}^2|\Psi > - < \Psi|\hat{A}|\Psi >^2 \\ &= < \varphi_\alpha|a_\alpha^2\varphi_\alpha > - < \varphi_\alpha|a_\alpha\varphi_\alpha >^2 \\ &= a_\alpha^2 \underbrace{< \varphi_\alpha|\varphi_\alpha >}_{=1} - a_\alpha^2 \underbrace{< \varphi_\alpha|\varphi_\alpha >^2}_{=1} \\ &= 0\end{aligned}$$

Betrachte zuerst die Messung von A, dann die von B:



Def.: Die Observablen $A, B, C...M$ bilden einen vollständigen Satz von kommutierenden Observablen, wenn es genau ein gemeinsames System von Eigenzuständen gibt.

Def.: Ein reiner Zustand wird durch Messung eines vollständigen Satzes von kommutierenden Observablen $A, B, C...M$ präpariert:

$$|\Psi >= |\Psi(a_i, b_i, c_i...m_i) > \equiv |a_i, b_i, c_i...m_i >$$

Die Zahlen $a_i, b_i, c_i...m_i$ sind die Quantenzahlen, die den Zustand $|\Psi >$ eindeutig festlegen.

6.4.4 Kombinierte Messung zweier nichtverträglicher Observablen

Messung von A beieinflusst Messung von B und umgekehrt. Es macht keinen Sinn mehr, einen Zustand durch die Quantenzahlen a_i und b_i simultan zu charakterisieren.

Behauptung:

$$(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \geq \frac{1}{4}| < C > |^2 \geq 0, \quad \text{mit} \quad < C >=< \Psi| \left[\hat{A}, \hat{B}\right] |\Psi >$$

Beweis:

$$\begin{aligned} \hat{a} &\equiv \hat{A}- < A > \\ \hat{b} &\equiv \hat{B}- < B > \\ \left[\hat{A}, \hat{B}\right] &= \left[\hat{a}, \hat{b}\right] \\ (\Delta A)^2 &= < \Psi|\hat{a}^2|\Psi > \\ (\Delta B)^2 &= < \Psi|\hat{b}^2|\Psi > \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$(\Delta A)^2(\Delta B)^2 =< \hat{a}\Psi|\hat{a}|\Psi >< \hat{b}\Psi|\hat{b}|\Psi >\geq | < \hat{a}\Psi|\hat{b}|\Psi > |^2$$

wobei für die letzte Umformung die Schwartzsche Ungleichung verwendet wurde. Für die weitere Rechnung benutzen wir

$$\hat{a}\hat{b} = \frac{1}{2}\underbrace{(\hat{a}\hat{b} + \hat{b}\hat{a})}_{=\hat{\gamma}} + \frac{1}{2}\underbrace{\left[\hat{a}, \hat{b}\right]}_{=\hat{\epsilon}}$$

d.h., jeder Operator läßt sich in einen hermitischen und einen antihermitischen Anteil zerlegen. Für antihermitische Operatoren gilt

$$\hat{\epsilon}^+ = -\hat{\epsilon}$$

und deshalb

$$< \epsilon > = < \Psi|\hat{\epsilon}|\Psi > = - < \hat{\epsilon}\Psi|\Psi > = - < \Psi|\hat{\epsilon}|\Psi >^* = - < \epsilon >^*$$

d.h. ihre Erwartungswerte müssen rein imaginär sein.

Weitere Umformungen:

$$\begin{aligned} | < \hat{a}\Psi|\hat{b}|\Psi > |^2 &= | < \Psi|\hat{a}\hat{b}|\Psi > |^2 \\ &= \frac{1}{4}\left| \underbrace{< \Psi|\hat{\gamma}|\Psi >}_{\text{reell}} + \underbrace{< \Psi|\hat{\epsilon}|\Psi >}_{\text{imaginär}} \right|^2 \\ &= \frac{1}{4}\underbrace{| < \Psi|\hat{\gamma}|\Psi > |^2}_{\geq 0} + \frac{1}{4}| < \Psi|\hat{\epsilon}|\Psi > |^2 \end{aligned}$$

und damit endlich

$$(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \geq \frac{1}{4}| < \Psi| \left[\hat{A}, \hat{B}\right] |\Psi > |^2$$

Verallgemeinerte Heisenbergsche Unschärferelation.

Speziell für Impuls-Ort gilt also: $\hat{A} = x,\ \hat{B} = -i\hbar\frac{d}{dx}$ und $\left[\hat{A}, \hat{B}\right] = i\hbar$:

$$\boxed{(\Delta x)(\Delta p) \geq \frac{1}{2}\hbar}$$

6.5 Die Dichtematrix, der statistische Operator

Ein <u>reiner Zustand</u> wird nach 6.4.3 durch einen Satz von Quantenzahlen $a_i, b_i, ...m_i$ festgelegt:

$$|\Psi > = |\Psi(a_i, b_i, ...m_i) >$$

Dies ist für kompliziertere Stysteme nicht mehr möglich, für ein Gas würde man z.B. ca. 10^{23} verschiedene Quantenzahlen benötigen. Wie schon in der klassischen Mechanik muss man statistische Methoden verwenden. Sind nicht alle Quantenzahlen bekannt, so liegt kein reiner Zustand (als Hilbert-Vektor) vor, sondern ein gemischter Zustand. Zur Abkürzung führen wir den Index m stellvertretend für alle Quantenzahlen ein, d.h. der Satz m beschreibt den Zustand

$$|\Psi(a_i, b_i, ...m_i) >= |\Psi_m >$$

als reinen Zustand eindeutig. Sind nicht alle Quantenzahlen von m bekannt, führt man die Wahrscheinlichkeit

$$P_m, \qquad 0 \leq P_m \leq 1, \qquad \sum_m P_m = 1$$

ein, mit der sich das System im Zustand $|\Psi_m >$ befindet. Die Wahrscheinlichkeit P_m muss also nicht aus quantenmechanischen Gründen eingeführt werden, sondern alleine wegen fehlender Information (unvollständiger Preparation) des Systems. Für den Erwartungswert eines Operators $\hat{A}$ erhält man jetzt:

$$< A >= \sum_m P_m < \Psi_m|\hat{A}|\Psi_m >$$

also einmal die übliche quantenmechanische Mittelung, bei der die Phasen der Wellenfunktionen eine Rolle spielen (Interferenzen), und zusätzlich noch eine Mittelung über die Amplituden.

Man definiert die Dichtematrix (eigentlich Dichteoperator)

$$\hat{\rho} = \sum_m P_m|\Psi_m >< \Psi_m|$$

Damit lässt sich der Erwartungswert umformulieren:

$$\begin{aligned}
< A > &= \sum_m P_m < \Psi_m|\hat{A}|\Psi_m > \\
&= \sum_m P_m \sum_{ij} < \Psi_m|\varphi_i > \underbrace{< \varphi_i|\hat{A}|\varphi_j >}_{A_{ij}} < \varphi_j|\Psi_m > \\
&= \sum_{ij} A_{ij} \underbrace{\sum_m P_m < \varphi_j|\Psi_m >< \Psi_m|\varphi_i >}_{\rho_{ji}} \\
&= \sum_{ij} A_{ij}\rho_{ji} = \sum_i (\underline{A\rho})_{ii} = \mathrm{Spur}(\underline{A\rho})
\end{aligned}$$

Wir erhalten also

$$\boxed{< A >= \mathrm{Spur}(\underline{A\rho}) = \mathrm{Spur}(\underline{\rho A})}$$

D.h. die Kenntnis von $\hat{\rho}$ erlaubt die Berechnung sämtlicher Erwartungswerte, der gemischte Zustand wird durch $\hat{\rho}$ soweit wie durch die unvollständige Präparation möglich ist, beschrieben. Entwickelt sich das System in der Zeit, so gilt

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}(t)$$

und man benötigt eine Bewegungsgleichung für $\hat{\rho}(t)$, die die quantenmechanische Verallgemeinerung der Liouville-Gleichung darstellt (siehe Abschn. 7.3 über die Heisenbergsche Bewegungsgleichung für Operatoren).

Kapitel 7

Dynamik der Quantensysteme

7.1 Darstellungen der Schrödingergleichung

Zunächst darstellungsfreie Formulierung:

$$i\hbar|\dot{\Psi}(t) >= \hat{H}(t)|\Psi(t) >$$

Formale Lösung:

$$|\Psi(t) >= \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\hat{H}(t')dt'}|\Psi(t_0) >$$

Ortsdarstellung:

$$i\hbar\underbrace{< x|\dot{\Psi} >}_{=\dot{\Psi}(x)} = \int dx' \ \underbrace{< x|\hat{H}|x' >}_{=H(x,x')}\underbrace{< x'|\Psi >}_{=\Psi(x')}$$

oder

$$i\hbar\dot{\Psi}(x) = \int dx' \ H(x,x')\Psi(x'), \quad \text{Darstellung in kontinuierlicher Basis}$$

genauso wäre eine Darstellung in einer diskreten Basis möglich ("Matrizenmechanik"):

$$i\hbar\dot{a}_n = \sum_m H_{nm}a_m$$

Wie läßt sich $< x|\hat{H}|x' >$ ausdrücken?

Betrachte

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \hat{V}$$

Wir berechnen zunächst

$$< x|\hat{p}^2|x' >= \int \int dp' \ dp'' \ \ < x|p' >< p'|\hat{p}^2|p'' >< p''|x' >$$

mit

$$< p'|\hat{p}^2|p'' >= p''^2 < p'|p'' >= p''^2 \delta(p' - p'')$$

ergibt sich

$$< x|\hat{p}^2|x' >= \int dp' \ \ < x|p' > \ p'^2 \ \ < p'|x' >$$

und mit

$$< x|p >= p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}px}$$

weiter

$$= -\frac{\hbar}{2\pi} \int dp \ \frac{d^2}{dx^2} \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}p(x-x')} = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \delta(x - x')$$

also

$$< x|\hat{H}|x' >= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \delta(x - x')$$

und endlich

$$i\hbar\dot{\Psi}(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V(x)\Psi(x)$$

7.2 Das Schrödinger-Bild

– wurde bisher verwendet

$A \longrightarrow \hat{A}_S$, wobei $\hat{A}_S$ höchstens explizit von der Zeit abhängt. Die Zeitabhängigkeit einer Obbservablen steckt in der Wellenfunktion:

$$< A(t) >=< \Psi_S(t)|\hat{A}_S|\Psi_S(t) >$$

mit $|\Psi_S(t) >$ als Lösung der zeitabh. Schrödingergleichung, formal:

$$|\Psi_S(t) >= \hat{U}(t)|\Psi(0) >$$

oder

$$< A(t) >=< \Psi(0)|\hat{U}^+(t)\hat{A}_S\hat{U}(t)|\Psi(0) >$$

7.3 Das Heisenberg-Bild

man definiert

$$\hat{A}_H(t) \equiv \hat{U}^+(t)\hat{A}_S\hat{U}(t), \qquad \text{unitäre Transformation}$$

als den Operator $\hat{A}_s$ im Heisenberg-Bild. Die Zeitabhängigkeit steckt jetzt ganz im Operator, die Wellenfunktionen sind zeitunabhängig:

$$|\Psi_H >= |\Psi(0) >$$

nach wie vor gilt

$$< A(t) >=< \Psi_H|\hat{A}_H(t)|\Psi_H >$$

Anstatt der Schrödingergleichung brauchen wir jetzt eine Bewegungsgleichung für $\hat{A}_H(t)$.

$$\frac{d}{dt}\hat{A}_H = \dot{\hat{U}}^+\hat{A}_S\hat{U} + \hat{U}^+\hat{A}_S\dot{\hat{U}} + \hat{U}^+\dot{\hat{A}}_S\hat{U}$$

mit

$$\dot{\hat{U}} = \frac{\partial}{\partial t}\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}\hat{U}, \qquad \dot{\hat{U}}^+ = \frac{i}{\hbar}\hat{H}\hat{U}^+$$

erhalten wir

$$\frac{d}{dt}\hat{A}_H = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{U}^+\hat{A}_S\hat{U} - \hat{U}^+\hat{A}_S\hat{U}\hat{H}) + \hat{U}^+\dot{\hat{A}}_S\hat{U}$$

oder

$$\boxed{\frac{d}{dt}\hat{A}_H = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H},\hat{A}_H\right] + \frac{\partial \hat{A}_H}{\partial t}}$$

was als *Heisenbergsche Bewegungsgleichung* bezeichnet wird.

Man sieht, daß Observablen, deren Operatoren mit $\hat{H}$ vertauschen, Erhaltungsgrößen sind.

Erinnerung an die klassische Mechanik:

Observable $F(p_k, q_k, t)$

Bewegungsgleichung:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}F &= \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial F}{\partial q_k}\frac{dq_k}{dt} + \sum_k \frac{\partial F}{\partial p_k}\frac{dp_k}{dt} \\
&= \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial F}{\partial q_k}\frac{\partial H}{\partial p_k} - \sum_k \frac{\partial F}{\partial p_k}\frac{\partial H}{\partial q_k} \\
&= \frac{\partial F}{\partial t} + \{H, F\}
\end{aligned}$$

mit der Poisson-Klammer $\{H, F\}$. Verschwinden der Poissonklammer bedeutet hier, daß F eine Konstante der Bewegung (Erhaltungsgröße) ist.

Es zeichnet sich die formale Zuordnung ab:

Klassische Mechanik		Quantenmechanik
Poisson-Klammer	$\longrightarrow$	Kommutator
$\{H, F\}$	$\longrightarrow$	$\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H},\hat{F}\right]$
$p(t),\ q(t)$	$\longrightarrow$	$\hat{p}_H(t),\ \hat{q}_H(t)$

7.4 Das Dirac-Bild

– Wechselwirkungsbild, wichtig für *Störungstheorie* (siehe v.w.u.).

– Verteilung der Zeitabh. auf $|\Psi>$ und $\hat{A}$.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$$

– H_0 zeitunabh., Lösung bekannt (ungestörtes Problem)

– H_1 (kleine) Störung

Zeitentwicklungsoperator:

$$\hat{U}_0(t) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}$$

und

$$\Psi_S(t) >= \hat{U}_0(t)|\Psi_D(t)>$$

$$\hat{A}_D(t) = \hat{U}_0^+(t)\hat{A}_S\hat{U}_0(t)$$

Bewegungsgleichung (Rechnung wie oben)

$$\boxed{\frac{d}{dt}\hat{A}_D = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_0, \hat{A}_D\right] + \frac{\partial \hat{A}_D}{\partial t}}$$

Für die Wellenfunktion:

$$\hat{U}_0^+ \cdot | \qquad i\hbar\dot{\hat{U}}_0|\Psi_D> + i\hbar\hat{U}_0|\dot{\Psi}_D> = \hat{H}_0\hat{U}_0|\Psi_D> + \hat{H}_1\hat{U}_0|\Psi_D>$$

die jeweils ersten Terme auf beiden Seiten heben sich heraus und man erhält:

$$i\hbar|\dot{\Psi}_D> = \hat{U}_0^+\hat{H}_1\hat{U}_0|\Psi_D> = \hat{H}_{1D}|\Psi_D>$$

$$\boxed{i\hbar|\dot{\Psi}_D> = \hat{H}_{1D}|\Psi_D>}$$

7.5 Zusammenfassung

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$$

	Schrödinger	Heisenberg	Dirac
Wellenf.	$i\hbar\lvert\dot{\Psi}_S = \hat{H}\lvert\Psi_S >$	$\lvert\dot{\Psi}_H >= 0$	$i\hbar\lvert\dot{\Psi}_D >= \hat{H}_{1D}\lvert\Psi_D >$
Operator	$\frac{d\hat{A}_S}{dt} = \frac{\partial\hat{A}_S}{\partial t}$	$\frac{d}{dt}\hat{A}_H = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}, \hat{A}_H\right] + \frac{\partial\hat{A}_H}{\partial t}$	$\frac{d}{dt}\hat{A}_D = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_0, \hat{A}_D\right] + \frac{\partial\hat{A}_D}{\partial t}$

Teil III

Exakt lösbare Probleme

Kapitel 8

Der harmonische Oszillator

– Schwingungen in einer Dimension

8.1 Hamiltonfunktion und Hamiltonoperator

Potentielle Energie: $V(x) = \frac{1}{2}Dx^2$, oder mit $\omega_0 = \sqrt{D/m}$:

$$V(x) = \frac{m\omega_0^2}{2}x^2$$

Damit Hamiltonfunktion:

$$H(x,p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2}{2}x^2$$

In der klassischen Mechanik folgt aus den Hamiltonschen Gleichungen

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} \\ \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial x} = -m\omega_0^2 x \end{aligned}$$

die Bewegungsgleichung für $x(t)$:

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0$$

die die allgemeine Lösung

$$x(t) = a_1 \mathrm{e}^{i\omega_0 t} + a_2 \mathrm{e}^{-i\omega_0 t}$$

besitzt (harmonische Schwingungen mit der Frequenz ω_0).

Die quantenmechanische Behandlung geht so:

1. Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2}{2}\hat{x}^2$$

2. Zeitabh. Schrödingergleichung:

$$\hat{H}|\Psi(t) >= i\hbar|\dot{\Psi}(t) >$$

3. Daraus Berechnung von $|\Psi(t) >$, insbesondere stationäre Lösungen und die dazugehörenden Energieniveaus. Formale Lösung:

$$|\Psi(t) >= \sum_n c_n \mathrm{e}^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}}|n >$$

wähle

$$\hat{H}|n >= E_n|n >$$

d.h. die $|n >$ sind Eigenfunktionen von $\hat{H}$ zu den Eigenwerten E_n und bilden damit ein VONS ($\hat{H}$ ist hermitisch). Dann

$$|\Psi(t) >= \sum_n c_n \mathrm{e}^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}|n >= \sum_n c_n \mathrm{e}^{-i\frac{\omega_n t}{\hbar}}|n >$$

wobei

$$\omega_n \equiv \frac{E_n}{\hbar}$$

(Achtung: $\omega_0 = E_0/\hbar$ nicht mit dem ω_0 aus $\hat{H}$ verwechseln!)

8.2 Ortsdarstellung

$$\hat{H}|n >= E_n|n >$$

Einschieben der Eins und Projektion auf $< x|$:

$$\int dx' \ < x|\hat{H}|x' >< x'|n >= E_n \underbrace{< x|n >}_{\Psi_n(x)}$$

und damit

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega_0^2}{2}x^2\right)\Psi_n(x) = E_n\Psi_n(x)$$

+ Randbedingungen, normalerweise fordert man

$$\Psi_n(x) \to 0 \quad \text{für} \quad x \to \pm\infty$$

Lineares Eigenwertproblem, aus dem eindeutig die Funktionen $\Psi_n(x)$ sowie das Spektrum E_n folgt. Lösung z.B. durch die *Sommerfeldsche Polynommethode*, siehe Nolting V.1, S 288 ff. Hier folgt der elegantere Weg:

8.3 Fockdarstellung

Man definiert zunächst zwei Operatoren:

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}\left(\sqrt{m\omega_0}\hat{x} + i\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\omega_0}}\right)$$
$$\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}\left(\sqrt{m\omega_0}\hat{x} - i\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\omega_0}}\right)$$

dann ist

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = -\frac{i}{2\hbar}\left(\underbrace{[\hat{x}, \hat{p}]}_{i\hbar} - \underbrace{[\hat{p}, \hat{x}]}_{-i\hbar}\right) = 1$$

Der Hamiltonoperator läßt sich ausdrücken als (einsetzen)

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hbar\omega_0(\hat{a}\hat{a}^+ + \hat{a}^+\hat{a}) = \hbar\omega_0\left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega_0\left(\hat{N} + \frac{1}{2}\right)$$

mit dem hermitischen Besetzungszahloperator

$$\hat{N} \equiv \hat{a}^+\hat{a}$$

Damit zeitunabh. Schrödingergl.:

$$\hbar\omega_0\left(\hat{N} + \frac{1}{2}\right)|n> = E_n|n>$$

oder

$$\boxed{\hat{N}|n> = N_n|n>}$$

wobei

$$N_n \equiv \frac{E_n}{\hbar\omega_0} - \frac{1}{2} \tag{8.1}$$

Das Funtionensystem $|n>$ hat verschiedene wichtige Eigenschaften, die im folgenden bewiesen werden.

8.3.1 Semidefinites Spektrum

Es gilt $N_n \geq 0$, Beweis:

$$<\Psi|\hat{N}|\Psi> = <\Psi|\hat{a}^+\hat{a}|\Psi> = <\hat{a}\Psi|\hat{a}|\Psi> = ||\hat{a}\Psi||^2$$

8.3.2 Vernichtungsoperator

Es gilt

$$\hat{N}\hat{a}|n> = (N_n - 1)\hat{a}|n>$$

Beweis:

$$\hat{N}\hat{a} = \hat{a}^+\hat{a}\hat{a} = (\hat{a}\hat{a}^+ - 1)\hat{a} = \hat{a}\hat{N} - \hat{a}$$

$$\hat{N}\hat{a}|n >= \hat{a}\hat{N}|n > -\hat{a}|n >= \hat{a}(N_n - 1)|n >= (N_n - 1)\hat{a}|n >$$

also ist der Zustand $m >= \hat{a}|n >$ auch Eigenzustand zu $\hat{N}$ mit dem Eigenwert $N_m = N_n - 1$. Deshalb wird $\hat{a}$ als Vernichtungsoperator bezeichnet, weil er ein “Energiequant” vernichtet.

8.3.3 Grundzustand

Wegen 8.3.1 muss ein Grundzustand existieren, er sei bezeichnet als $|0>$ und definiert durch $0 \leq N_0 \leq 1$. Was ergibt die Anwendung von $\hat{a}$ auf den Grundzustand? Zunächst

$$\hat{N}\hat{a}|0 >= (N_0 - 1)\hat{a}|0 >= N_{-1}\hat{a}|0 >$$

Das kann nicht sein, weil $N_{-1} < 0$, in Widerspruch zu (8.3.1). Also muss gelten

$$\boxed{\hat{a}|0 >= 0}$$

Damit ist der Grundzustand definiert, d.h. er läßt sich berechnen. Der Eigenwert N_0 folgt sofort aus

$$N_0 =< 0|\hat{N}|0 >=< 0|\hat{a}^+\hat{a}|0 >=< \hat{a}0|\hat{a}0 >= 0$$

oder

$$\boxed{N_0 = 0}$$

8.3.4 Erzeugungsoperator

Es gilt

$$\hat{N}\hat{a}^+|n >= (N_n + 1)\hat{a}^+|n >$$

Beweis:

$$\hat{N}\hat{a}^+ = \hat{a}^+\hat{a}\hat{a}^+ = \hat{a}^+(\hat{a}^+\hat{a} + 1) = \hat{a}^+\hat{N} + \hat{a}^+$$

$$\hat{N}\hat{a}^+|n>= \hat{a}^+\hat{N}|n> + \hat{a}^+|n>= \hat{a}^+(N_n + 1)|n>= (N_n + 1)\hat{a}^+|n>$$

also ist der Zustand $m>= \hat{a}^+|n>$ auch Eigenzustand zu $\hat{N}$ mit dem Eigenwert $N_m = N_n + 1$. Deshalb wird $\hat{a}^+$ als Erzeugungsoperator bezeichnet, weil er ein Energiequant erzeugt.

Damit lassen sich, ausgehend vom Grundzustand, alle höheren Zustände bis auf eine Konstante α_n konstruieren:

$$|1>= \alpha_1\hat{a}^+|0>, \qquad |2>= \alpha_2\hat{a}^+|1>= \alpha_2\alpha_1\left(\hat{a}^+\right)^2|0>, \qquad etc.$$

oder

$$|n>= \alpha_n\alpha_{n-1}...\alpha_1\left(\hat{a}^+\right)^n|0>$$

die α_n können o.B.d.A. reell gewählt werden und werden durch die Normierung festgelegt. Sei der Zustand $|n-1>$ schon normiert,

$$<n-1|n-1>= 1$$

dann soll gelten:

$$\begin{aligned}
1 =<n|n> &= \alpha_n^2 < \hat{a}^+(n-1)|\hat{a}^+|n-1> \\
&= \alpha_n^2 < n-1|\hat{a}\hat{a}^+|n-1> \\
&= \alpha_n^2 < n-1|\hat{a}^+\hat{a} + 1|n-1> \\
&= \alpha_n^2 < n-1|n-1+1|n-1> \\
&= \alpha_n^2 n < n-1|n-1>= \alpha_n^2 n
\end{aligned}$$

also

$$\boxed{\alpha_n = \frac{1}{\sqrt{n}}}$$

Damit haben wir die

8.3.5 Eigenzustände

$$\boxed{|n>= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\hat{a}^+\right)^n |0>}$$

8.3.6 Spektrum

aus 8.3.4 folgt sofort $N_n = N_0 + n$ und mit $N_0 = 0$ aus 8.3.3:

$$N_n = n$$

oder aus (8.1)

$$\boxed{E_n = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right)}$$

in Übereinstimmung mit der intuitiven Bohrschen Erklärung des schwarzen Strahlers.

8.4 Eigenfunktionen in der Ortsdarstellung

Konstruktion des Grundzustandes aus 8.3.3:

$$\hat{a}|0>= 0, \qquad \int dx' \; < x|\hat{a}|x' > \underbrace{< x'|0 >}_{\Psi_0(x')} = 0$$

Ortsdarstellung von $\hat{a}$:

$$< x|\hat{a}|x' >= \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{m\omega_0}x + \frac{\hbar}{\sqrt{m\omega_0}}\frac{d}{dx}\right) \delta(x - x')$$

Umskalierung: y $= x\sqrt{m\omega_0/\hbar}$

$$\left(y + \frac{d}{dy}\right) \Psi_0(y) = 0$$

Integration (Trennung der Variablen) und Normierung:

$$\boxed{\Psi_0(y) = \left(\frac{m\omega_0}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}y^2}}$$

Für die angeregten Zustände erhält man nach 8.3.5:

$$\boxed{\Psi_n(y) = \frac{1}{\sqrt{n!}}\frac{1}{2^{n/2}}\left(y - \frac{d}{dy}\right)^n \Psi_0(y)}$$

was sich auch schreiben läßt als:

$$\Psi_n(y) = \left(\frac{m\omega_0}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{n!}}\frac{1}{2^{n/2}} \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}y^2} H_n(y)$$

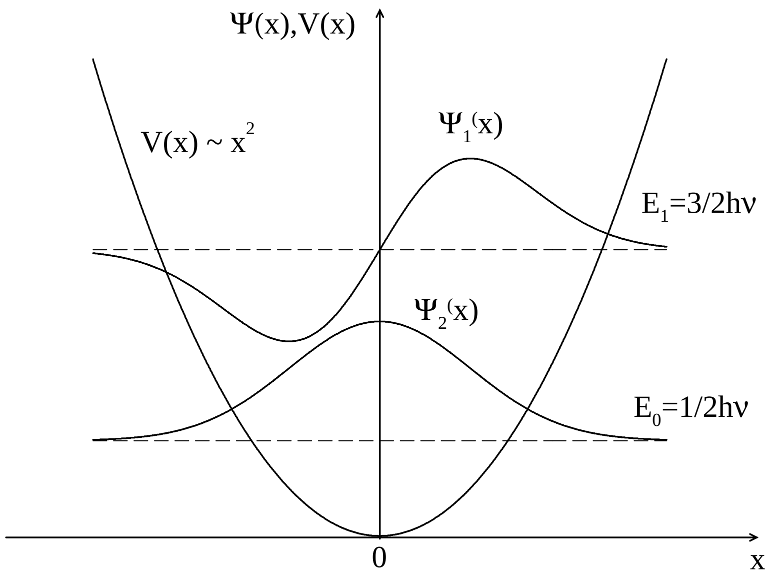
wobei $H_n(y)$ die Hermitschen Polynome bezeichnet:

$$H_n(y) = \mathrm{e}^{\frac{1}{2}y^2}\left(y - \frac{d}{dy}\right)^n \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}y^2}$$

Anmerkung: Das hermitsche Polynom H_n ist reell und vom Grade n. Außerdem gilt die Symmetrie

$$H_n(-y) = (-1)^n H_n(y)$$

was dann entsprechend auch für die Wellenfunktionen gilt.



Kapitel 9

Das Wasserstoffproblem

– analog zum Kepler-Problem aus klassischer Mechanik

9.1 Impulsoperator und Translation

betrachte den Translationsoperator

$$\hat{T}(a)\Psi(x) = \Psi(x+a), \qquad \Psi(x) \text{ sei beliebiger Zust.}$$

$\hat{T}(a)$ beschreibt offensichtlich eine Translation in x-Richtung um den Wert a.

Andererseits gilt (Taylor-Reihe):

$$\begin{aligned}\Psi(x+a) &= \Psi(x) + \frac{d\Psi}{dx}a + \frac{1}{2}\frac{d^2\Psi}{dx^2}a^2 + ... \\ &= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(a\frac{d}{dx}\right)^n \Psi(x) = \mathrm{e}^{a\frac{d}{dx}}\Psi(x)\end{aligned}$$

und damit

$$\boxed{\hat{T}(\mathbf{a}) = \mathrm{e}^{\frac{i\mathbf{a}\hat{\mathbf{p}}}{\hbar}}}$$

als <u>unitärer Translationsoperator</u>. Der sogenannte *Generator der Translation* beschreibt infinitesimale Translationen und lautet (Taylor):

$$\boxed{\hat{T}_\varepsilon(\varepsilon) = 1 + \frac{i\varepsilon\hat{\mathbf{p}}}{\hbar}}$$

Translationsinvariante Probleme:

sei

$$\hat{H}\varphi(x) = E\varphi(x),$$

dann gilt

$$\hat{H}\varphi(x+a) = E\varphi(x+a),$$

wenn

$$\left[\hat{H}, \hat{T}(a)\right] = 0$$

d.h. $\varphi(x)$ ist gleichzeitig Eigenfunktion von $\hat{H}$ und $\hat{T}$. Andererseits gilt dann aber auch

$$\hat{H}(x+a) = \hat{T}(a)\hat{H}(x)\hat{T}(a)^{+} = \hat{T}(a)\hat{T}(a)^{+}\hat{H}(x) = \hat{H}(x)$$

d.h. Translationsinvarianz von $\hat{H}$.

Zwischenbemerkung:

sei $\varphi(x)$ Eigenfunktion zu $\hat{T}$ mit Eigenwert α. Wegen

$$\hat{T}(a)\varphi(x) = \varphi(x+a) = \alpha\varphi(x)$$

gilt auch

$$\varphi(x+na) = \alpha^{n}\varphi(x)$$

und deshalb

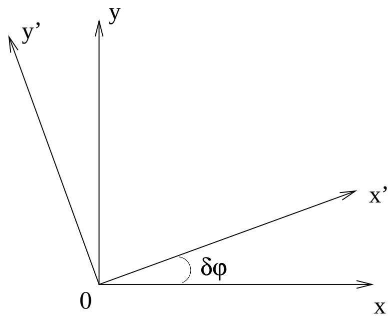
$$\varphi(x) = \mathrm{e}^{ikx}u_k(x), \qquad \text{mit} \qquad u_k(x) = u_k(x+a)$$

Fuer periodische Hamiltonoperatoren ist das dann auch Eigenfunktion zu $\hat{H}$, was als <u>Blochsches Theorem</u> bezeichnet wird.

9.2 Drehimpuls und Rotation

Betrachte infinitesimale Drehung um Winkel $\delta\varphi$ in $xy-$Ebene:

$x' = x + y\delta\varphi$
$y' = y - x\delta\varphi$
$z' = z$
$\hat{R}_z(\delta\varphi)\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}')$
$\hat{R}_z$ ist der Generator
der Rotationen um z-Achse



$$\begin{aligned}\Psi(x', y', z') &= \Psi(x + y\delta\varphi, y - x\delta\varphi, z) \\ &= \Psi(\mathbf{r}) + \left[\frac{\partial\Psi}{\partial x}y - \frac{\partial\Psi}{\partial y}x\right]\delta\varphi \\ &= \left[1 - \frac{i}{\hbar}\hat{L}_z\right]\Psi(\mathbf{r}),\end{aligned}$$

mit

$$\hat{L}_z = (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}})_z$$

also

$$\hat{R}_z(\delta\varphi) = 1 - \frac{i}{\hbar}\hat{L}_z$$

Daraus folgt schließlich der Operator für Drehungen um endliche Winkel:

$$D(\varphi) = \lim_{n\to\infty}\hat{R}^n(\varphi/n) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\varphi\hat{\mathbf{L}}}$$

Drehimpulsoperator (hermitisch) in Ortsdarstellung:

$$\hat{L} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = i\hbar\left[\begin{array}{c} z\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z} \\ x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x} \\ y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\end{array}\right]$$

und in Kugelkoordinaten

$$\hat{L} = i\hbar \begin{bmatrix} \sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi} \\ -\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi} \\ -\frac{\partial}{\partial\varphi} \end{bmatrix}$$

Vertauschungsrelationen:

$$\left[\hat{L}_x, \hat{L}_y\right] = i\hbar\hat{L}_z, \qquad \text{und zyklisch}$$

$$\left[\hat{\mathbf{L}}, \hat{L}^2\right] = 0$$

d.h. die Observablen $< \hat{L}^2 >$ und eines der drei $< \hat{L}_i >$ sind gleichzeitig scharf messbar.

9.3 Symmetrien und Erhaltungsgrößen

Erinnerung an klass. Mechanik: zyklische Variable

Beispiel Freies Teilchen: $H(p,q) = H(p) = \frac{p^2}{2m}$

q ist zyklisch, folglich ist H invariant unter der Trafo $q \to q + a$ (Translation um beliebiges a). Weiter gilt

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = 0$$

also ist $p = \text{const.}$, der Impuls ist eine konstante der Bewegung, Impulserhaltung

Noether-Theorem: Das Vorhandensein einer Symmetrietransformation, unter der H invariant ist (hier: zyklische Variable) bedingt einen Erhaltungssatz.

In der Quantenmechanik:

Translationsinvarianz: Wegen (freies Teilchen)

$$[\hat{H}, \hat{T}(a)] = 0 \qquad \text{für alle } a$$

gilt auch

$$[\hat{H}, \hat{p}] = 0$$

und daraus (Heisenbergbild):

$$\frac{d}{dt}\hat{p} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{p}] = 0$$

also

$$\frac{d}{dt} < \hat{p} >= 0$$

Genauso gilt bei Rotationsinvarianz

$$[\hat{H}, \hat{L}_i] = 0, \qquad i = x, y, z$$

das ist nur möglich, wenn $\hat{H}$ nur von $\mathbf{p}$ und von r abhängt, was bei einer Zentralkraft der Fall ist. Dann gilt aber auch

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$$

und damit sind die einzelnen Drehimpulskomponenten sowie der Betrag von $\mathbf{L}$ Erhaltungsgrößen:

$$\frac{d}{dt} < \hat{\mathbf{L}} >= 0, \qquad \frac{d}{dt} < \hat{L}^2 >= 0$$

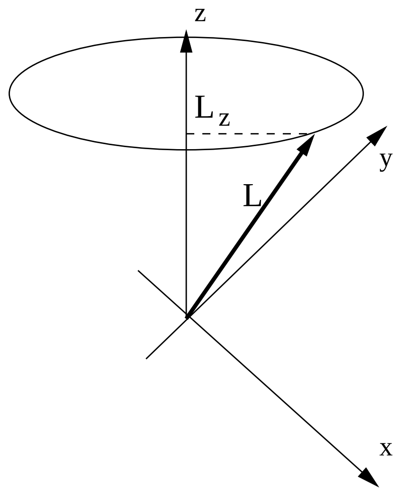
Wegen der Vertauschbarkeit lassen sich simultane Eigenzustände zu $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ und zu einem $\hat{L}_i$, z.B. $\hat{L}_z$ finden:

$$\begin{aligned}
\hat{H}\varphi &= E\varphi \\
\hat{L}^2\varphi &= \hbar^2\lambda\varphi \\
\hat{L}_z\varphi &= \hbar\mu\varphi
\end{aligned}$$

9.4 Drehimpulseigenzustände

– Konstruktion von $|j, m>$

– Operatorenmethode



L^2 und L_z sind simultan bestimmbar.

9.4.1 Eigenwerte

sei

$$\begin{aligned} \hat{J}^2|j,m> &= \lambda_j|j,m> \\ \hat{J}_z|j,m> &= \mu_m|j,m> \end{aligned}$$

mit $\hat{\mathbf{J}} \equiv \hat{\mathbf{L}}/\hbar$. Außerdem gilt (Hermitizität)

$$\lambda_j,\ \mu_m \epsilon R, \qquad \lambda_j \geq 0$$

und

$$< j,m|j',m' >= \delta_{jj'}\delta_{mm'}$$

Wir bilden

$$< j,m|\hat{J}_x^2|j,m > + < j,m|\hat{J}_y^2|j,m > = < j,m|\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2|j,m > = \lambda_j - \mu_m^2 \geq 0$$

daraus

$$\boxed{-\sqrt{\lambda_j} \leq \mu_m \leq \sqrt{\lambda_j}} \tag{9.1}$$

9.4.2 Leiteroperatoren

Wir führen die Operatoren

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y, \qquad \hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y$$

ein. Dann gilt:

$$\hat{J}_+^+ = \hat{J}_-, \qquad \hat{J}^2 = \hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_z^2 - \hat{J}_z$$

Weiter gelten die Kommutatorrelationen:

$$\begin{aligned} \left[\hat{J}_\pm, \hat{J}_z\right] &= \mp\hat{J}_\pm \\ \left[\hat{J}_+, \hat{J}_-\right] &= 2\hat{J}_z \\ \left[\hat{J}^2, \hat{J}_\pm\right] &= 0 \end{aligned}$$

Behauptung: $\hat{J}_\pm|j,m>$ ist

1. immer noch Eigenzustand von $\hat{J}^2$ zu λ_j
2. aber auch Eigenzustand von $\hat{J}_z$ zu $\mu_m \pm 1$

Beweise:

zu 1.)

$$\hat{J}^2\hat{J}_\pm|j,m> = \hat{J}_\pm\hat{J}^2|j,m> = \lambda_j\hat{J}_\pm|j,m>$$

zu 2.)

$$\begin{aligned}
\hat{J}_z \hat{J}_\pm |j,m> &= \left(\hat{J}_\pm \hat{J}_z \pm \hat{J}_\pm\right) |j,m> \\
&= \hat{J}_\pm (\mu_m \pm 1)|j,m> \\
&= (\mu_m \pm 1)\hat{J}_\pm |j,m>
\end{aligned}$$

also gilt auch:

$$\hat{J}_\pm |j,m>= c_\pm |j,m \pm 1>, \qquad c_\pm \,\epsilon\, C$$

Damit haben wir die Leiteroperatoren gefunden:

$\hat{J}_+$: Aufsteigeoperator $\hat{J}_-$: Absteigeoperator

Die Konstanten $c_\pm$ folgen wie üblich aus der Normierung

zunächst seien die $|j, m \pm 1>$ normiert:

$$< \hat{J}_\pm j,m|\hat{J}_\pm|j,m>= |c_\pm|^2 < j,m\pm 1|j,m\pm 1>= |c_\pm|^2$$

daraus

$$\begin{aligned}
< j,m|\hat{J}_\mp \hat{J}_\pm|j,m> &= < j,m|\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 \mp \hat{J}_z|j,m> \\
&= (\lambda_j - \mu_m^2 \mp \mu_m) < j,m|j,m>
\end{aligned}$$

wenn $|j,m>$ ebenfalls normiert sein soll, muss gelten

$$|c_\pm| = \sqrt{\lambda_j - \mu_m^2 \mp \mu_m} \tag{9.2}$$

Die Eigenwerte μ_m sind aber wegen (9.1) nach oben und unten beschränkt. Deshalb muss es wegen

$$\hat{J}_+|j,m>= c_+|j,m+1>$$

ein bestimmtes m_{max} geben, für welches gilt:

$$\hat{J}_+|j, m_{max}>= 0$$

was nur mit $c_+ = 0$ gehen kann. Aus (9.2) folgt dann

$$\lambda_j = \mu_{max}(\mu_{max} + 1)$$

genauso ergibt die Beschränkung nach unten:

$$\hat{J}_-|j, m_{min}>= 0$$

daraus $c_- = 0$ und

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

Gleichsetzen der beiden Ausdrücke für μ_{max} und μ_{min} ergibt schließlich

$$(\mu_{max} + \mu_{min}) \underbrace{(\mu_{max} - \mu_{min} + 1)}_{>0 \text{ weil } \mu_{max} \geq \mu_{min}} = 0$$

Also muss

$$\mu_{max} = -\mu_{min} \equiv j \geq 0$$

und damit auch

$$\lambda_j = j(j + 1)$$

sein. Die μ_m werden aber in ganzen Zahlen durchlaufen:

$$\{\mu_m\} = \{-j, -j + 1, -j + 2, ...j - 2, j - 1, j\}$$

das ist nur möglich wenn j ganz oder halbzahlig ist. Von halbzahligem j werden wir beim Spin Gebrauch machen. Hier genügt es zunächst, j ganzzahlig anzunehmen.

Damit haben wir zusammenfassend gefunden:

$$\hat{J}^2|j,m> \;=\; j(j+1)|j,m> \tag{9.3}$$

$$\hat{J}_z|j,m> \;=\; m|j,m> \tag{9.4}$$

wobei j und m ganze Zahlen sind,

$$j \geq 0 \quad \text{und} \quad -j \leq m \leq j$$

gilt.

9.4.3 Eigenzustände in der Ortsdarstellung

Die angepassten Koordinaten für zentralsymmetrische Probleme sind Kugelkoordinaten r, φ, θ. Wir suchen also

$$< \theta, \varphi|j,m> \equiv Y_{j,m}(\theta,\varphi)$$

Aus (9.4) erhalten wir

$$-i\frac{\partial}{\partial\varphi}Y_{jm} = mY_{jm}$$

und nach Integration

$$Y_{jm}(\theta,\varphi) = f_{jm}(\theta)\mathrm{e}^{im\varphi}$$

Die Bestimmung der f_{jm} folgt am besten aus

$$\hat{J}_+|j,j> = 0$$

In der Ortsdarstellung

$$\mathrm{e}^{i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)f_{jj}(\theta)\mathrm{e}^{ij\varphi} = 0$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial\theta} - j\cot\theta\right) f_{jj}(\theta) = 0$$

nach Integration

$$f_{jj}(\theta) = c(\sin\theta)^j$$

und

$$Y_{jj}(\theta,\varphi) = c(\sin\theta)^j \mathrm{e}^{ij\varphi}$$

Die Konstante c aus Normierung:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{1} d(\cos\theta)\, |Y_{jj}|^2 = 1$$

Alle anderen Y_{jm} folgen nach Anwendung des Absteigeoperators:

$$\hat{J}_- Y_{jj} = c_- Y_{j,j-1}$$

etc. Die $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ sind dabei gerade die *Kugelflächenfunktionen*, siehe z.B. Bronstein.

9.5 Der Hamiltonoperator des Wasserstoffatoms

– Elektron umfliegt Kern mit Z Protonen.

– Formulierung in Kugelkoordinaten

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

zeitunabh. Schrödingergleichung:

$$\Delta_{r,\theta,\varphi} = \partial^2_{rr} + \frac{2}{r}\partial_r + \underbrace{\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\partial^2_{\varphi\varphi} + \frac{1}{r^2}\partial^2_{\theta\theta} + \frac{\cot\theta}{r^2}\partial_\theta}_{=-\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\partial_{rr}^2+\frac{2}{r}\partial_r-\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}\right)+V(r)\right]\Psi(r,\theta,\varphi)=E\Psi(r,\theta,\varphi)$$

Produktansatz mit Kugelflächenfunktionen

$$\Psi(r,\theta,\varphi)=\Phi(r)Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$$

dann gilt auch

$$\hat{L}^2\Psi=\Phi(r)\hat{L}^2Y_{\ell m}=\hbar^2\ell(\ell+1)\Psi$$

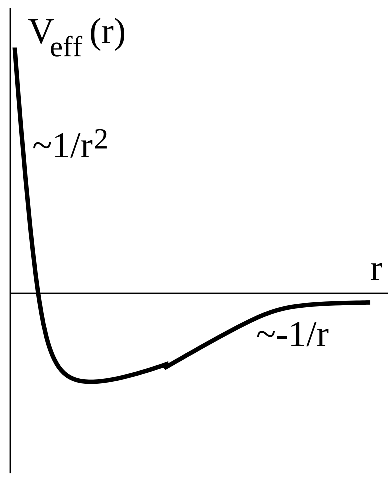
Ψ ist Eigenzustand zu $\hat{L}^2$ und $\hat{H}$, weil $[\hat{L},\hat{H}]=0$

Durch Produktansatz ergibt sich die eindimensionale Gleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\partial_{rr}^2+\frac{2}{r}\partial_r-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right)+V(r)\right]\Phi(r)=E\Phi(r)$$

Damit das *effektive* Potential:

$$V_{eff}(r)=\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2mr^2}+V(r)$$



Wobei der erste Term auf der rechten Seite das sogenannte Zentrifugalpotential beschreibt. Die Substitution $u(r)=r\Phi(r)$ führt auf das

9.6 Radialproblem

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\partial^2_{rr} + V_{eff}(r)\right] u(r) = Eu(r)$$

Radialgleichung, ein-dimensionale Schrödingergleichung

Allgemeine Forderung an Potential: Sei

$$\lim_{r\to\infty} V(r) = 0, \qquad \lim_{r\to 0} r^2 V(r) = 0,$$

Verhalten am Ursprung ($r \to 0$):

$$u'' - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} u = 0$$

hat die Lösung

$$u(r) = cr^k, \qquad k = \ell+1,\ -\ell$$

$r^{-\ell}$ scheidet aus, wegen Pol am Ursprung (nicht normierbar), also

$$u(r) = cr^{\ell+1}, \qquad (r \to 0)$$

Asymptotisches Verhalten ($r \to \infty$), $V_{eff} \to 0$:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\partial^2_{rr} + E\right) u(r) = 0$$

Gebundene Zustände: $E < 0$. Lösung:

$$u(r) = c\mathrm{e}^{\pm\kappa r}$$

mit

$$\kappa = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} > 0$$

Wegen Normierbarkeit ist nur die Lösung

$$u(r) = c\mathrm{e}^{-\kappa r}, \qquad (r \to \infty)$$

sinnvoll. Es folgt die Konstruktion der Lösung im gesamten Bereich mit Hilfe der *Sommerfeldschen Polynommethode.*

Ansatz:

$$u(r) = \mathrm{e}^{-\kappa r} r^{\ell+1} P(r)$$

mit

$$P(r) = \sum_k \alpha_k r^k$$

Substitutionen (Einführung dimensionsloser Variablen):

$$\rho = \frac{Zr}{a_B}, \qquad a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.53\mathring{A}$$

$$\eta = \frac{1}{Z}\sqrt{-\frac{E}{E_R}}, \qquad E_R = \frac{\hbar^2}{2m_e a_B^2} \approx 13.6eV$$

Dimensionslose Radialgleichung:

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} - \eta^2\right) u(\rho) = 0$$

Der Ansatz lautet jetzt

$$u(\rho) = \mathrm{e}^{-\eta\rho} \rho^{\ell+1} P(\rho)$$

Für das Polynom P ergibt sich die Differentialgleichung

$$P''(\rho) + 2\left(\frac{\ell+1}{\rho} - \eta\right) P'(\rho) + \frac{2}{\rho}[1 - \eta(\ell+1)]P(\rho) = 0$$

Mit

$$P(\rho) = \sum_{k=0}^{k_0} \alpha_k \rho^k$$

erhalten wir schließlich

$$\sum_{k=0}^{k_0} \rho^{k-1} \left\{ \alpha_{k+1}(k+1)[k+2(\ell+1)] + 2\alpha_k[1-\eta(k+\ell+1)] \right\} = 0$$

was für alle ρ gelten muß. Also muß jede geschweifte Klammer für sich verschwinden und man erhält die Rekursionsformel:

$$\alpha_{k+1} = 2\frac{\eta(\ell+k+1)-1}{(k+1)(k+2\ell+2)}\alpha_k \tag{9.5}$$

Fragestellung: Kann k_0 unendlich sein? Für $k \to \infty$ gilt

$$\frac{\alpha_{k+1}}{\alpha_k} = \frac{2\eta}{k}$$

Betrachtet man dagegen die Reihe für $\mathrm{e}^{2\eta\rho}$:

$$\mathrm{e}^{2\eta\rho} = \sum_k \frac{(2\eta\rho)^k}{k!} = \sum_k \beta_k \rho^k, \qquad \beta_k = \frac{(2\eta)^k}{k!}$$

so erhält man daraus

$$\frac{\beta_{k+1}}{\beta_k} = \frac{2\eta}{k+1} \approx \frac{2\eta}{k}$$

also würde sich die Potenzreihe für großes ρ wie

$$P(\rho) \propto \mathrm{e}^{2\eta\rho}$$

verhalten. Damit wäre aber

$$u(\rho) \propto \mathrm{e}^{\eta\rho}$$

und nicht mehr normierbar. Also muß die Potenzreihe abbrechen und k_0 endlich sein. Die Rekursion (9.5) bricht genau dann bei k_0 ab, wenn gilt

$$\eta(\ell + k_0 + 1) - 1 = 0$$

oder

$$\boxed{\eta = \frac{1}{\ell + k_0 + 1}}$$

9.6.1 Hauptquantenzahl

Weil k_0 und ℓ ganzzahlig sind, entspricht das aber einer *Quantisierungsvorschrift* für η und damit auch für E. Man erhält wegen

$$n = \ell + k_0 + 1,$$

mit der ganzen Zahl n $\eta = 1/n$, oder

$$\boxed{E_n = -\frac{Z^2 E_R}{n^2}}, \qquad n = 1, 2..\infty$$

mit der Hauptquantenzahl n.

9.6.2 Bahndrehimpulsquantenzahl

Wegen $k_0 \geq 0$ und $\ell \geq 0$ muß gelten

$$0 \leq \ell < n$$

aber E_n ist unabhängig von ℓ, d.h. es liegt eine n-fache Entartung vor. Das ist ein Spezialfall des $1/r$-Potentials und wird auch als "zufällige Entartung" bezeichnet.

Die Quantenzahl $\ell = 0...n - 1$ bezeichnet man als Bahndrehimpulsquantenzahl

9.6.3 Magnetische Quantenzahl

Für die Quantenzahl m gilt

$$m = -\ell, ...0...., \ell$$

Die Energieeigenwerte E_n sind unabhängig von m, es liegt also eine weiter $2\ell + 1$-fache Entartung vor. Dies ist für alle kugelsymmetrischen Probleme der Fall.

Die Quantenzahl m bezeichnet man als Magnetische Quantenzahl

Damit ergibt sch der Entartungsgrad

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2$$

für das n-te Niveau. Mit Spin kommt nochmal ein Faktor 2 dazu.

9.7 Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms

$$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = \underbrace{N_{n\ell} \mathrm{e}^{-\frac{Zr}{na_B}} \left(\frac{2Zr}{na_B}\right)^{\ell} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(2Zr/na_B)}_{=R_{n\ell}(r)} Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

Hier bezeichnet L die *zugeordneten Laguerre-Polynome*:

$$L_p^k(x) = (-1)^k \sum_{\mu=0}^{p-k} (-1)^{\mu} \frac{(p!)^2}{(p-k-\mu)!(k+\mu)!\mu!} x^{\mu} = \frac{d^k}{dx^k} L_p(x)$$

mit den *gewöhnlichen Laguerre-Polynomen*

$$L_p(x) = \mathrm{e}^x \frac{d^p}{dx^p} \left(x^p \mathrm{e}^{-x}\right), \qquad p = 0, 1...$$

welche Lösungen der Laguerreschen Differentialgleichung sind:

$$\left[x \frac{d^2}{dx^2} + (1 - x) \frac{d}{dx} + p\right] L_p(x) = 0$$

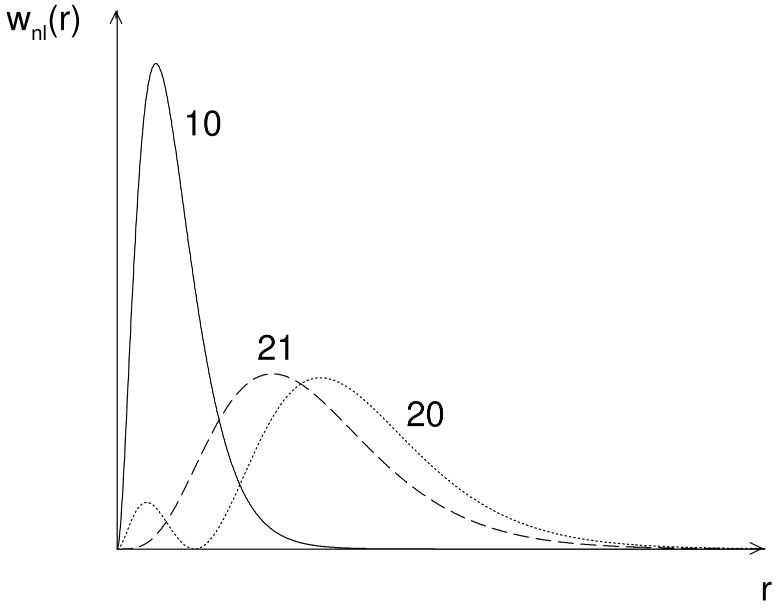
Für die Normierungskonstanten erhält man

$$N_{n\ell} = \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \frac{2}{n^2 (n+\ell)!} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{(n+\ell)!}}$$

9.7.1 Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit

– e^- in Intervall $r, r+dr$

$$w_{n\ell}(r)dr = r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi\, |\Psi_{n\ell m}|^2 = r^2 dr |R_{n\ell}(r)|^2$$



– $n-\ell-1$ Knoten

9.7.2 Winkelverteilung

$$w_{\ell m}(\theta,\varphi)d\Omega = d\Omega \int_0^\infty r^2 dr\, |\Psi_{n\ell m}|^2 = d\Omega |Y_{\ell m}(\theta,\varphi)|^2$$

mit dem Raumwinkel $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$.

Wegen

$$Y_{\ell m}(\theta,\varphi) \propto P_\ell^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{im\varphi}, \qquad P_\ell^m(x): \text{ Legendre Polynome}$$

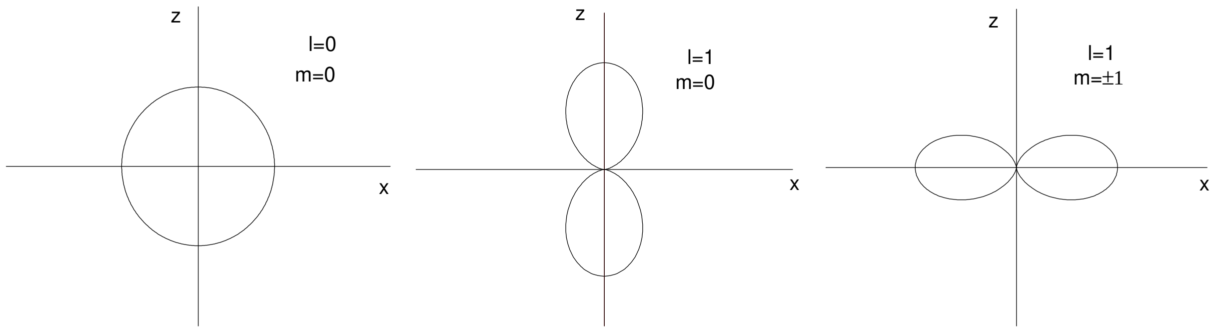
gilt

$$w_{\ell m}(\theta,\varphi) = w_{\ell m}(\theta),$$

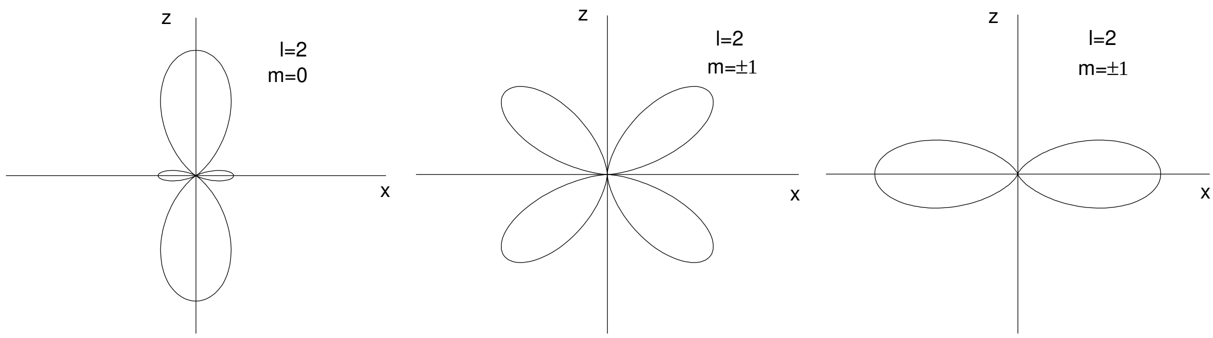
d.h. die Winkelverteilung ist rotationssymmetrisch bezügl. der z-Achse.

9.7.3 Polardiagramme

$$r = w_{\ell m}(\theta)$$



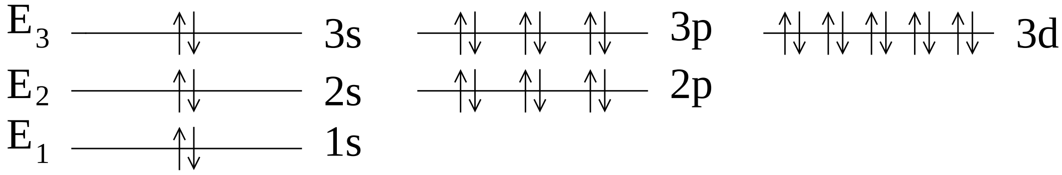
s-Zustand *p-Zustände*



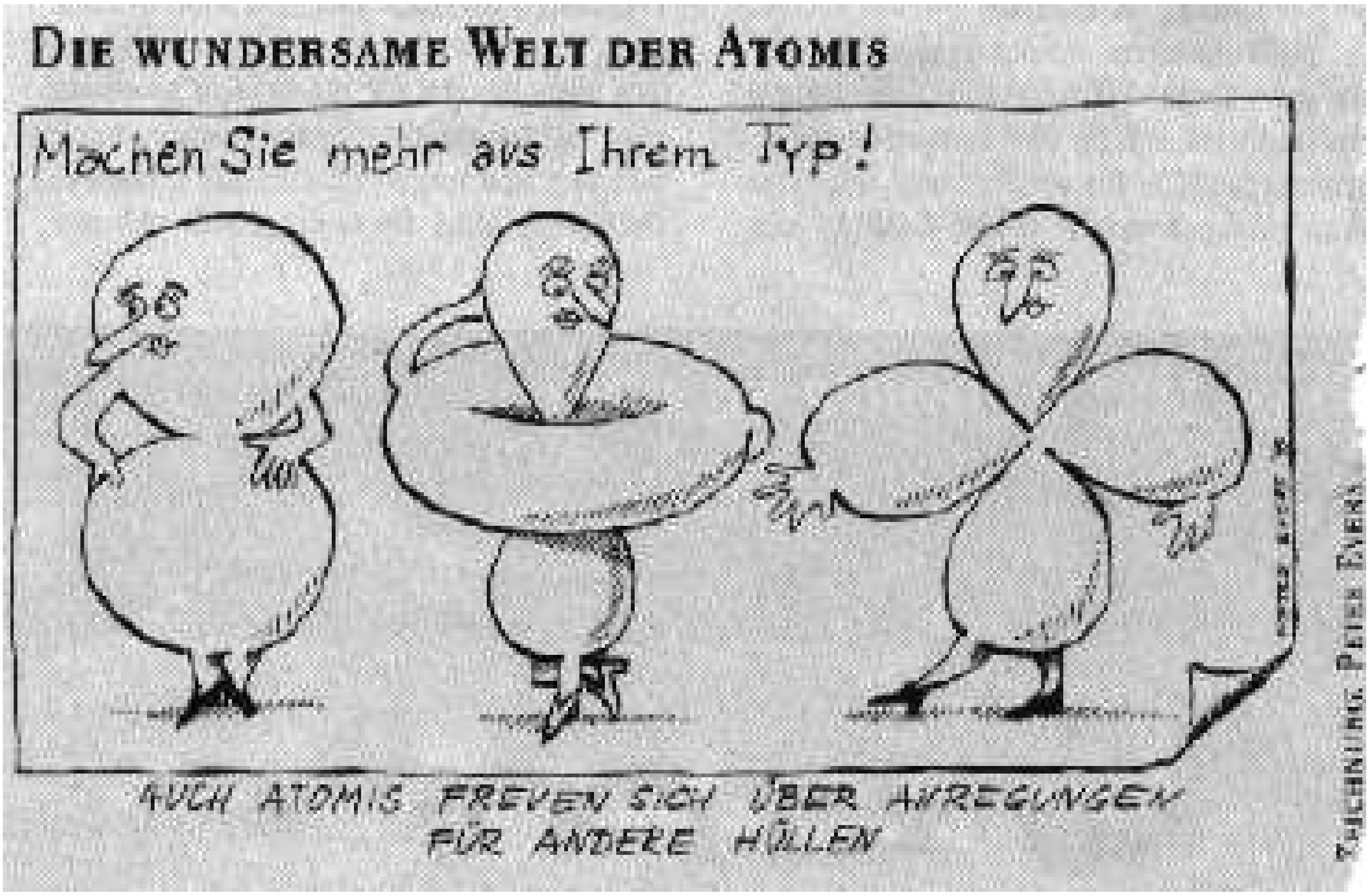
d-Zustände

9.7.4 Termschema

$n = 1$	K-Schale	$\ell = 0,$	$m = 0$		
$n = 2$	L-Schale	$\ell = 0; 1$	$m = 0;$	$m = 0, \pm 1$	
$n = 3$	M-Schale	$\ell = 0; 1; 2$	$m = 0;$	$m = 0, \pm 1;$	$m = 0, \pm 1, \pm 2$
$n = 4$	O-Schale	.....			



Übergänge durch Störung von außen (Kopplung an Lichtfeld), Spektralserien.


DIE WUNDERSAME WELT DER ATOMIS
Machen Sie mehr aus Ihrem Typ!
AUCH ATOMIS FREUEN SICH ÜBER ANREGUNGEN FÜR ANDERE HÜLLEN

Teil IV

Näherungsmethoden

Kapitel 10

Zeitunabhängige Störungstheorie

10.1 Problemstellung

sei die Lösung des *ungestörten Problems* (z.B. H-Atom) bekannt:

$$\hat{H}_0|n>= E_n^{(0)}|n>, \qquad |n> \quad \text{VONS}$$

Gesucht ist die genäherte Lösung des gestörten Problems

$$\hat{H}|\Psi>= E|\Psi>$$

mit dem Hamiltonoperator

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

– Die Näherungslösung ist gut, wenn $\hat{V}$ klein

– Beispiel: H-Atom in äußerem **E**-Feld, Stark-Effekt

$$V = e\mathbf{E}\mathbf{r}$$

Wir parametrisieren die Sörung

$$V = \lambda e\mathbf{E}\mathbf{r}$$

– $\lambda \to 0$: kleine Störung

– $\lambda = 1$: volle Störung

10.2 Der nichtentartete Fall

– zu jedem Eigenwert $E_n^{(0)}$ gehört genau **ein** $|n>$

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})|\Psi_n(\lambda)>= E_n(\lambda)|\Psi_n(\lambda)> \tag{10.1}$$

$$\lambda = 0: \quad |\Psi_n(0)>= |n>, \quad E_n(0) = E_n^{(0)}$$

Entwicklung aller Größen, die sich bei Störung ändern, nach λ:

$$\begin{aligned} E_n(\lambda) &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + ... = \sum_{\ell=0}^{\infty} = \lambda^\ell E_n^{(\ell)} \\ |\Psi_n(\lambda)> &= |n> + \lambda|\Psi_n^{(1)}> + \lambda^2|\Psi_n^{(2)}> + ... = \sum_{\ell=0}^{\infty} = \lambda^\ell |\Psi_n^{(\ell)} \end{aligned}$$

Für $\lambda = 1$ erhält man daraus die Lösung für die volle Störung.

Einsetzen der Entwicklungen in (10.1) ergibt:

$$\left[\hat{H}_0 + \lambda\hat{V} - E_n - \lambda E_n^{(1)} - \lambda^2 E_n^{(2)} - ...\right]\left[|n> + \lambda|\Psi_n^{(1)} + ...\right] = 0$$

Sortieren nach Termen mit λ^ℓ

$$\begin{aligned} \lambda^0 \quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|n> &= 0 \qquad \text{trivial erfüllt} && (10.2) \\ \lambda^1 \quad \hat{H}_0|\Psi_n^{(1)} + \hat{V}|n> &= E_n^{(0)})|\Psi_n^{(1)}> + E_n^{(1)}|n> && (10.3) \\ \lambda^2 \quad \hat{H}_0|\Psi_n^{(2)} + \hat{V}|\Psi_n^{(1)}> &= E_n^{(0)})|\Psi_n^{(2)}> + E_n^{(1)}|\Psi_n^{(1)}> + E_n^{(2)}|n> && (10.4) \\ &\text{etc.} \end{aligned}$$

– Hierarchie, sukzessive Lösung ergibt schließlich $|\Psi_n^{(\ell)}>$, $E_n^{(\ell)}$

In der 1. Ordnung:

Zunächst entwickelt man $|\Psi_n^{(1)}>$ nach der ungestörten Basis $|n>$:

$$|\Psi_n^{(1)}>= \sum_m a_{nm}|m> \tag{10.5}$$

und erhält bis zur 1.Ordnung in λ:

$$|\Psi_n(\lambda)>=|n>+\lambda|\Psi_n^{(1)}>=|n>+\lambda\sum_m a_{nm}|m> \tag{10.6}$$

Weil aber auch $|\Psi_n(\lambda)>$ normiert sein soll, folgt

$$1=<\Psi_n(\lambda)|\Psi_n(\lambda)>=\underbrace{<n|n>}_{=1}+\lambda(a_{nn}+a_{nn}^*)$$

wobei höhere Ordnungen in λ in selbstkonsistenter Weise weggelassen werden. Das ergibt aber die Bedingung

$$a_{nn}+a_{nn}^*=0$$

oder

$$a_{nn}=i\alpha, \qquad \alpha\,\epsilon\,R$$

Damit läßt sich (10.6) schreiben als

$$|\Psi_n(\lambda)>=(1+i\alpha\lambda)|n>+\lambda\sum_{m\neq n}a_{nm}|m>=\mathrm{e}^{i\alpha\lambda}|n>+\lambda\sum\ldots$$

Da $|n>$ jedoch mit beliebigem Phasenfaktor, z.B. $\mathrm{e}^{-i\alpha\lambda}$ multipliziert werden kann, ohne die Physik zu verändern, kann man die e-Funktion wieder wegtransformieren und erhält

$$|\Psi_n(\lambda)>=|n>+\lambda\sum_{m\neq n}a_{nm}|m>$$

oder aber man setzt einfach $a_{nn}=0$.

Einsetzen von (10.5) in (10.3) ergibt:

$$\sum_m\left(E_n^{(0)}-E_m^{(0)}\right)a_{nm}|m>+E_n^{(1)}|n>=\hat{V}|n>$$

und nach Multiplikation mit $<k|$:

$$\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right) a_{nk} + E_n^{(1)} \delta_{nk} =< k|\hat{V}|n >$$

Auswertung für $k = n$ ergibt die *Energiekorrektur zu E_n in 1. Ordnung Störungstheorie*:

$$\boxed{E_n^{(1)} =< n|\hat{V}|n >}$$

Für $k \neq n$ lassen sich die Koeffizienten

$$a_{nk} = \frac{< k|\hat{V}|n >}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

berechnen und damit die *Korrektur der Wellenfunktionen in 1. Ordnung Störungstheorie*:

$$\boxed{|\Psi_n^{(1)} >= \sum_m a_{nm}|m >= \sum_{m \neq n} |m > \frac{< m|\hat{V}|n >}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}$$

was bei Entartung, d.h. $E_n^{(0)} = E_m^{(0)}$ bei $m \neq n$ schief ginge. Den Fall der Entartung verschieben wir deshalb auf später.

In 2.Ordnung Störungstheorie verfahren wir genauso:

$$|\Psi_n^{(2)} >= \sum_m b_{nm}|m > \tag{10.7}$$

ergibt, eingesetzt in (10.4):

$$\sum_m \left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right) b_{nm}|m > +E_n^{(1)} \sum_m a_{nm}|m > +E_n^{(2)}|n >= \sum_m a_{nm}\hat{V}|m >$$

Multiplikation mit $< k|$ ergibt für $k = n$ die *Energiekorrektur zu E_n in 2. Ordnung Störungstheorie*:

$$\boxed{E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} a_{nm} < n|\hat{V}|m >= \sum_{m \neq n} \frac{| < n|\hat{V}|m > |^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}$$

Zusammenfassung:

$$
\begin{aligned}
E_n &= E_n^{(0)} + <n|\hat{V}|n> + \sum_{m\neq n} \frac{|<n|\hat{V}|m>|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + O(V^3) \\
|\Psi_n> &= |n> + \sum_{m\neq n} |m> \frac{<m|\hat{V}|n>}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + O(V^2)
\end{aligned}
$$

10.3 Beispiel: Der quadratische Stark-Effekt

– Betrachte H-Atom im Grundzustand:

$$
<\mathbf{r}|100> = \Psi_{100}(\mathbf{r}) = \frac{2}{\sqrt{4\pi a_B^3}} \mathrm{e}^{-r/a_B}
$$

+ Störung durch konstantes elektrisches Feld

$$
\mathbf{E} = (0,0,E_z), \qquad \hat{V} = e\mathbf{E}\hat{\mathbf{r}} = eE_z\hat{z}
$$

1.Ordnung:

$$
E_{100}^{(1)} = <100|\hat{V}|100> \propto \int d^3\mathbf{r}\, z\mathrm{e}^{-2r/a_B} = 0
$$

2.Ordnung:

Man verwendet $z = r\cos\theta \propto rY_{10}(\theta,\varphi)$:

$$
\begin{aligned}
<n\ell m|z|100> &\propto \int d^3\mathbf{r}\, R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta,\varphi) \mathrm{e}^{-r/a_B} r Y_{10}(\theta,\varphi) \\
&\propto \delta_{m0}\delta_{\ell 1} \int dr\, r^3 R_{n\ell}(r) \mathrm{e}^{-r/a_B}
\end{aligned}
$$

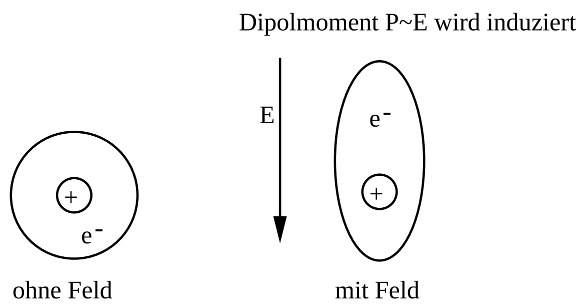
und damit

$$
E_{100}^{(2)} = e^2 E_z^2 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{|<n10|z|100>|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} = -\frac{9}{4} a_B^3 E_z^2
$$

– quadratischer Stark-Effekt

– induziertes Dipolmoment

$V = -\mathbf{PE}$, wobei $\mathbf{P} \propto \mathbf{E}$, und damit $V \propto |\mathbf{E}|^2$



10.4 Entartung

Die Störungstheorie konvergiert gut, wenn

$$\left|\frac{< m|\hat{V}|n >}{E_n^{(0]} - E_m^{(0)}}\right| << 1$$

Für zwei entartete Zustände m und n gilt aber gerade

$$< m|\hat{V}|n > \neq 0, \qquad E_n^{(0)} = E_m^{(0)}$$

d.h., die Störungstheorie ist in der bisherigen Form nicht mehr anwendbar.

Betrachte gestörten Zustand:

$$|\Psi_n >= |n > + \sum_{m \neq n} |m > \frac{< m|\hat{V}|n >}{E_n^{(0]} - E_m^{(0)}}$$

Wenn $E_n^{(0)} \to E_m^{(0)}$, dann steigt Beimischung von $|m >$. Die grundlegende Idee besteht nun darin, diesen Anteil bereits in die ungestörte Funktion $|n >$ hineinzupacken. Sei

$$\hat{H}_0|n, \alpha >= E_n^{(0)}|n, \alpha >, \qquad \alpha = 1...N_n$$

mit dem Entartungsindex α und dem Entartungsgrad N_n, d.h. das n-te Niveau ist N_n fach entartet.

Für den ungestörten Zustand kann man jetzt eine Linearkombination aus den entarteten Zuständen wählen:

$$|\Psi_n^{(0)} >= \sum_{\alpha}^{N_n} c_{n\alpha}|n, \alpha >$$

In 1.Ordnung ergibt sich jetzt

$$|\Psi_n(\lambda)>=\sum_{\alpha}^{N_n} c_{n\alpha}|n,\alpha>+\lambda|\Psi_n^{(1)}>+O(\lambda^2)$$

und wie vorher

$$E_n(\lambda)=E_n^{(0)}+\lambda E_n^{(1)}+O(\lambda^2)$$

Einsetzen in volle Schrödingergleichung und sortieren nach Potenzen von λ ergibt wieder die Gleichungen (10.2-10.4), diesmal mit $|\Psi_n^{(0)}>$ anstatt $|n>$. Multiplikation von (10.3) mit dem Zustand $<n',\alpha'|$ liefert (bis zur Ordnung λ^1):

$$\underbrace{<n',\alpha'|\hat{H}_0|\Psi_n^{(1)}>}_{=E_{n'}^{(0)}<n',\alpha'|\Psi_n^{(1)}>}-E_n^{(0)}<n',\alpha'|\Psi_n^{(1)}>+<n',\alpha'|\hat{V}|\Psi_n^{(0)}>-E_n^{(1)}<n',\alpha'|\Psi_n^{(0)}>=0$$

oder

$$\left(E_{n'}^{(0)}-E_n^{(0)}\right)<n',\alpha'|\Psi_n^{(1)}>+\sum_{\alpha}<n',\alpha'|\hat{V}|n,\alpha>c_{n\alpha}-E_n^{(1)}\underbrace{\sum_{\alpha}<n',\alpha'|n,\alpha>}_{=\delta_{nn'}\delta_{\alpha\alpha'}}c_{n\alpha}$$

Auswertung für $n=n'$ ergibt das Gleichungssystem

$$\boxed{\sum_{\alpha}^{N_n}\left[<n,\alpha'|\hat{V}|n,\alpha>-E_n^{(1)}\delta_{\alpha\alpha'}\right]c_{n\alpha}=0} \tag{10.8}$$

mit der <u>Störmatrix</u>

$$V_{\alpha'\alpha}=<n,\alpha'|\hat{V}|n,\alpha> \tag{10.9}$$

Bei (10.8) handelt es sich um ein lineares Eigenwertproblem, welches die N_n Eigenvektoren

$$c_{n\alpha}^{\beta}, \qquad \beta=1...N_n$$

zu den N_n Eigenwerten

$$E_{n\beta}^{(1)}$$

besitzt. Die Entartung kann jetzt durch die Störung

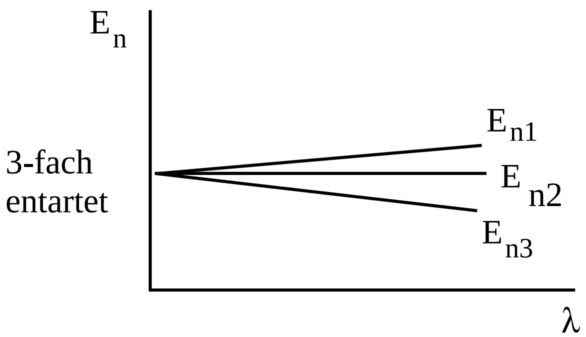
1. ganz augfgehoben sein, d.h. alle $E_{n\beta}^{(1)}$ sind verschieden
2. teilweise aufgehoben sein, d.h. (10.8) hat entartete Lösungen

Wir diskutieren den 1. Fall. Aus (10.8) lassen sich die $c_{n\alpha}^{\beta}$ bestimmen und damit die "richtigen" ungestörten Zustände, in welchen die Störmatrix (10.9) diagonal wird:

$$|\Psi_{n\beta}^{(0)}>=\sum_{\alpha}^{N_n} c_{n\alpha}^{\beta}|n,\alpha>$$

und für die Niveaus in 1. Ordnung:

$$E_{n\beta}=E_n^{(0)}+E_{n\beta}^{(1)}$$



die Korrektur in 1. Ordnung für die WF bekommt man durch Multiplikation von (10.3) mit $<\Psi_{n'\beta'}^{(0)}|$

$$\left(E_{n'}^{(0)}-E_n^{(0)}\right)<\Psi_{n'\beta'}^{(0)}|\Psi_{n\beta}^{(1)}>+<\Psi_{n'\beta'}^{(0)}|\hat{V}|\Psi_{n\beta}^{(0)}>-E_{n\beta}^{(1)}\underbrace{<\Psi_{n'\beta'}^{(0)}|\Psi_{n\beta}^{(0)}>}_{=\delta_{nn'}\delta_{\beta\beta'}}=0 \qquad (10.10)$$

Für die WF-Korrektur machen wir diesmal die Zerlegung

$$|\Psi_{n\beta}^{(1)}>=\sum_{m\neq n}\sum_{\alpha}^{N_m} a_{nm\alpha}^{\beta}|\Psi_{m\alpha}^{(0)}>+\sum_{\alpha\neq\beta} b_{\beta\alpha}|\Psi_{n\alpha}^{(0)}>$$

wobei die letzte Summe die Terme aus n enthält, die sich nicht durch eine Phasendrehung der Gesamtwellenfunktion wegtransformieren lassen. Wir werden aber sehen, daß die Koeffizienten b in der 2.Ordnung noch nicht auftreten.

Wir erhalten für das Matrixelement in (10.10) ($n \neq n'$):

$$< \Psi^{(0)}_{n'\beta'}|\Psi^{(1)}_{n\beta} >= a^{\beta}_{nn'\beta'}$$

und damit aus (10.10)

$$\left(E^{(0)}_{n'} - E^{(0)}_{n}\right) a^{\beta}_{nn'\beta'} = - < \Psi^{(0)}_{n'\beta'}|\hat{V}|\Psi^{(0)}_{n\beta} >$$

und daraus schließlich:

$$\boxed{|\Psi^{(1)}_{n\beta} >= \sum_{m\neq n}\sum_{\beta'} \frac{< \Psi^{(0)}_{m\beta'}|\hat{V}|\Psi^{(0)}_{n\beta} >}{E^{(0)}_{n} - E^{(0)}_{m}}|\Psi^{(0)}_{m\beta'} > + \sum_{\beta\neq\beta'} b_{\beta\beta'}|\Psi^{(0)}_{n\beta'} >} \tag{10.11}$$

Damit läßt sich jetzt die Energiekorrektur in 2.Ordnung berechnen. Mit (10.4) erhalten wir nach Multiplikation mit $< \Psi^{(0)}_{n'\beta'}|$:

$$\left(E^{(0)}_{n'} - E^{(0)}_{n}\right) < \Psi^{(0)}_{n'\beta'}|\Psi^{(2)}_{n\beta} > + < \Psi^{(0)}_{n'\beta'}|\hat{V}|\Psi^{(1)}_{n\beta} >= E^{(1)}_{n} < \Psi^{(0)}_{n'\beta'}|\Psi^{(1)}_{n\beta} > + E^{(2)}_{n\beta}\delta_{nn'}\delta_{\beta\beta'}$$

Für $n = n'$ und $\beta = \beta'$ bleibt wenig übrig:

$$E^{(2)}_{n\beta} =< \Psi^{(0)}_{n\beta}|\hat{V}|\Psi^{(1)}_{n\beta} >$$

Einsetzen von (10.11) liefert

$$E^{(2)}_{n\beta} = \sum_{m\neq n}\sum_{\beta'} \frac{< \Psi^{(0)}_{m\beta'}|\hat{V}|\Psi^{(0)}_{n\beta} >}{E^{0}_{n} - E^{0}_{m}} < \Psi^{(0)}_{n\beta}|\hat{V}|\Psi^{(0)}_{m\beta'} > + \underbrace{\sum_{\beta'\neq\beta} b_{\beta\beta'} \underbrace{< \Psi^{(0)}_{n\beta}|\hat{V}|\Psi^{(0)}_{n\beta'} >}_{=V_\beta\delta_{\beta\beta'}}}_{=0}$$

Das Matrixelement in der letzten Summe ist diagonal in β, β', denn genau so wurde ja der Grundzustand $|\Psi^{(0)}_{n\beta} >$ konstruiert. Damit entgültig:

$$\boxed{E^{(2)}_{n\beta} = \sum_{m\neq n}\sum_{\beta'} \frac{| < \Psi^{(0)}_{m\beta'}|\hat{V}|\Psi^{(0)}_{n\beta} > |^2}{E^{0}_{n} - E^{0}_{m}}}$$

10.5 Beispiel: der lineare Stark-Effekt

Betrachte jetzt das Elektron im 2. Niveau, $n = 2$. Der Zustand ist vierfach entartet, die Wellenfunktionen lauten

$$\begin{array}{lllll}
\varphi_1 = \Psi_{200} = \frac{1-r/2a_B}{2a_B^{3/2}} \mathrm{e}^{-r/2a_B} Y_{00} & (2s) & \\
\varphi_2 = \Psi_{210} = \frac{r/2a_B}{6a_B^{3/2}} \mathrm{e}^{-r/2a_B} Y_{10} & (2p) & m = 0 \\
\varphi_{3,4} = \Psi_{21\pm1} = \frac{r/2a_B}{6a_B^{3/2}} \mathrm{e}^{-r/2a_B} Y_{1\pm1} & (2p) & m = \pm 1
\end{array}$$

Für den Störoperator gilt wieder (E-Feld in z-Richtung):

$$\hat{V} = -e\mathbf{r}\mathbf{E} = -ezE_z = -eE_z r\sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10}$$

Die Störmatrixelemente berechnen sich zu

$$V_{\alpha\beta} = \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{r}\, \varphi_\alpha^* \hat{V} \varphi_\beta$$

Man erhält nach längerer Rechnung

$$V_{12} = V_{21} = 3eE_z a_B, \quad \text{alle anderen } V_{ij} = 0.$$

Berechnung von $E_2^{(1)}, c_{2\alpha}$ aus

$$\sum_{\beta=1}^{4} \left[V_{\alpha\beta} - E_2^{(1)} \delta_{\alpha\beta} \right] c_{2\beta} = 0$$

damit

$$\det \begin{bmatrix} -E_2^{(1)} & V_{12} & 0 & 0 \\ V_{12} & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{bmatrix} = 0$$

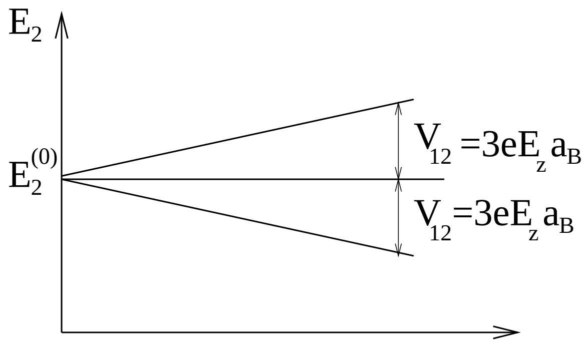
und daraus

$$\left(E_2^{(1)}\right)^2 \left(\left(E_2^{(1)}\right)^2 - V_{12}^2\right) = 0$$

Man erhält die Eigenwerte

$$E_{21}^{(1)} = E_{22}^{(1)} = 0, \qquad E_{23}^{(1)} = -E_{24}^{(1)} = V_{12}$$

d.h. die Entartung ist nur teilweise aufgehoben. Das liegt daran, dass das E-Feld zwar die sphärische Symmetrie des Wasserstoff-Hamiltonians bricht, aber immer noch Rotationssymmetrie bezüglich der z-Achse besteht.



Die dazugehörenden Eigenfunktionen lauten

$$\left.\begin{array}{rcl}\Psi_{21}^{(0)} &=& a_1\varphi_1 + b_1\varphi_2 \\ \Psi_{22}^{(0)} &=& a_2\varphi_1 + b_2\varphi_2\end{array}\right\} \begin{array}{rcl} a_1^2 + b_1^2 &=& 0 \\ a_2^2 + b_2^2 &=& 0 \end{array} \overset{z.B.}{=} \underbrace{\left\{\begin{array}{l}\varphi_3 \\ \varphi_4\end{array}\right.}_{\text{orthogonalisieren}}$$

und die nicht mehr entarteten:

$$\begin{aligned}\Psi_{23}^{(0)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2) \\ \Psi_{24}^{(0)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2)\end{aligned}$$

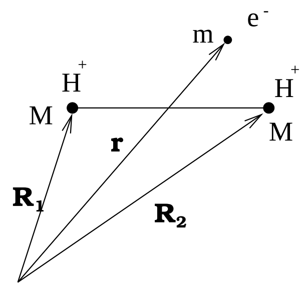
10.6 Beispiel: das H_2^+ - Ion

– Beispiel für das Zustandekommen einer chemischen Bindung zweier positiv geladener Kerne (homöopolare Bindung).

– Elektron wirkt als “Klebstoff”

3-Teilchen-Problem: $\Psi = \Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{r})$

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



$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{2} -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{Rk} + \frac{e^2}{R} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r - \underbrace{\frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_1|}}_{V_1} - \underbrace{\frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_2|}}_{V_2}}_{\hat{H}_{el}}$$

Es ist $M >> m$, also können die $\mathbf{R}_k$ im Elektronenproblem als konstant vorgegeben betrachtet werden. Sie gehen als Parameter in das Elektronenproblem ein. Für das Elektron entsteht also das folgende Einteilchen-Problem:

$$\hat{H}_{el}\Psi^{el}_{\mathbf{R}_k}(\mathbf{r}) = E_{el}(R)\Psi^{el}_{\mathbf{R}_k}(\mathbf{r}), \qquad R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2| \tag{10.12}$$

$E_{el}(R)$ deswegen, weil der Raum homogen und isotrop ist, m.a.W. das Problem ist translations- und drehinvariant. Ein Produktansatz der Form

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{r}) = \Psi^K(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)\Psi^{el}(\mathbf{r})$$

wird als Born-Oppenheimer-Näherung bezeichnet und liefert, nach einsetzen von (10.12) und Kürzen mit $\Psi^{el}(\mathbf{r})$, die Schrödingergleichung für die Kerne (2-Teilchen-Problem):

$$\underbrace{\left[\sum_{k=1}^{2} \frac{-\hbar^2}{2M}\Delta_{\mathbf{R}_k} + \frac{e^2}{R} + E_{el}(R)\right]}_{\hat{H}_K} \Psi^K = E\Psi^K$$

Die Kerne spüren das Potential

$$V_K(R) = \frac{e^2}{R} + E_{el}(R)$$

Wir führen neue Koordinaten ein:

$$
\begin{aligned}
\mathbf{R} &= \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2, && \text{Relativkoordinaten} \\
\mathbf{R}_S &= \frac{1}{2}\left(\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2\right), && \text{Schwerpunktkoordinaten}
\end{aligned}
$$

und erhalten:

$$\hat{H}_K = -\frac{\hbar^2}{4M}\Delta_{\mathbf{R}_s} - \frac{\hbar^2}{M}\Delta_{\mathbf{R}} + V_K(R)$$

Die Schwerpunktbewegung entkoppelt, der Schwerpunkt bewegt sich als freies Teilchen. Ein Produktansatz

$$\Psi^K(\mathbf{R}, \mathbf{R}_S) = \mathrm{e}^{i\mathbf{K}\mathbf{R}_S}\Phi(\mathbf{R})$$

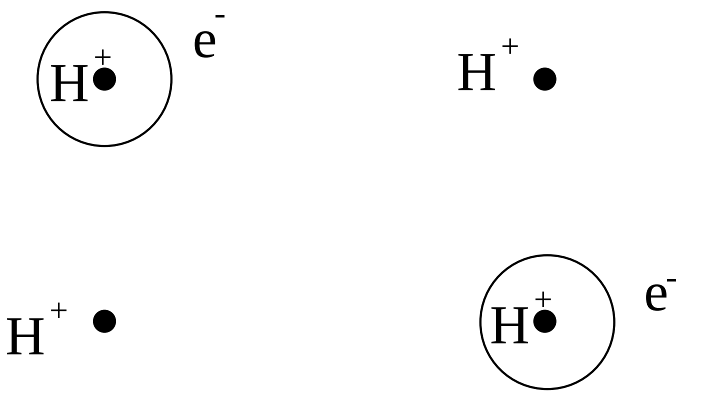
führt auf das 2. "Einteilchenprobem"

$$\left[-\frac{\hbar^2}{M}\Delta_{\mathbf{R}} + V_K(R)\right]\Phi(\mathbf{R}) = \tilde{E}\Phi(\mathbf{R})$$

mit der um die Translationsenergie des Schwerpunktes verminderten Energie

$$\tilde{E} = E - \frac{\hbar^2 K^2}{4M}$$

Wir betrachten jezt das Elektronenproblem (10.12). Für den Grenzfall $R \to \infty$ (ungebundenes Ion) gibt es zwei Möglichkeiten:



(1) |a>

(2) |b>

wobei das H-Atom jeweils im (1s) Grundzustand sein soll. Man erhält in der Ortsdarstellung:

$$
\begin{aligned}
< \mathbf{r}|a> &\propto \mathrm{e}^{-(\mathbf{r}-\mathbf{R}_1)/a_B} \\
< \mathbf{r}|b> &\propto \mathrm{e}^{-(\mathbf{r}-\mathbf{R}_2)/a_B}
\end{aligned}
$$

Die beiden Zustände sind für $R \to \infty$ entartet:

$$
\hat{H}_{el}|a>= E_0|a>, \qquad \hat{H}_{el}|b>= E_0|b>
$$

wobei E_0 die Grundzustandsenergie des H-Atoms bezeichnet. Für endliches R wird die Entartung durch den Einfluß des jeweils anderen Kernes aufgehoben. Wir machen Störungstheorie mit Entartung und setzen für die Wellenfunktion in 0-ter Näherung die Linearkombination

$$
|\Psi^{el}>= c_a|a> + c_b|b>
$$

an. Einsetzen in (10.12)

$$
\hat{H}_{el}(c_a|a> + c_b|b>) = E_{el}(c_a|a> + c_b|b>)
$$

liefert, nach Multiplikation mit $<a|$, bzw. $<b|$ das Gleichungssystem

$$
\begin{pmatrix} H_{aa} & H_{ab} \\ H_{ba} & H_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = E_{el} \begin{pmatrix} 1 & S(R) \\ S(R) & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix}
$$

für die Matrixelemente erhalten wir

$$
\begin{aligned}
H_{aa} &= E_0 - <a|V_2|a>, && \text{Coulomb-WW} \\
H_{bb} &= E_0 - <b|V_1|b>= H_{aa} \\
H_{ab} &= E_0 <a|b> - <a|V_1|b>= E_0 S(R) - D(R), && \text{Austausch-WW} \\
H_{ba} &= E_0 <b|a> - <b|V_2|a>= E_0 S(R) - D(R)
\end{aligned}
$$

Wir führen die Abkürzungen

$$
\begin{aligned}
V_i &= \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \\
S(R) &= < a|b >=< b|a >, \qquad \text{Überlappintegral} \\
C(R) &= < a|V_2|a >=< b|V_1|b >, \qquad \text{Coulombintegral} \\
D(R) &= < a|V_1|b >=< b|V_2|a >, \qquad \text{Austauschintegral}
\end{aligned}
$$

ein. Die Lösbarkeitsbedingung läßt sich schreiben als

$$
\det \begin{pmatrix} E_0 - E_{el} - C & -D + E_0 S - E_{el} S \\ -D + E_0 S - E_{el} S & E_0 - E_{el} - C \end{pmatrix} = 0
$$

nach E_{el} aufgelöst erhält man in 1.Ordnung Störungstheorie die beiden Lösungen:

$$
\boxed{E_{el}^{\pm} = E_0 - \frac{C \pm D}{1 \pm S}}
$$

wobei $C, D, S > 0$ gilt. Wenden wir uns zunächst den dazugehörenden Wellenfunktionen (0-ter Ordnung) zu. Für E_{el}^{+} ist

$$
\begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}
$$

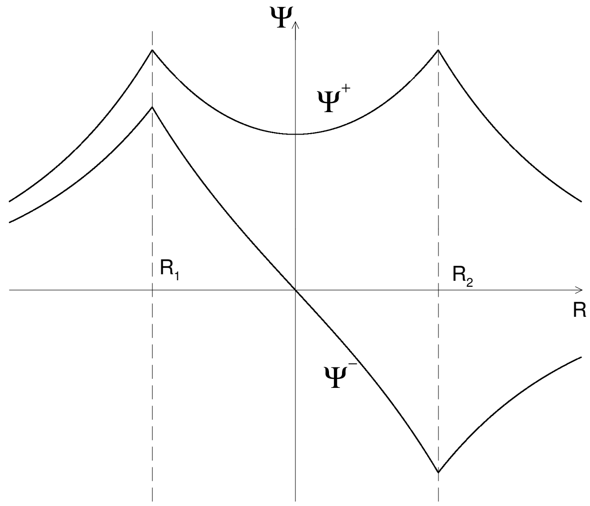
was einer symmetrischen Funktion Ψ^{el} bezüglich Austausch der Kerne entspricht. Für E_{el}^{-} erhalten wir die asymmetrische Funktion

$$
\begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}
$$

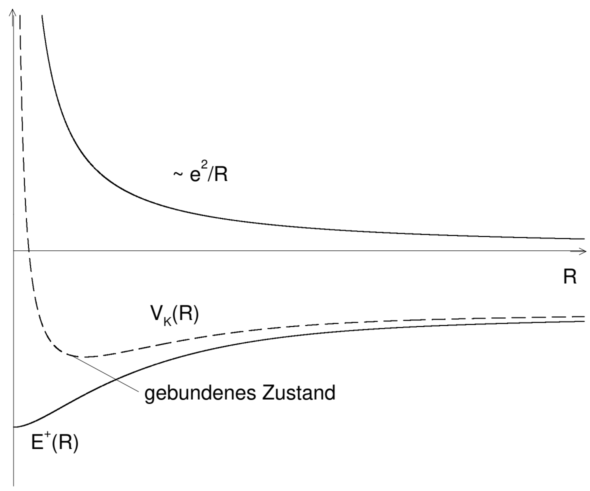
Außerdem ist

$$
\boxed{E_{el}^{-} > E_0 > E_{el}^{+}}
$$

d.h. wir haben einen bindenden und einen antibindenden Zustand.



Gesamtes Kernpotential: $V_K(R) = E_{el}^{+} + \frac{e^2}{R}$



– Schwache Bindung (homöopolar)

– Ursache: Austauschwechselwirkung

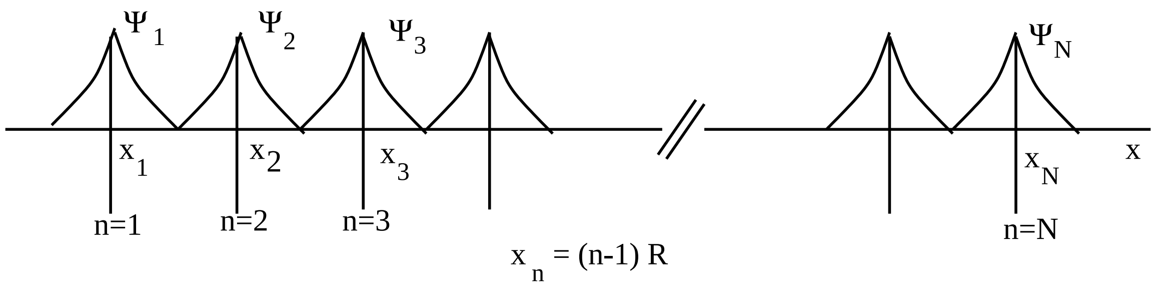
Explizite Berechnung der Matrixelemente:

$$\begin{aligned}
S(R) &= \quad <a|b> &&= \left(1+\frac{R}{a_B}+\frac{R^2}{3a_B^2}\right)\mathrm{e}^{-R/a_B}\\
C(R) &= e^2<a|V_1|a> &&= -2E_0\frac{a_B}{R}\left(1-\left(1+\frac{R}{a_B}\right)\mathrm{e}^{-2R/a_B}\right)\\
D(R) &= e^2<a|V_1|b> &&= -2E_0\left(1+\frac{R}{a_B}\right)\mathrm{e}^{-R/a_B}
\end{aligned}$$

10.7 Das Bändermodell des Festkörpers

10.7.1 Ein eindimensionales Model

Ein einfaches Festkörpermodel ergibt sich aus der Annahme, dass N Gitteratome eindimensional mit Abstand R angeordnet sind ($N >> 1$):

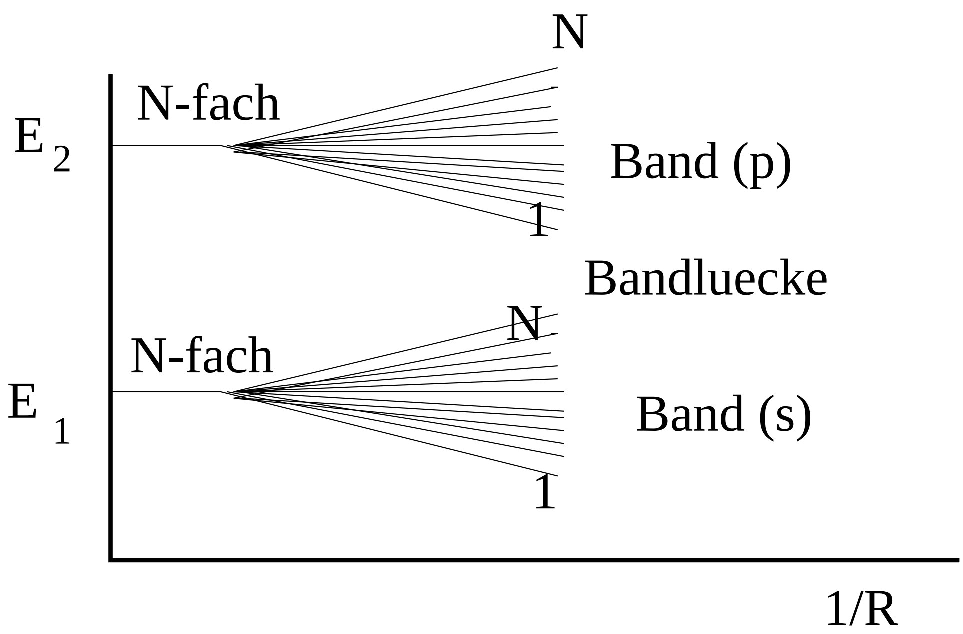


In dieser Anordnung wird **ein** Elektron betrachtet, das sich für $R \to \infty$ an irgend einem Atom n aufhalten soll. Wir bezeichnen diese N-fach entarteten Zustände mit

$$|\Psi >= |\Psi_n >, \qquad n = 1, 2..N$$

Werden die Atome zusammengebracht (R endlich), so wird die Entartung aufgehoben und es entstehen i.A. N Zustände mit verschiedenen Energien, welche für $N >> 1$ in ein quasi-kontinuierliches Energieband übergehen.

Das selbe läßt sich auch für $p-$,$d-$, etc. Zustände machen. Man erhält also mehrere Bänder, die sich überlappen können, oder durch Bandlücken getrennt sind.



10.7.2 Berechnung der Bandstruktur

Wir berechnen die Energieeigenwerte in 1.Ordnung Störungstheorie. Wir nehmen jetzt an, dass sich die verschiedenen $|\Psi_n>$ nicht überlappen:

$$< \Psi_m|\Psi_n >= \delta_{mn}$$

d.h. die $|\Psi_n>$ sollen orthonormal sein. Der gesamte Hamilton-Operator lautet

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \sum_{i=1}^{N} V_i(x) \tag{10.13}$$

mit

$$V_i(x) = -\frac{e^2}{|x - x_i|}$$

Die ungestörte Funktion $\Psi_i(x) =< x|\Psi_i >$ ist Lösung von

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_i(x)\right)\Psi_i(x) = E^{(0)}\Psi_i(x)$$

wobei $E^{(0)}$ z.B. die Energie des ungestörten Grundzustandes (s) wäre. Wie vorher bilden wir die Linearkombination aus allen N entarteten ungestörten Lösungen:

$$|\Psi >= \sum_{\ell}^{N} c_\ell|\Psi_\ell > \tag{10.14}$$

einsetzen in $\hat{H}\Psi = E\Psi$ mit (10.13) ergibt nach Multiplikation von $< \Psi_{\tilde{\ell}}|$

$$< \Psi_{\tilde{\ell}}| \sum_{\ell} c_\ell\Big[\underbrace{-\frac{\hbar}{2m}\Delta + V_{\tilde{\ell}}}_{=E^{(0)},\text{ wenn } \ell=\tilde{\ell}} + \sum_{i\neq\tilde{\ell}} V_i\Big]|\Psi_\ell >= \underbrace{< \Psi_{\tilde{\ell}}|E\sum_{\ell} c_\ell|\Psi_\ell >}_{\approx Ec_{\tilde{\ell}}}$$

und damit

$$c_{\tilde{\ell}}E^{(0)} + \sum_{\ell,i\neq\tilde{\ell}} c_\ell < \Psi_{\tilde{\ell}}|V_i|\Psi_\ell > + \sum_{\ell\neq\tilde{\ell}} c_\ell < \Psi_{\tilde{\ell}}|V_{\tilde{\ell}}|\Psi_\ell >= Ec_{\tilde{\ell}}$$

Die Näherung, dass nur Matrixelemente in denen die gleichen oder benachbarte Wellenfunktionen vorkommen, von null verschieden sind:

$$< \Psi_{\tilde{\ell}}|V_i|\Psi_\ell >= \begin{cases} \neq 0 & \text{wenn } \ell = \tilde{\ell}, \tilde{\ell} \pm 1 \\ = 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

ergibt schließlich das lineare, N-dimensionale Gleichungssystem

$$Ac_\ell + B(c_{\ell+1} + c_{\ell-1}) = Ec_\ell \tag{10.15}$$

mit

$$\begin{aligned} A &= E^{(0)} + \sum_{i \neq \tilde{\ell}} < \Psi_{\tilde{\ell}}|V_i|\Psi_{\tilde{\ell}} >, \qquad \text{Coulomb-WW.} \\ B &= \sum_i < \Psi_{\tilde{\ell}}|V_i|\Psi_{\tilde{\ell}+1} >, \qquad \text{Austausch-WW.} \end{aligned}$$

Um Gleichungen (10.15) zu lösen, verwendet man das Blochsche Theorem.

10.7.3 Das Blochsche Theorem

In Kapitel 9.1 wurde der Zusammenhang zwischen Impulsoperator und Translationen im Raum erklärt. Der Operator für eine endliche Translation R heißt in einer Dimension

$$\hat{T}_R = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar} R\hat{p}}$$

und wirkt auf $\Psi(x)$:

$$\hat{T}_R \Psi(x) = \Psi(x + R) \tag{10.16}$$

Wenn $\hat{H}$ periodisch in R ist, d.h.

$$\hat{H}(x, \hat{p}) = \hat{H}(x + R, \hat{p})$$

dann ist

$$[\hat{H}, \hat{T}_R] = 0$$

d.h. Ψ muss simultan Eigenfunktion von $\hat{H}$ und $\hat{T}_R$ sein:

$$\hat{T}_R|\Psi >= \lambda(R)|\Psi >$$

Für Translationen gilt

$$(\hat{T}_R)^n = \hat{T}_{nR}$$

und deshalb

$$\hat{T}_{nR}|\Psi >= \lambda(nR)|\Psi >= \lambda(R)^n|\Psi >$$

also

$$\lambda(R)^n = \lambda(nR)$$

was nur mit

$$\lambda(R) = \mathrm{e}^{ikR}$$

mit beliebigem, reellem k erfüllbar ist. Komplexes k scheidet wegen der Unitarität von $\hat{T}$ aus (wieso?).

Schließlich erhalten wir aus (10.16)

$$\Psi(x + R) = \hat{T}_R\Psi(x) = \mathrm{e}^{ikR}\Psi(x)$$

oder

$$\Psi(x + R) = \mathrm{e}^{ikR}\Psi(x)$$

Um die letzte Relation zu erfüllen, muss Ψ folgende Form haben:

Blochsches Theorem: Ist $\hat{H}$ periodisch in x mit der Periode R, so haben die Lösungen von

$$\hat{H}|\Psi >= E|\Psi >$$

die Form einer *Bloch-Welle*:

$$\Psi_k(x) = \mathrm{e}^{ikx}u_k(x), \qquad u_k(x + R) = u_k(x)$$

wobei k eine beliebige, reelle Konstante (Wellenvektor) und $u_k(x)$ eine von k abhängende, periodische Funktion in x ist.

10.7.4 Anwendung des Blochschen Theorems

Der Ansatz (10.14) lässt sich in der Ortsdarstellung schreiben als

$$\Psi(x) =< x|\Psi >= \sum_{\ell}^{N} c_\ell < x|\Psi_\ell >= \sum_{\ell}^{N} c_\ell v(x - \ell R)$$

wobei $v(x)$ die ungestörte WF

$$v(x) =< x|\Psi_1 >$$

bezeichnet. Verschieben von $\Psi(x)$ um R ergibt

$$\Psi(x + R) = \sum_{\ell}^{N} c_\ell v(x - (\ell - 1)R) = \sum_{\ell=0}^{N-1} c_{\ell+1} v(x - \ell R)$$

Anwendung des Blochschen Theorems ergibt andererseits

$$\Psi(x + R) = \mathrm{e}^{ikR}\Psi(x) = \mathrm{e}^{ikR} \sum_{\ell}^{N} c_\ell v(x - \ell R)$$

Koeffizientenvergleich mit dem vorigen Ausdruck ergibt die Rekursionsvorschrift

$$c_{\ell+1} = \mathrm{e}^{ikR} c_\ell$$

was mit $c_\ell = 1$ (Freiheit der Normierung) auf

$$c_\ell = \mathrm{e}^{ikR\ell} \tag{10.17}$$

führt.

10.7.5 Randbedingungen

Um die Randbedingungen ins Spiel zu bringen, unterscheiden wir zwei Fälle:

a) Der unendlich lange Festkörper, d.h. $N \to \infty$ und damit in allen Summen ℓ, i, etc. $= -\infty..\infty$

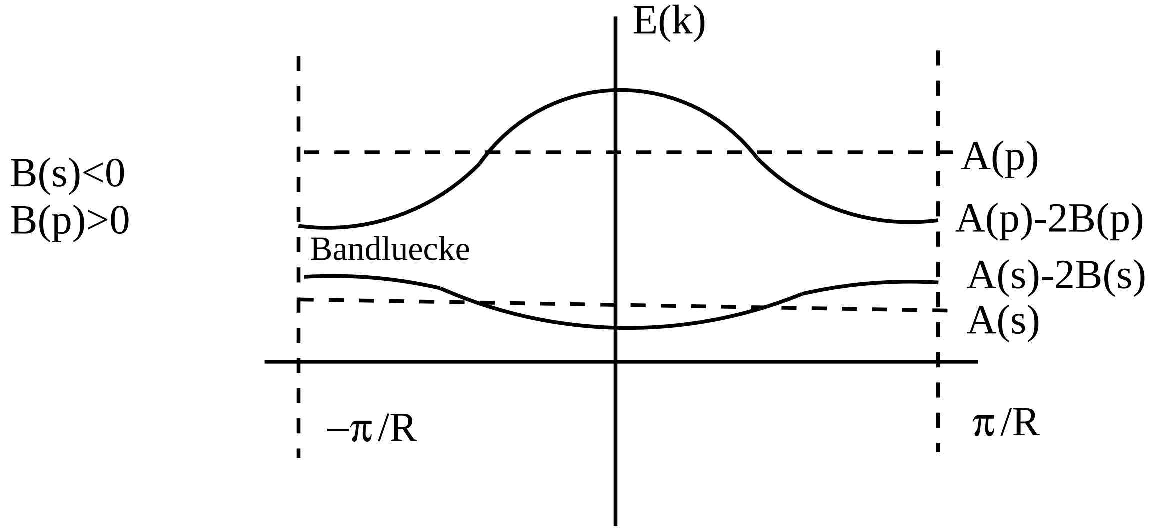
Mit (10.17) ergibt sich für (10.15):

$$Ae^{ikR\ell} + Be^{ikR\ell}(e^{ikR} + e^{-ikR}) = Ee^{ikR\ell}$$

oder

$$E(k) = A + 2B\cos kR$$

wobei k als kontinuierlicher Index die Energieniveaus und Wellenfunktionen unterscheidet. Verschiedene ungestörte Zustände führen auf unterschiedliche Koeffizienten A und B. Somit ergeben sich Energiebänder mit Bandlücken:



b) Der endliche, periodisch geschlossene Festkörper

Wir wählen N endlich, der Festkörper hat die Länge

$$L = NR$$

Er soll periodisch fortgesetzt werden, d.h. für jede Lösung muss gelten

$$\Psi(x) = \Psi(x + L)$$

und daraus (wieso?)

$$c_n = c_{n+N}$$

Insbesondere folgt für c_1:

$$c_1 = c_{N+1}, \qquad \mathrm{e}^{ikR} = \mathrm{e}^{ik(N+1)R}$$

und daraus

$$\mathrm{e}^{ikNR} = 1$$

was nur für

$$kNR = kL = 2\pi n$$

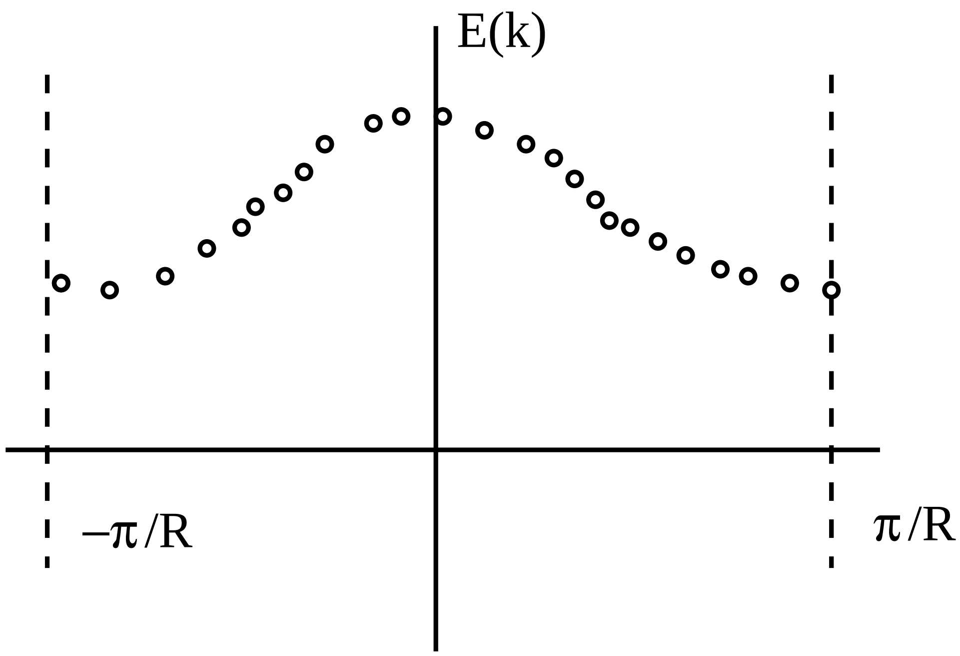
mit ganzzahligem n gilt. Wir erhalten also eine Quantisierungsvorschrift für den vorher kontinuierlichen Index k, der jetzt nur noch diskrete, allerdings sehr dicht beieinanderliegende ($N >> 1$) Werte durchlaufen kann:

$$k_n = \frac{2\pi n}{L}$$

Es genügt, k-Werte von $-\pi/R$ bis π/R zu betrachten (1. Brioullin-Zone). Größere (kleinere) k-Werte können durch k Werte in dieser Zone ausgedrückt werden und führen auf die selben Wellenfunktionen. Das ergibt für n die Grenzen

$$-\frac{N}{2} \leq n \leq \frac{N}{2}$$

was, weil $n = \pm\frac{N}{2}$ den selben Zustand bezeichnet, auf N Zustände führt, die jeweils (bis auf den Zustand $n = 0$) zweifach entartet sind.



Kapitel 11

Zeitabhängige Störungstheorie

Betrachte jetzt:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$$

wobei $\hat{H}_0$ =const, $\hat{V}(t)$ klein. Die Frage nach der Änderung der Energieniveaus stellt sich jetzt nicht mehr, weil es keine stationären Zustände mehr geben kann. Vielmehr müssen wir jetzt nach der zeitlichen Entwicklung eines bestimmten Anfangszustandes fragen. Die Störung wird dabei Übergänge zwischen den stationären Zuständen $|n>$ des ungestörten Systems hervorrufen, wobei wieder

$$\hat{H}_0|n>= E_n^{(0)}|n>$$

gilt.

11.1 Problemstellung

gesucht ist die (genäherte) Lösung von

$$i\hbar\partial_t|\Psi(t)>= \left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V}(t)\right)|\Psi(t)> \tag{11.1}$$

Wir entwickeln nach $|n>$, diesmal mit zeitabh. Koeffizienten:

$$|\Psi(t)>= \sum_n c_n(t)\mathrm{e}^{-\frac{iE_n^{(0)}t}{\hbar}}|n>= \underbrace{\mathrm{e}^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}}}_{=\hat{U}_0^+}\sum_n c_n(t)|n> \tag{11.2}$$

die letzte Summe ist dabei genau die Wellenfunktion im Dirac-Bild (vgl. Kapitel 7.4). Die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand $|n>$ zu finden, ist gegeben durch

$$P_n = | < n|\Psi > |^2 = |c_n(t)|^2$$

Für das ungestörte Problem ($\lambda = 0$) ergibt sich für (11.1) die Lösung

$$c_n = \text{const}, \qquad P_n = \text{const}$$

d.h. stationäre Zustände.

Einstezen von (11.2) in (11.1) ergibt

$$\sum_n \left(i\hbar d_t c_n(t) + E_n^{(0)} c_n(t)\right) \mathrm{e}^{-\frac{iE_n^{(0)}t}{\hbar}} |n >= \sum_n c_n(t) \mathrm{e}^{-\frac{iE_n^{(0)}t}{\hbar}} \left(E_n^{(0)} + \lambda \hat{V}(t)\right) |n >$$

und nach Multiplikation mit $< m|$ ein linearees Gleichungssystem mit zeitabh. Koeffizienten für die Funktionen $c_m(t)$:

$$i\hbar d_t c_m(t) = \lambda \sum_n c_n(t) \mathrm{e}^{i\omega_{mn}t} \underbrace{< m|\hat{V}(t)|n >}_{V_{mn}(t)} \tag{11.3}$$

mit den Übergangsfrequenzen

$$\omega_{mn} = \frac{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar}$$

11.2 Iterative Lösung

Das System befinde sich zur Zeit $t = 0$ im Anfangszustand $|n >$:

$$|\Psi(t = 0) >= |n >, \qquad c_k(0) = \delta_{nk}$$

Entwicklung nach λ liefert

$$c_k(t) = c_k^{(0)}(t) + \lambda c_k^{(1)}(t) + \lambda^2 c_k^{(2)} + ...$$

Aus der Anfangsbedingung wird jetzt

$$c_k^{(0)} = \delta_{kn}, \qquad c_k^{(\ell)} = 0, \quad \ell > 0$$

Einsetzen in (11.3) ergibt

$$i\hbar d_t c_m^{(0)} + i\hbar\lambda d_t c_m^{(1)} + \lambda^2 .... = \lambda \sum_k c_k^{(0)} \mathrm{e}^{i\omega_{mk} t} V_{mk}(t) + \lambda^2 ...$$

Man sortiert wieder nach Ordnungen von λ. In 0. Ordnung:

$$i\hbar d_t c_m^{(0)} = 0, \quad \to \quad c_m^{(0)} = \mathrm{const} = \delta_{mn}$$

wobei die letzte Relation durch die Anfangsbedingung festgelegt wird. In 1. Ordnung bekommt man

$$i\hbar d_t c_m^{(1)} = \mathrm{e}^{i\omega_{mn} t} V_{mn}(t)$$

was sich integrieren läßt:

$$c_m^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \, \mathrm{e}^{i\omega_{mn} t'} V_{mn}(t')$$

Somit erhalten wir für die Wellenfunktion (Schrödingerbild) bis zur 1. Ordnung:

$$|\Psi(t) >= \underbrace{\mathrm{e}^{-\frac{iE_n^{(0)} t}{\hbar}} |n>}_{\text{Anfangszustand}} + \underbrace{\sum_{k=1}^{\infty} c_k^{(1)}(t) \mathrm{e}^{-\frac{iE_k^{(0)} t}{\hbar}} |k>}_{\text{Beimischung}}$$

Damit läßt sich nun die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Zustand $|n>$ nach $|m>$ angeben

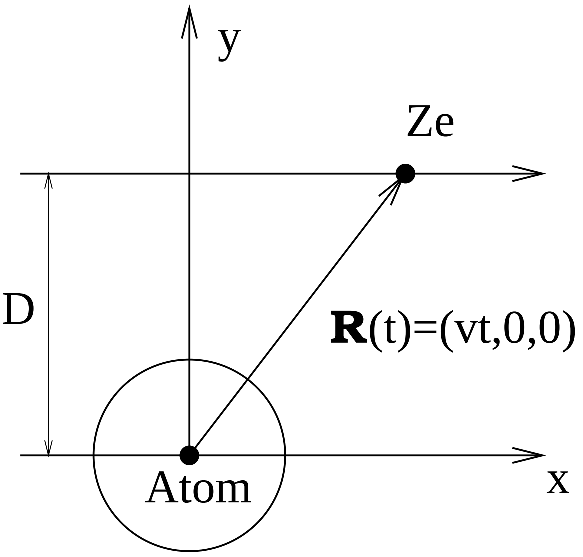
$$\boxed{P_{n \to m}(t) = |<m|\Psi(t)>|^2 = |c_m^{(1)}|^2 = P_m(t)}$$

Für die zweite Ordnung ist die Vorgehensweise analog. Wir geben nur das Resultat an

$$c_\ell^{(2)} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \sum_m \mathrm{e}^{i\omega_{mn} t''} \mathrm{e}^{i\omega_{\ell m} t'} < \ell|\hat{V(t')}|m >< m|\hat{V}(t'')|n >$$

d.h. die Übergänge in 2.Ordnung erfolgen über sogenannte *virtuelle Zwischenzustände* $|m>$, über die alle aufsummiert werden muss.

11.3 Beispiel: Störung eines Atoms durch ein vorbeifliegendes, schweres, geladenes Teilchen



D = Stoßparameter, Ze = Ladung

Mit der Annahme, dass $|\mathbf{r}| << |\mathbf{R}|$, d.h. das Teilchen fliegt relativ zum Atomradius weit am Atom vorbei, können wir entwickeln:

$$\hat{V}(t) = -\frac{Ze^2}{|\mathbf{R} - \hat{\mathbf{r}}|} \approx -\frac{Ze^2}{R} - \frac{Ze^2}{R^3}(\hat{x}vt + D\hat{y}) + ...$$

Wir erhalten die Matrixelemente

$$V_{mn} =< m|\hat{V}|n >= -\frac{Ze^2}{R^3}(x_{mn}vt + Dy_{mn})$$

mit

$$x_{mn} =< m|\hat{x}|n >, \qquad y_{mn} =< m|\hat{y}|n >$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeit von $|n>$ nach $|m>$ ergibt sich:

$$P_{n\to m} = \frac{Z^2e^4}{\hbar^2}\left|\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x_{mn}vt + Dy_{mn}}{[(vt)^2 + D^2]^{3/2}} \mathrm{e}^{i\omega_{mn}t}dt\right|^2$$

Das Integral wird jetzt näherungsweise ausgewertet. Wir machen zuerst die Annahme, dass die Wechselwirkung nur dann eine Rolle spielt, wenn das Teilchen bei $x \approx 0$, also dem Atom am nächsten ist. Für die Zeit, in der das Teilchen wechselwirkt, läßt sich die Abschätzung

$$\tau = \frac{D}{v}$$

machen. τ wird dabei als *effektive Kollisionszeit* bezeichnet.

Wir untersuchen die beiden Fälle

a) $\tau >> 1/\omega_{mn}$, d.h.das Teilchen fliegt langsam am Atom vorbei.

– Adiabatische Kollision

– Integrand oszilliert schnell, mittelt sich weg, daraus $P_{n\to m} \approx 0$

– keine Anregung, also effektiv keine Wechselwirkung

b) $\tau \leq 1/\omega_{mn}$ oder $D \leq v/\omega_{mn}$

– $\mathrm{e}^{i\omega_{mn}t} \approx 1$

Für das Integral ergibt sich mit dieser Näherung:

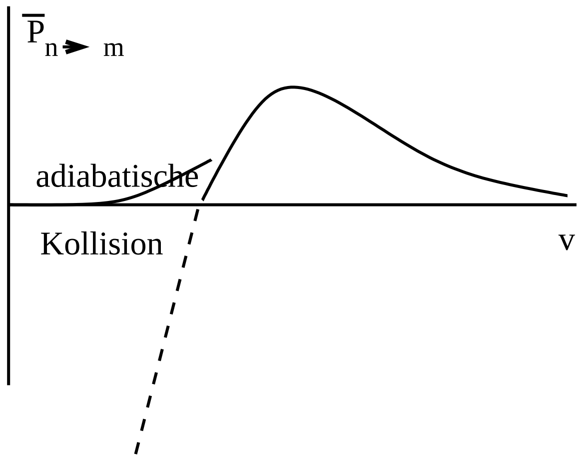
$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x_{mn}vt + Dy_{mn}}{[(vt)^2 + D^2]^{3/2}}\,dt = Dy_{mn}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{[(vt)^2 + D^2]^{3/2}}\,dt = \frac{2y_{mn}}{vD}$$

und damit entgültig für diesen Fall:

$$\boxed{P_{n\to m} = \frac{4Z^2e^4|y_{mn}|^2}{\hbar^2 D^2 v^2}}$$

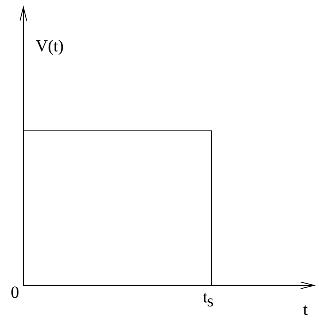
Abschließend untersuchen wir den Fall, bei dem ein Teilchenstrahl aus N Teilchen am Atom vorbeifliegt. Der Stoßparameter soll dabei von a_B bis zu dem für diesen Fall maximalen Wert v/ω_{mn} gleichverteilt sein. Es ergibt sich die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit

$$\bar{P}_{n\to m} = N\int_{a_B}^{v/\omega_{mn}} 2\pi D P_{n\to m}(D)\,dD \propto \frac{1}{v^2}\ln\frac{v}{a_B\omega_{mn}}$$



11.4 Ein - und Ausschalten einer sonst konstanten Störung

$$V_{mn}(t) = < m|\hat{V}_0|n > \Theta(t_s - t)$$
$$= \tilde{V}_{mn}\Theta(t - t_s)$$



Für die Übergangswahrscheinlichkeit erhalten wir damit

$$P_{n\to m} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t dt'\, \mathrm{e}^{i\omega_{mn}t'} V_{mn}(t')\right|^2$$

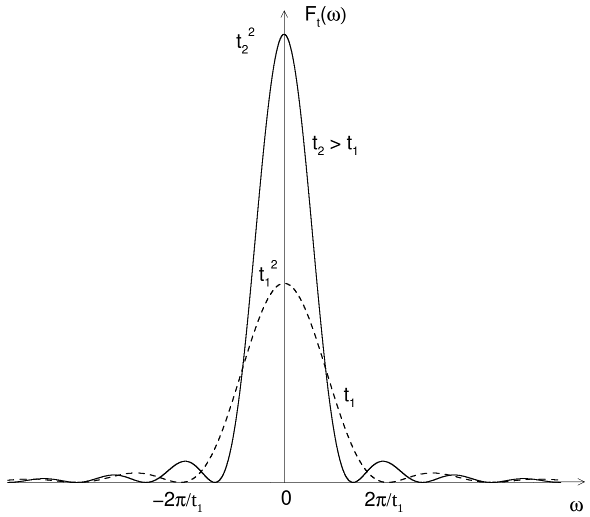
$$= \begin{cases} \frac{|\tilde{V}_{mn}|^2}{\hbar^2}\left|\frac{\mathrm{e}^{i\omega_{mn}t}-1}{\omega_{mn}}\right|^2 & t < t_s \\ \frac{|\tilde{V}_{mn}|^2}{\hbar^2}\left|\frac{\mathrm{e}^{i\omega_{mn}t_s}-1}{\omega_{mn}}\right|^2 & t > t_s \end{cases}$$

Wir untersuchen die Funktion

$$\left|\frac{\mathrm{e}^{i\omega_{mn}t} - 1}{\omega_{mn}}\right|^2 = \frac{4\sin^2\frac{\omega_{mn}}{2}t}{\omega_{mn}^2}$$

oder

$$F_t(\omega) = \frac{4\sin^2\frac{\omega}{2}t}{\omega^2}$$



Die Übergangswahrscheinlichkeit ist im Wesentlichen nur zwischen den beiden Nullstellen $-2\pi/t$ und $2\pi/t$ von Null verschieden. D.h. es existieren Übergänge im Frequenzintervall

$$\Delta\omega \approx \frac{2\pi}{t} = \frac{\Delta E}{\hbar}$$

wobei für die letzte Umformung eine der de Broglieschen Beziehungen verwendet wurde. Das ist aber nichts anderes als eine Form der Unschärferelation, diesmal zwischen Energie und Zeit:

$$\Delta E t \approx 2\pi\hbar$$

Für kurze Zeiten der Störung sind also Übergänge erlaubt, die den Energiesatz verletzen. Für große Zeiten gilt dagegen

$$F_t(\omega) \longrightarrow 2\pi t\delta(\omega)$$

d.h. $P_{n\to m} \neq 0$ nur möglich, wenn $\omega_{mn} = 0$

– Energieerhaltung, $E_n = E_m$

– Übergänge höchstens zwischen entarteten Zuständen möglich

Für die Übergangswahrscheinlichkeit erhalten wir schließlich

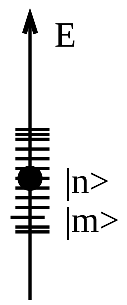
$$P_{n\to m} = 2\pi \frac{|\tilde{V}_{mn}|^2}{\hbar^2} t\delta(\omega_n - \omega_m) = 2\pi \frac{|\tilde{V}_{mn}|^2}{\hbar} t\delta(E_n - E_m)$$

Wir definieren die Übergangsrate als Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit:

$$\Gamma_{n\to m} = \frac{P_{n\to m}}{t} = 2\pi \frac{|\tilde{V}_{mn}|^2}{\hbar} \delta(E_n - E_m)$$

d.h. wir erhalten eine δ-förmige Übergangsrate.
Als nächstesbetrachten wir Übergänge von einem bestimmten Anfangszustand in ein Kontinuum von Endzuständen. Es muß sich dabei nicht um ein echtes Kontinuum handeln, die Zustände müssen nur genügend dicht liegen, so daß der Begriff einer Zustandsdichte einen Sinn macht.

Wir betrachten also die Übergangsrate in ein Energieintervall ΔE:



$$\Delta E = E_e - E_a, \qquad E_a < E_m < E_e$$

und erhalten

$$\Gamma_{n\to\Delta m} = \sum_{m=m_a}^{m_e} \Gamma_{n\to m} \approx \int_{E_a}^{E_e} dE\, \rho(E)\Gamma_{n\to m}$$

wobei $\rho(E)$ die besagte Zustandsdichte ist und der Ausdruck

$$\rho(E)dE$$

die Anzahl der Zustände im Intervall $[E, E+dE]$ angibt. Das läßt sich weiter umformen zu

$$\Gamma_{n\to\Delta m} = \int dE\, \rho(E) \frac{2\pi |V_{mn}|^2}{\hbar} \delta(E_n - E) = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_n) |V_{mn}|^2$$

Damit haben wir Fermis Goldene Regel hergeleitet:

$$\boxed{\Gamma_{n\to\Delta m} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_n) |V_{mn}|^2}$$

11.5 Periodische Störungen

Wir untersuchen zunächst den Fall einer rein harmonischen Schwingung mit der Frequenz ω:

$$\hat{V} = \hat{V}_0 \mathrm{e}^{\pm i\omega t}$$

Mit der Abkürzung

$$\Omega_{mn} = \omega_{mn} \pm \omega$$

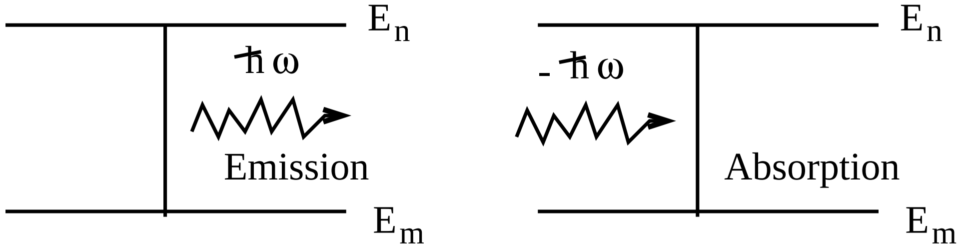
erhalten wir für die Übergangswahrscheinlichkeit

$$P_{n\to m} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt'\, \mathrm{e}^{i\Omega_{mn} t'} V_{mn} \right|^2 = 4 \frac{|V_{mn}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \frac{\Omega_{mn}}{2} t}{\omega_{mn}^2}$$

mit $V_{mn} =< m|\hat{V}_0|n >$. Werten wir den Ausdruck wieder für $t \to \infty$ aus, so erhalten wir

$$\Gamma_{n\to m} = 2\pi \frac{|V_{mn}|^2}{\hbar^2} \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

d.h., die Energiedifferenz der Übergänge entspricht gerade der Energie des emittierten, bzw. absorbierten Lichtquantes.



Für eine allgemein beliebig zeitabhängige Störung der Form

$$\hat{V}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{V}(\omega) \mathrm{e}^{i\omega t} \, d\omega$$

läßt sich die Rechnung genauso durchführen. Man erhält

$$\Gamma_{n\to m} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|V_{mn}(\omega)|^2}{\hbar} \delta(E_n - E_m + \hbar\omega) \, d\omega$$

und nach Auswertung des Integrals

$$\boxed{\Gamma_{n\to m} = \frac{|V_{mn}(\omega_{mn})|^2}{\hbar^2}}$$

d.h. durch die Störung werden nur solche Übergänge hervorgerufen, deren Übergangsfrequenz im Störspektrum enthalten ist.

11.6 Absorption und stimulierte Emission von Licht

Für das Lichtfeld setzen wir an

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \propto \mathrm{e}^{i\mathbf{kr}} \mathrm{e}^{i\omega t}$$

Mit der Annahme, dass die Wellenlänge des Lichtes viel größer ist, als der Atomradius, was bis zur UV-Strahlung gilt,

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|} >> a_B$$

läßt sich das Lichtfeld als räumlich konstant nähern.

Damit

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos \omega t$$

Aus

$$\mathbf{E} = -\nabla \varphi$$

läßt sich sofort das elektrostatische Potential

$$\varphi = -\mathbf{E}(t)\mathbf{r}$$

angeben. Die potentielle Energie eines mit e geladenen Teilchens im Feld ist dann

$$V = -e\varphi = e\mathbf{E}(t)\mathbf{r}$$

d.h. der Störoperator hat die Form

$$\hat{V}(t) = e\mathbf{E}(t)\hat{\mathbf{r}}$$

und die Übergangsrate lautet wieder

$$\Gamma_{n\to m} = \frac{|V_{mn}(\omega_{mn})|^2}{\hbar^2}$$

Das Matrixelement lautet diesmal

$$V_{mn}(t) = e\mathbf{E}(t) < m|\mathbf{r}|n >= E(t)\mathbf{n}\mathbf{D}_{mn}$$

wobei $\mathbf{n}$ den Einheitsvektor in Richtung des E-Feldes und

$$\mathbf{D}_{mn} = e < m|\mathbf{r}|n >$$

das Dipolmatrixelement bezeichnet. Zerlegung des E-Feldes in seine Fourierkomponenten

$$E(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} E(\omega)\mathrm{e}^{i\omega t}\,d\omega, \qquad E(\omega) = E^*(-\omega)$$

ergibt schließlich für den allgemein zeitabhängigen Fall

$$V_{mn}(\omega) = E(\omega)\mathbf{n}\mathbf{D}_{mn}$$

und

$$\Gamma_{n\to m} = \frac{1}{\hbar^2}|E(\omega_{mn})|^2|\mathbf{n}\mathbf{D}_{mn}|^2$$

Aus der Elektrodynamik kennt man die *spektrale Energiedichte*

$$u(\omega) = \frac{c}{4\pi}|E(\omega)|^2$$

damit läßt sich die Übergangswahrscheinlichkeit schließlich schreiben als

$$\Gamma_{n\to m} = \frac{4\pi}{\hbar^2 c}u(\omega_{mn})|\mathbf{n}\mathbf{D}_{mn}|^2$$

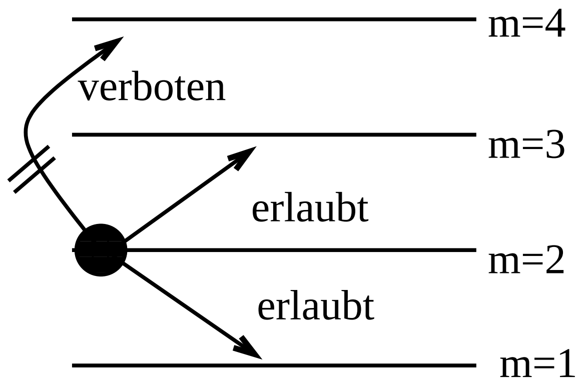
11.6.1 Auswahlregeln für die Strahlung, harmonischer Oszillator

Wir berechnen das Dipolmatrixelement

$$\begin{aligned} D_{mn} &= e < m|\hat{x}|n > \\ &= e\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} < m|(\hat{a}^+ + \hat{a})|n > \\ &= e\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(\sqrt{n+1}\delta_{m,n+1} + \sqrt{n}\delta_{m,n-1}\right) \end{aligned}$$

d.h. es sind zumindest in 1.Ordnung Störungstheorie nur Übergänge von einem Zustand in die jeweils benachbarten Zustände möglich:

$$m = n \pm 1$$



11.6.2 Auswahlregeln für die Strahlung, Leuchtelektron

Als nächstes untersuchen wir den Einfluß der Strahlung auf ein an den Kern gebundenes Elektron. Das Dipolmatrixelement lautet

$$D_{n\ell mn'\ell'm'} = e < n\ell m|\hat{\mathbf{r}}|n'\ell'm' >$$

wobei wir für die Zustände wieder die Wasserstoff-Wellenfunktionen verwenden können.

Die Rechnung wird in Kugelkoordinaten durchgeführt. Mit

$$\mathbf{r} = r \begin{pmatrix} \cos\varphi \sin\theta \\ \sin\varphi \sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix}$$

erhalten wir sofort die m-Auswahlregeln. Für die einzelnen Komponenten von $\mathbf{D}$ ergibt sich

$$D^{(x)} \propto \int d\varphi\, \mathrm{e}^{i(m-m')\varphi} \cos\varphi = -\frac{i}{2} \int d\varphi\, \left(\mathrm{e}^{i(m-m'+1)\varphi} - \mathrm{e}^{i(m-m'-1)\varphi}\right)$$

was auf

$$D^{(x)} \propto \delta_{m,m'+1} - \delta_{m,m'-1}$$

führt. Die Rechnung für $D^{(y)}$ geht genauso. das ergibt die m-Auswahlregel für nicht verschwindendes $D^{(x,y)}$:

$$m = m' \pm 1$$

Die Rechnung für $D^{(z)}$ ergibt die Auswahlregel

$$m = m'$$

Die ℓ-Auswahlregeln ergeben sich aus dem Integral über θ. Wir wollen hier nur den Fall $m = m'$, d.h. $D^{(z)} \neq 0$ betrachten. Es ergibt sich das Integral

$$D^{(z)} \propto \int_0^\pi P_\ell^m(\cos\theta) P_{\ell'}^m(\cos\theta) \cos\theta \sin\theta \, d\theta$$

wobei P_ℓ^m die Legendreschen Polynome bezeichnet. Die Substitution $x = \cos\theta$ ergibt

$$D^{(z)} \propto \int_{-1}^{1} P_\ell^m(x) P_{\ell'}^m(x) x \, dx$$

Mit der Umformung ($a_{\ell m}, b_{\ell m}$ sind bestimmte, hier nicht weiter wichtige Koeffizienten, siehe z.B. Bronstein)

$$x P_\ell^m(x) = a_{\ell m} P_{\ell+1}^m(x) + b_{\ell m} P_{\ell-1}^m(x)$$

folgt aus der Orthogonalität der Legendre-Polynome die Auswahlregel

$$\ell = \ell' \pm 1$$

für $D^{(z)} \neq 0$. D.h. strahlende Übergänge mit $m = m'$ für $m = m' \pm 1$ ergeben sich übrigens die selben ℓ-Auswahlregeln) sind nur erlaubt zwischen benachbarten Drehimpulsquantenzahlen, also z.B.

$$\begin{array}{ccc} s & \longleftrightarrow & p \\ p & \longleftrightarrow & d \\ d & \longleftrightarrow & f \\ etc. & & \end{array}$$

Die Intgration über r ergibt, daß keine Auswahlregel für die Hauptquantenzahl n existiert, d.h. hier sind alle Übergänge erlaubt. (Für die detailierte Rechnung siehe z.B. Blochinzew, Grundlagen der QM)

Kapitel 12

Galerkin- und Variationsmethoden

– Lösen stationärer Probleme

sei

$$\hat{H}|\Psi >= E|\Psi > \tag{12.1}$$

ein analytisch unlösbares Problem. Im folgenden betrachten wir einen i.a. nicht vollständigen Funktionensatz $|n>$, der z.B. die geforderten Randbedingungen oder Symmetrien erfüllt. Der Satz kann orthonormal sein, muss aber nicht. D.h. die $|n>$ spannen einen Unterraum des Hilbertraums auf. Das Ziel ist nun, eine Näherungslösung $|\tilde{\Psi}>$ von (12.1) zu bestimmen, die in diesem Unterraum liegt.

12.1 Galerkinmethode

Wir machen den Ansatz (Testfunktion)

$$|\tilde{\Psi} >= \sum_{n=1}^{N} c_n |n >$$

und erhalten aus (12.1)

$$\sum_n c_n(\hat{H}|n > -E|n >) = |R > \tag{12.2}$$

Auf der rechten Seite steht jetzt nicht null sondern eine Funktion $|R>$, welche als Residuum (deutsch: Rest) bezeichnet wird und welche möglichst klein sein soll . Für

$|R>$ kann man verschiedene Vorderungen stellen die auf verschiedene Verfahren führen. Beim hier betrachteten Galerkinverfahren fordert man, daß $|R>$ senkrecht auf allen $|n>$ steht, d.h. daß $|R>$ nicht im von den $|n>$ aufgespannten Unterraum liegt. Läßt man dann N gegen unendlich gehen, d.h. $|n>$ wird vollständig und der Unterraum geht in den gesamten Hilbertraum über, so muss $|R>$ verschwinden und die Näherungslösung geht in die exakte Lösung über. Mit

$$< m|R >= 0$$

erhalten wir aus (12.2) nach Multiplikation mit $< m$ das lineare NxN-Gleichungssystem:

$$\sum_n^N c_n \left(H_{mn} - E\delta_{mn}\right) = 0$$

welches man i.a., zumindest für grosses N numerisch (iterativ) lösen muss. Als Lösung erhält man die Eigenwerte

$$E_k, \qquad\qquad k = 1..N$$

welche Näherungsweise den Energieniveaus von (12.1) entsprechen, sowie die Eigenvektoren

$$c_n^k$$

aus denen sich dann die $|\tilde{\Psi}>$ ergeben.

12.2 Variationsmethoden

Wir fassen den Erwartungswert von $\hat{H}$ bezügl. eines beliebigen Zustandes $|\Psi>$ als Energiefunktional auf

$$E[\Psi] = \frac{< \Psi|\hat{H}|\Psi >}{< \Psi|\Psi >}$$

12.2.1 Extremalprinzip

Wir formulieren ein Extremalprinzip:
Satz (Ritzsches Theorem): Wenn $\Psi >$ ein Eigenzustand von $\hat{H}$ ist, dann ist E extremal.

D.h. wenn Ψ durch Addition einer infinitesimal kleinen Funktion $\delta\Psi$ variiert wird, darf sich E nicht ändern, also $\delta E = 0$.

Beweis: wir bilden die Variation von δE:

$$
\begin{aligned}
\delta E[\Psi] &= \frac{1}{<\Psi|\Psi>}\delta <\Psi\hat{H}|\Psi> - \underbrace{\frac{1}{<\Psi|\Psi>^2} <\Psi|\hat{H}|\Psi>}_{\frac{1}{<\Psi|\Psi>}E[\Psi]}\delta <\Psi|\Psi> \\
&= \frac{1}{<\Psi|\Psi>}\Big[<\delta\Psi|(\hat{H}-E)|\Psi> + <\Psi|(\hat{H}-E)|\delta\Psi>\Big] = 0
\end{aligned}
$$

die verschwinden muss, damit E extremal ist. Mit der Abbkürzung

$$|\varphi>=(\hat{H}-E)|\Psi>$$

erhält man

$$<\delta\Psi|\varphi> + <\varphi|\delta\Psi>= 0$$

was für beliebiges $\delta\Psi$ gelten muss. Wir wählen jetzt die spezielle Variation

$$|\delta\Psi>=\Delta\alpha|\varphi>, \qquad <\delta\Psi| = \Delta\alpha <\varphi|$$

wobei $\Delta\alpha$ eine infinitesimale, reelle Zahl sei. Damit erhalten wir

$$2\Delta\alpha <\varphi|\varphi>= 0$$

d.h. die Norm von $|\varphi>$ muss verscwinden, was nur durch $|\varphi>=0$, oder

$$(\hat{H}-E)|\Psi>= 0$$

möglich ist. D.h. heisst aber, dass $|\Psi>$ ein Eigenzustand von $\hat{H}$ ist, wenn $\delta E = 0$. q.e.d.

12.2.2 Ritzsches Verfahren

Wir betrachten Systeme mit diskreten Niveaus. Den (exakt bestimmten) Grundzustand bezeichnen wir mit E_0. Die optimal anzupassende Testfunktion wird wieder mit $|\tilde{\Psi}>$

bezeichnet, die jetzt nicht notwendigerweise normiert sein muss. Für den Energieerwartungswert erhalten wir

$$E = \frac{< \tilde{\Psi}|\hat{H}|\tilde{\Psi} >}{< \tilde{\Psi}|\tilde{\Psi} >} \geq E_0$$

$E = E_0$ wenn $|\tilde{\Psi} >$ der exakten Lösung $|\Psi >$ entspricht. Außerdem naehert man sich der exakten Lösung für E_0 von oben.

Beweis:

sei durch

$$\hat{H}|n >= E_n|n >$$

ein VONS gegeben (die exakte Lösung des Problems), wobei $E_n \geq E_0$ ist. wir zerlegen

$$|\tilde{\Psi} >= \sum_n c_n|n >$$

und erhalten

$$E = \frac{\sum nmc_n^* c_m < n|\hat{H}|m >}{\sum nmc_n^* c_m < n|m >} = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2} \geq E_0 \frac{\sum_n |c_n|^2}{\sum_n |c_n|^2} = E_0$$

q.e.d.

D.h. der näherungsweise berechnete Wert E gibt eine obere Schranke für E_0 an.

Allgemeine Vorgehensweise:

1.) Setze Testfunktion mit freien Parametern α_i an:

$$|\tilde{\Psi} >= |\tilde{\Psi}(\alpha_1 ... \alpha_N) >$$

Die Testfunktion sollte dabei Symmetrien und Randbedingungen erfüllen. Je geschickter man sich bei der Wahl der Testfunktion anstellt, desto schneller konvergiert das Verfahren. Man erhält für die genäherte Energie:

$$E(\{\alpha_i\}) = \frac{< \tilde{\Psi}(\{\alpha_i\})|\hat{H}|\tilde{\Psi}(\{\alpha_i\}) >}{< \tilde{\Psi}(\{\alpha_i\})|\tilde{\Psi}(\{\alpha_i\}) >}$$

2.) Minimiere E:

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_i} E(\{\alpha_i\}) = 0$$

Das sind N, i.a. nichtlineare gekoppelte algebraische Gleichungen, die den optimalen Parametersatz

$$\{\alpha_i^{op}\}$$

festlegen (Die Lösung erfolgt i.a. numerisch, d.h. durch Iteration, z.B. Newton-Verfahren, etc.).

3) Einsetzen von $\{\alpha_i^{op}\}$ ergibt den Näherungswert

$$E = E(\{\alpha_i^{op}\})$$

Wir rechnen einige Beispiele. Wir betrachten den Grundzustand des Wasserstoffatoms. die exakte Lösung lautet

$$E_0 = -\frac{e^2}{2a_B}$$

1) Wir wählen als Testfunktion (Ortsdarstellung)

$$< \mathbf{r}|\tilde{\Psi} >= \rho \mathrm{e}^{-\alpha\rho}, \qquad \rho = r/a_B$$

und erhalten

$$E(\alpha) = E_0 \left(\alpha - \frac{1}{3}\alpha^2 \right)$$

dessen Minimum bei $\alpha^{op} = 3/2$ liegt. Damit

$$E(\alpha^{op}) = \frac{3}{4} E_0$$

2.) Eine bessere Näherung liefert die Tesfunktion

$$< \mathbf{r}|\tilde{\Psi} >= \frac{1}{\alpha^2 + \rho^2}$$

Man erhält

$$E(\alpha) = \frac{8\alpha - \pi}{2\pi\alpha^2} E_0$$

und daraus

$$\alpha^{op} = \pi/4$$

was auf

$$E(\alpha^{op}) \approx 0.81 E_0$$

führt.

3) Schließlich testen wir noch die exakte Funktion

$$< \mathbf{r}|\tilde{\Psi} >= \mathrm{e}^{-}\alpha\rho$$

was mit

$$E(\alpha) = (2\alpha - \alpha^2) E_0$$

auf $\alpha^{op} = 1$ und

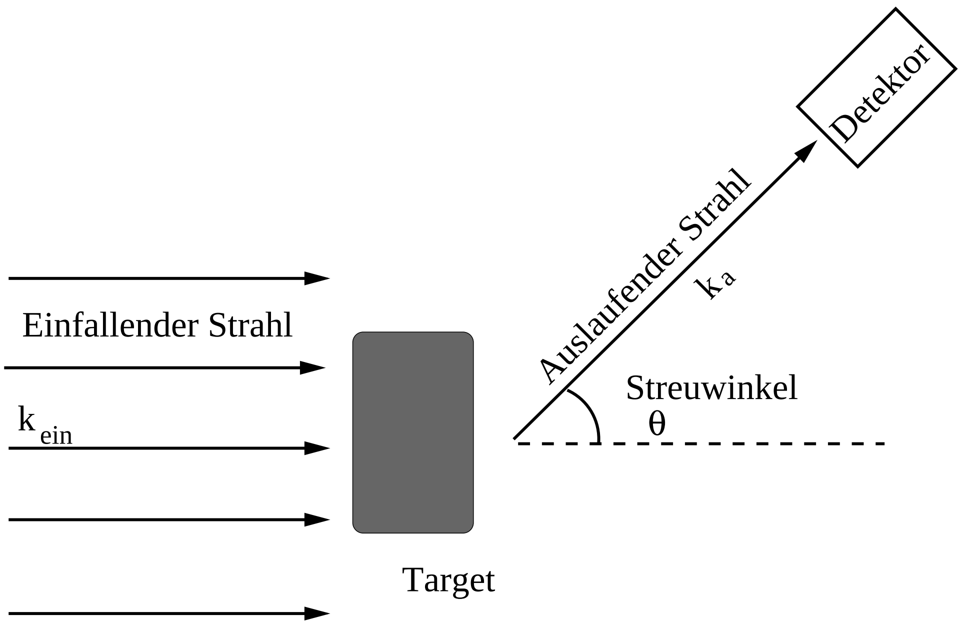
$$E(\alpha op) = E_0$$

führt.

Kapitel 13

Elemente der Streutheorie

13.1 Problemstellung



– Keine WW der einfallenden Teilchen miteinander

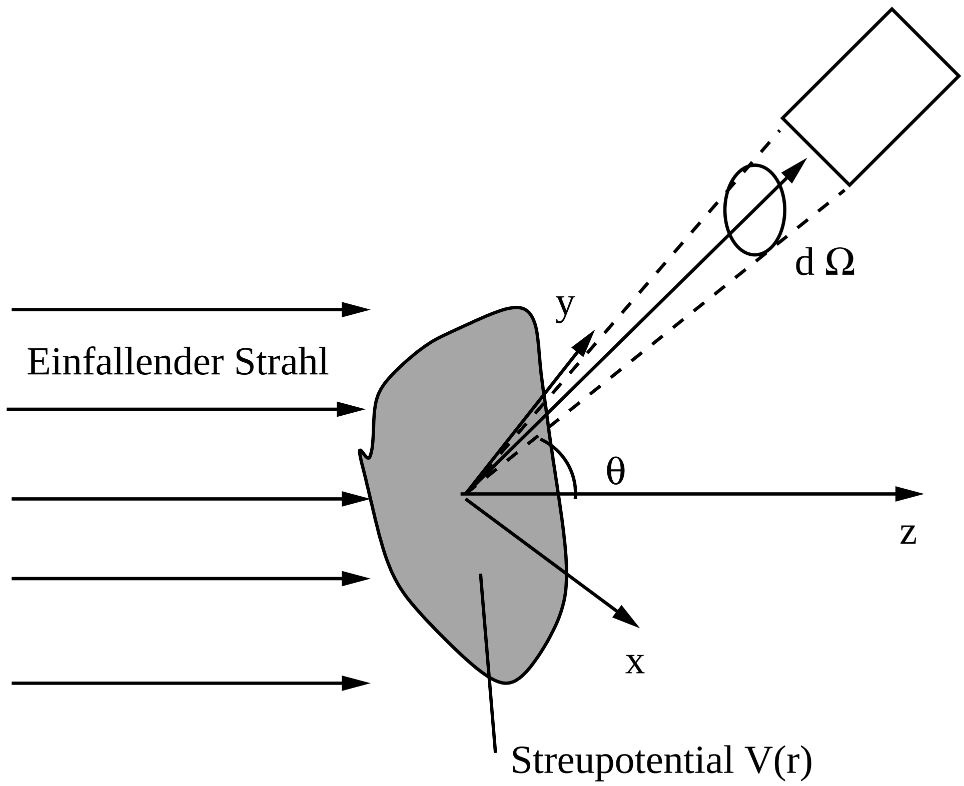
Im Target kommt es zu Reaktionen mit den einfallenden Teilchen. Wir betrachten hier ausschließlich Prozesse, bei denen die Teilchen nicht umgewandelt werden. Teilchenart und Zahl vor der Streuung sind die selben wie hinterher. Die Reaktion mit dem Target wird dann als **Streureaktion** bezeichnet. Speziell spricht man von **elastischer Streuung**, wenn die Teilchen keine innere Anregung erfahren.

Wir wählen $\mathbf{k}_{ein} \parallel \mathbf{e}_z$, d.h. $\mathbf{k}_{ein} = k\mathbf{e}_z$ und

$$\Psi_{ein} \propto \mathrm{e}^{ikz}$$

als ebene Welle.

13.2 Streuquerschnitt, differentieller Wirkungsquerschnitt



dn bezeichnet die Teilchenzahl im Detektor je Zeiteinheit $= \frac{\text{Teilchen}}{\text{Zeit}}$

F_{ein} den Fluss der einfallenden Teilchen $= \frac{\text{Teilchen}}{\text{Zeit x Fläche}}$

Dann gilt mit dem Raumwinkel $d\Omega$, den der Detektor abdeckt:

$$dn \propto F_{ein} d\Omega$$

oder

$$dn = F_{ein} \sigma(\vartheta, \varphi) d\Omega$$

mit dem **differentiellen Wirkungsquerschnitt** $\sigma(\vartheta, \varphi)$, der die Einheit einer Fläche hat. Die Aufgabe der Streutheorie ist es, von dem gemessenen Wirkungsquerschnitt Rückschlüsse auf das Streupotential $V(\mathbf{r})$ zu ziehen.

13.3 Stationäre Streuzustände

Wir suchen nach Lösungen der Schrödingergleichung in der üblichen Form

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) \mathrm{e}^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

wobei $\varphi(\mathbf{r})$ die **stationären Streuzustände** bezeichnet. Für das Streupotential soll die Voraussetzung

$$\lim_{r\to\infty} rV(r) = 0$$

gelten, d.h. die folgende Rechnung gilt nicht für das Coulomb-Potential. Weit weg vom Target werden ebene Wellen mit der Energie

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

den einfallenden Strahl beschreiben. Mit der Substitution

$$U(\mathbf{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{r})$$

hat die zeitunabh. Schrödingergleichung die Form

$$\left(\Delta + k^2 - U(\mathbf{r})\right) \varphi(\mathbf{r}) = 0$$

13.4 Asymptotische Form von $\varphi(\mathbf{r})$, Streuamplitude

Die einfallenden Teilchen werden als ebene Wellen angesetzt:

$$\varphi_{ein} \propto \mathrm{e}^{ikz}$$

Die Wellenfunktion, die die auslaufenden Teilchen beschreibt, muss vom Streupotential abhängen. Weit weg vom Target ($r \to \infty$) kann man den Ansatz einer Kugelwelle

$$\varphi_{aus} \propto \frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r} f_k(\vartheta, \varphi) + \varphi_{ein} \tag{13.1}$$

machen, wobei $f_k(\vartheta,\varphi)$ als **Streuamplitude** bezeichnet wird. Dies ist Lösung der Schrödingergleichung für großes r (Kugelkoordinaten):

$$\left[\partial_{rr} + \frac{2}{r}\partial_r + k^2\right]\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r} + O(1/r^3) = 0$$

Anmerkung: hier geht die Bedingung ein, dass für r gegen unendlich $U(r) \propto 1/r^n$ mit $n \geq 2$ sein muss, weil sonst der Potentialterm in der Ordnung $1/r^2$ beitragen würde und damit der Kugelwellenansatz keine asymptotische Lösung mehr wäre.

13.5 Streuamplitude und differentieller Wirkungsquerschnitt

Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt erhielten wir oben den Ausdruck:

$$\sigma(\vartheta,\varphi) = \frac{|\mathbf{j}(\text{gestr. Teilchen})/\text{Raumwinkel}|}{|\mathbf{j}(\text{einf. Teilchen})/\text{Fläche}|}$$

wobei $\mathbf{j}$ jeweils die zugehörende Stromdichte

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2m}\frac{\hbar}{i}(\varphi^*\nabla\varphi - \varphi\nabla\varphi^*)$$

ist. Einsetzen der asymptotischen Lösungen für φ ergibt:

$$\begin{aligned} |\mathbf{j}(\text{einf. Teilchen})| &= \frac{\hbar k}{m} \\ |\mathbf{j}(\text{gestr. Teilchen})| &= \frac{\hbar k}{m}|f_k(\vartheta,\varphi)|^2 d\Omega \end{aligned}$$

und damit entgültig den wichtigen Zusammenhang

$$\sigma(\vartheta,\varphi) = |f_k(\vartheta,\varphi)|^2$$

13.6 Integralgleichung für die stationären Streuzustände

Die stationäre Schrödingergleichung lässt sich in eine Integralgleichung umwandeln. Ausgehend von

$$(\Delta + k^2)\varphi(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}) \tag{13.2}$$

führt man die Greensche Funktion ein:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_{hom}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}'\, G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')U(\mathbf{r}')\varphi(\mathbf{r}') \tag{13.3}$$

wobei $\varphi_{hom}(\mathbf{r})$ das homogene Problem von (13.2)

$$(\Delta + k^2)\varphi_{hom}(\mathbf{r}) = 0$$

löst. Einsetzen von (13.3) in (13.2) ergibt die Differentialgleichung für die Greensche Funktion:

$$(\Delta + k^2)G(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r})$$

Deren Lösungen lauten (berechenbar mit dem Residuensatz, Vorgehensweise siehe Mechanik, harmonischer Oszillator):

$$G_\pm(r) = -\frac{1}{4\pi}\frac{\mathrm{e}^{\pm ikr}}{r}$$

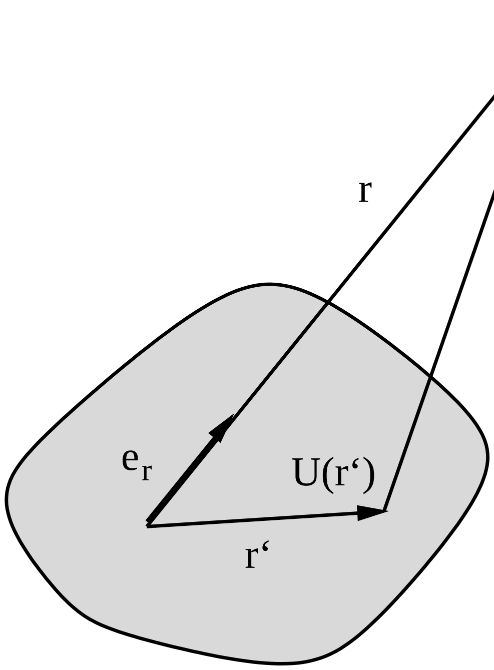
$G_\pm$ haben die Form von Kugelwellen und werden deshalb als auslaufende (G_+) bzw. einlaufende (G_-) Greensche Funktion bezeichnet.

Um das asymptotische Verhalten von φ zu erreichen, muss man für

$$\varphi_{hom} = \varphi_{ein} = \mathrm{e}^{ikz}$$

setzen. Wir zeigen jetzt, dass G_+ das asymptotische Verhalten einer auslaufenden Kugelwelle besitzt. Für φ erhalten wir also

$$\varphi(\mathbf{r}) = \mathrm{e}^{ikz} - \frac{1}{4\pi}\int d^3\mathbf{r}'\,\frac{\mathrm{e}^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}U(\mathbf{r}')\varphi(\mathbf{r}')$$



Für großes $r >> r'$ (weit außerhalb vom Target) kann man die Entwicklung machen

$$|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2\mathbf{r}\mathbf{r}'} \approx \sqrt{r^2 - 2\mathbf{r}\mathbf{r}'} \approx \mathbf{r} - \mathbf{e}_r\mathbf{r}'$$

wobei $\mathbf{e}_r$ der Einheitsvektor in Richtung von $\mathbf{r}$ ist. Für das Integral erhält man damit

$$\int d^3\mathbf{r}'\, \frac{\mathrm{e}^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}')\varphi(\mathbf{r}') \overset{r\to\infty}{=} \frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r} \int d^3\mathbf{r}'\, \mathrm{e}^{-ik\mathbf{e}_r\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}')\varphi(\mathbf{r}')$$

und damit für großes r:

$$\varphi(\mathbf{r}) \overset{r\to\infty}{=} \mathrm{e}^{ikz} - \frac{1}{4\pi}\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r} \int d^3\mathbf{r}'\, \mathrm{e}^{-ik\mathbf{e}_r\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}')\varphi(\mathbf{r}')$$

Ein Vergleich mit der asymptotischen Form (13.1) zeigt den Zusammenhang von Potential und Streuamplitude:

$$f_k(\vartheta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3\mathbf{r}'\, \mathrm{e}^{-ik\mathbf{e}_r\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}')\varphi(\mathbf{r}') \qquad (13.4)$$

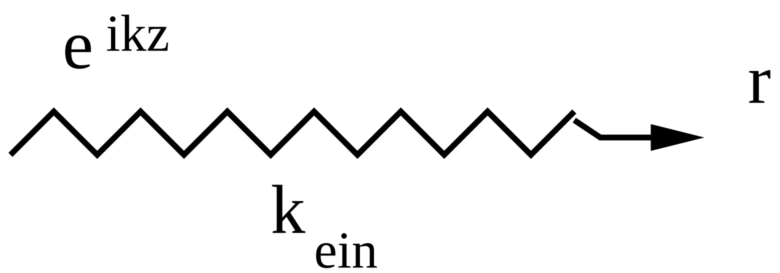
13.7 Die Bornsche Näherung

Der Ausdruck (13.4) enthält als Unbekannte immer noch die Wellenfunktion der stationären Streuzustände. Diese kann durch iteratives Lösen der Integralgleichung (13.3) mit $G = G_+$ bestimmt werden. Man setzt dazu für $\varphi(\mathbf{r}')$ auf der rechten Seite von (13.3) den Zusammenhang (13.3) erneut ein, und so fort. Dadurch erhält man eine unendliche Reihe, die **Bornsche Reihe**, wobei die auftretenden Terme wachsende Potenzen des Störpotentiales enthalten:

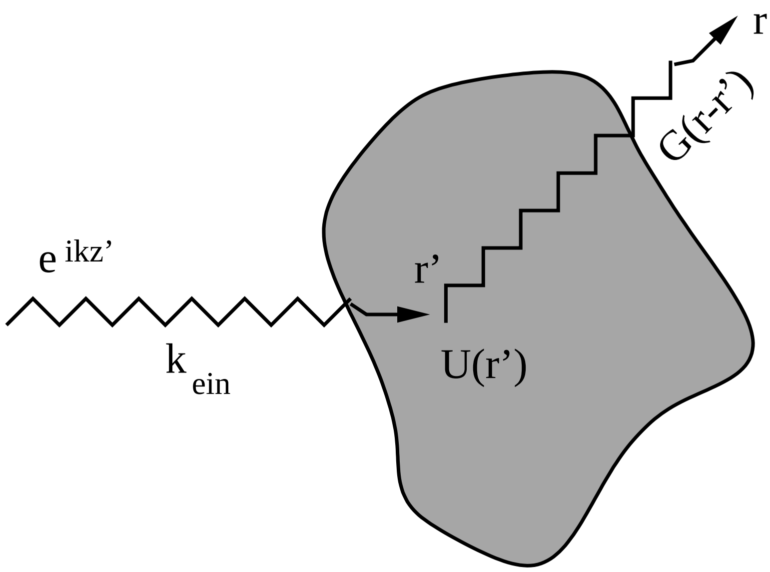
$$\begin{aligned}
\varphi(\mathbf{r}) &= \mathrm{e}^{ikz} + \int d^3\mathbf{r}'\, G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')U(\mathbf{r}')\varphi(\mathbf{r}') \\
\varphi(\mathbf{r}) &= \underbrace{\mathrm{e}^{ikz}}_{1} + \underbrace{\int d^3\mathbf{r}'\, G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')U(\mathbf{r}')\mathrm{e}^{ikz'}}_{2} \\
&\quad + \underbrace{\int\int d^3\mathbf{r}'\, d^3\mathbf{r}''\, G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')G(\mathbf{r}'-\mathbf{r}'')U(\mathbf{r}')U(\mathbf{r}'')\mathrm{e}^{ikz''}}_{3} \\
&\quad + \underbrace{\int\int\int d^3\mathbf{r}'\, d^3\mathbf{r}''\, d^3\mathbf{r}'''\, G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')G(\mathbf{r}'-\mathbf{r}'')G(\mathbf{r}''-\mathbf{r}''')U(\mathbf{r}')U(\mathbf{r}'')U(\mathbf{r}''')\mathrm{e}^{ikz'''}}_{4} \\
&\quad + O(U^4)
\end{aligned} \tag{13.5}$$

Die Annahme eines kleinen Störpotentials erlaubt das Abbrechen der Reihe nach wenigen Termen. Die einzelnen Terme in (13.5) haben anschauliche Bedeutung:

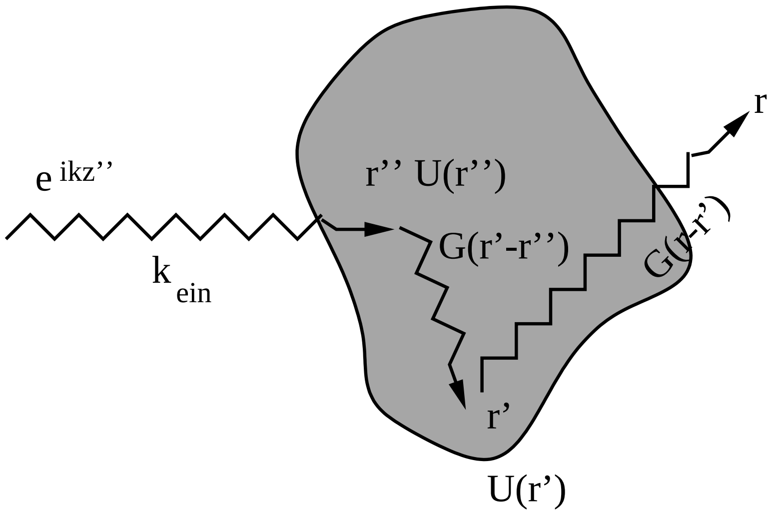
1. entspricht der einfallenden ebenen Welle, die **ohne WW.** am Target vorbei läuft.



2. Steuung der einfallenden Welle am Ort $\mathbf{r}'$ mit anschließender auslaufender Greenscher Funktion $G_+(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$. **Einmalige WW.** mit dem Streupotential.



3. Die an $\mathbf{r}''$ gestreute Welle wird an $\mathbf{r}'$ noch einmal gestreut und regt eine weitere Welle an. **Doppelte WW.** mit dem Streupotential.



13.8 Differentieller Wirkungsquerschnitt und Potential

Einsetzen der Bornschen Reihe in den Ausdruck (13.4) liefert die Bornsche Reihe für die Streuamplitude. In niederster Näherung (linear in U) erhält man den Ausdruck (Bornsche Näherung):

$$f_k(\vartheta,\varphi) = -\frac{1}{4\pi}\int d^3\mathbf{r}'\,\mathrm{e}^{-ik\mathbf{e}_r\mathbf{r}'}U(\mathbf{r}')\mathrm{e}^{ikz'}$$

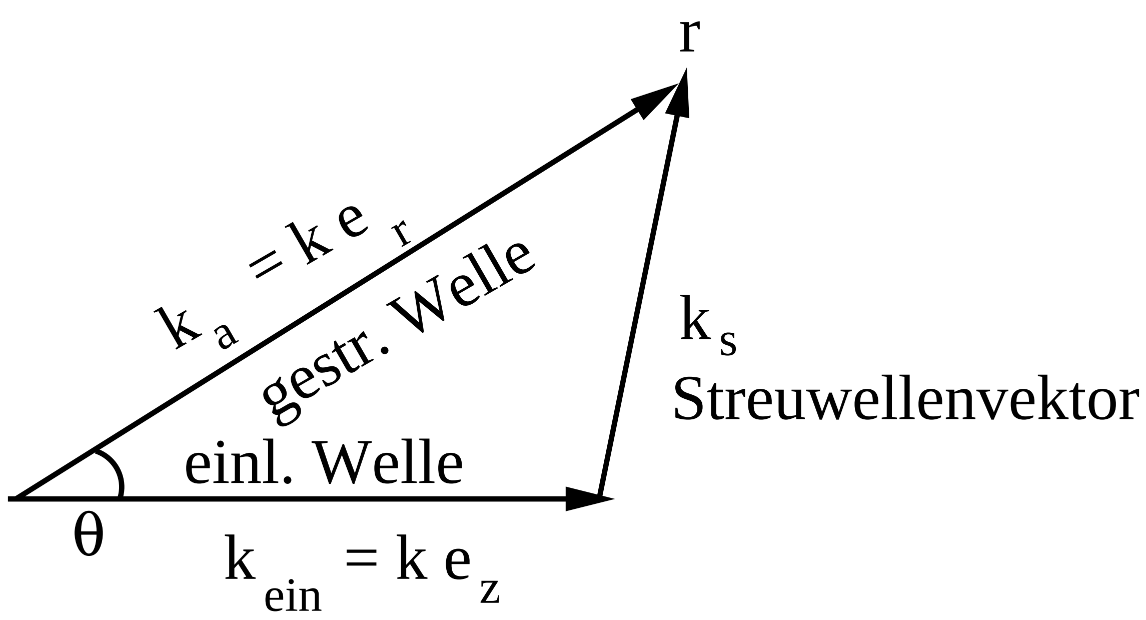
Der Exponent lässt sich umformen:

$$k\mathbf{e}_r\mathbf{r}' - kz' = \mathbf{k}_a\mathbf{r}' - \mathbf{k}_{ein}\mathbf{r}' = \mathbf{k}_s\mathbf{r}'$$

wobei wir den Streuwellenvektor

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_a - \mathbf{k}_{ein}$$

als Differenz zwischen auslaufender und einlaufender Welle einführen.



Für den differnetiellen Wirkungsquerschnitt ergibt sich demnach

$$\sigma(\vartheta,\varphi) = |f_k(\vartheta,\varphi)|^2 = \frac{1}{16\pi^2}\left|\int d^3\mathbf{r}'\,U(\mathbf{r}')\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}_s\mathbf{r}'}\right|^2$$

Es besteht also ein einfacher Zusammenhang zwischen der Fouriertransformierten des Streupotentials und des messbaren differentiellen Wirkungsquerschnitts, zumindest in 1. Ordnung im Potential.

13.9 Besipiel: diff. Wirkungsquerschnitt beim Yukawa-Potential

Wir berechnen den Wirkungsquerschnitt des Yukawa-Potentials:

$$V(r) = V_0 \frac{\mathrm{e}^{-\alpha r}}{r}$$

wobei

$$r_0 = 1/\alpha$$

als Reichweite bezeichnet wird. Bei $r \geq r_0$ ist das Potential praktisch verschwunden. Das Coulomb-Potential kann als Spezialfall des Yukawa-Potentials mit unendlicher Reichweite betrachtet werden.

Mit $U_0 = \frac{2m}{\hbar^2} V_0$ ergibt sich

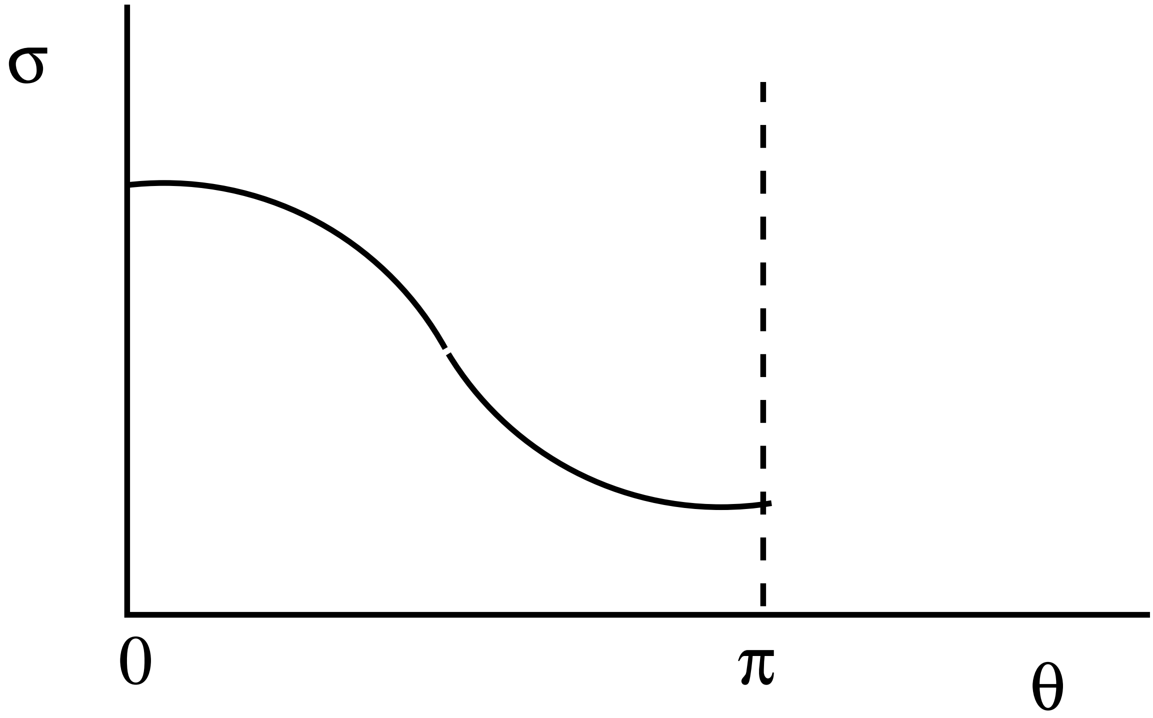
$$\begin{aligned} f_k(\vartheta, \varphi) &= -\frac{1}{4\pi} U_0 \int d^3\mathbf{r}\, U(r) \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}_s \mathbf{r}} \\ &= -U_0 \int_0^\infty r dr \, \sin(|\mathbf{k}_s| r) \frac{\mathrm{e}^{-\alpha r}}{r} \\ &= -\frac{U_0}{\alpha^2 + |\mathbf{k}_s|^2} \end{aligned}$$

Die Länge von $\mathbf{k}_s$ lässt sich aus der Abbildung in 13.8 ablesen:

$$|\mathbf{k}_s| = 2k \sin \frac{\vartheta}{2}$$

D.h. der Streuquerschnitt hängt nur vom Streuwinkel ϑ und nicht vom Winkel φ ab, was schon aus der Symmetrie des Yuakawa-Potentials bezg. Drehungen in der xy-Ebene folgt. Man erhält schließlich:

$$\sigma_{Yu}(\vartheta) = \frac{U_0^2}{\alpha^2 + 4k^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}$$



Obwohl die Rechnung für das Coulomb-Potential nicht gilt (das in 13.3 geforderte asymptotische Verhalten gilt hier nicht) liefert die Auswertung für $\alpha = 0$ die richtige Formel (die **Rutherfordsche Streuformel**):

$$\sigma_C(\vartheta) = \frac{U_0^2}{16k^4 \sin^4 \frac{\vartheta}{2}}$$

Teil V

Magnetfeld und Spin

Kapitel 14

Geladenes Teilchen im elektromagnetischen Feld

– wir untersuchen zunächst Teilchen ohne Spin, d.h. im Rahmen der bisherigen Beschreibungsweise

14.1 Elektromagnetische Wechselwirkung, klassisch

– Problemstellung der Elektrodynamik: Ströme und Ladungen sind gegeben. Aus den Maxwell-Gleichungen folgen dann die Felder

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t), \qquad \mathbf{B}(\mathbf{r},t)$$

Oft verwendet man die elektrodynamischen Potentiale

$$\varphi(\mathbf{r},t), \qquad \mathbf{A}(\mathbf{r},t)$$

aus denen die Felder eindeutig folgen:

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= -\nabla\varphi - \frac{1}{c}\dot{\mathbf{A}} \\ \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A}\end{aligned}$$

Hier interessieren wir uns speziell für den Einfluß des elektromagnetischen Feldes auf die Bewegung eines Massepunktes. Es wirkt die Lorentzkraft

$$\mathbf{K}(\mathbf{r},\dot{\mathbf{r}}) = e\left(\mathbf{E}(\mathbf{r},t) + \frac{\dot{\mathbf{r}}}{c} \times \mathbf{B}(\mathbf{r},t)\right)$$

wobei e die Ladung und $\dot{\mathbf{r}}$ die Geschwindigkeit des Teilchens bezeichnet, c ist die Lichtgeschwindigkeit.

Die Newtonsche Bewegungsgleichung für ein sonst freies Teilchen im elektromagnetischen Feld lautet dann

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{K}(\mathbf{r},\dot{\mathbf{r}})$$

In der QM lehnt sich die mathematische Beschreibung an den Hamiltonformalismus an. Aus der klassischen Hamiltonfunktion

$$H = H(\mathbf{r},\mathbf{p})$$

folgen die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen

$$\dot{r}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial r_i}$$

Durch ineinander einsetzen der beiden Gleichungen muss die Newtonsche Bewegungsgleichung herauskommen. D.h. $\mathbf{E}$ und $\mathbf{B}$, bzw. φ und $\mathbf{A}$ müssen in die Hamiltonfunktion eingebaut werden. Dies geschieht durch die sogenannte <u>Minimalsubstitution</u>. Das Rezept lautet: ersetze den Teilchenimpuls $\mathbf{p}$ durch den neuen Impuls

$$\mathbf{p} \longrightarrow \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$$

Das Potential φ läßt sich genau wie das mechanische Potential behandeln. Man erhält also in unserem Fall

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

14.2 Elektromagnetische Wechselwirkung, quantenmechanisch

Die selbe Vorgehensweise wie in der kl. Mechanik führt auf

$$\hat{\mathbf{p}} \longrightarrow \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\hat{\mathbf{A}}$$

in der Ortsdarstellung

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + e\varphi \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e\hbar}{2mci}\left(\nabla\cdot\mathbf{A} + \mathbf{A}\cdot\nabla\right) + \frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}^2 + e\varphi\end{aligned}$$

In der *Coulomb-Eichung* läßt sich noch zusätzlich der Term $\nabla\cdot\mathbf{A}$ wegeichen, d.h. man bestimmt das Eichfeld (siehe nächster Abschn.) so, daß

$$\nabla\cdot\mathbf{A} = 0$$

gilt.

14.3 Eichinvarianz

EIndeutig messbare Größen sind nur **E** und **B**, nicht aber **A** und φ. Das heißt, man hat hier eine zusätzliche Freiheit, was durch die <u>Eichtransformation</u> zum Ausdruck kommt:

$$\begin{aligned}\mathbf{A}' &= \mathbf{A} + \nabla f \\ \varphi' &= \varphi - \frac{1}{c}\dot{f}\end{aligned}$$

Hier bedeutet $f(\mathbf{r},t)$ das *skalare Eichfeld.* Die Eichtransformation läßt die Felder **E** und **B** unverändert, und damit auch die Maxwell-Gleichungen. D.h. es besteht Eichinvarianz.

Dagegen ist die Schrödingergleichung nicht eichinvariant, da hier **A** und φ explizit auftreten:

$$\hat{H}' = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\mathbf{A} - \frac{e}{c}\nabla f\right)^2 + e\varphi - \frac{e}{c}\dot{f} \neq \hat{H}$$

Abhilfe: Man muss die Wellenfunktion mit transformieren. Hier läßt sich ausnutzen, daß die Phase der WF keine meßbare Größe darstellt. Die *globale Eichtransformation*

$$\Psi'(\mathbf{r},t) = \Psi(\mathbf{r},t)\mathrm{e}^{i\alpha}$$

läßt alles unverändert und bringt nichts Neues. Dagegen führt die *lokale Eichtransformation*

$$\Psi'(\mathbf{r},t) = \Psi(\mathbf{r},t)\mathrm{e}^{i\alpha(\mathbf{r},t)}$$

zu zusätzlichen Termen in der Schrödingergleichung, die diejenigen Terme, die durch Umeichung der elektromagnetischen Potentiale auftreten, wieder kompensieren können. D.h. die Physik ist eichinvariant, wenn die Lösung von

$$\hat{H}'\Psi' = i\hbar\dot{\Psi}'$$

zu den selben messbaren Ergebnissen führt, wie

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\dot{\Psi}$$

Durch einsetzen der geeichten Funktion Ψ' erhält man

$$\left[\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla + \hbar\nabla\alpha - \frac{e}{c}\mathbf{A} - \frac{e}{c}\nabla f\right)^2 + e\varphi - \frac{e}{c}\dot{f}\right]\Psi = i\hbar\dot{\Psi} - \hbar\dot{\alpha}\Psi$$

Also muss gelten

$$\begin{aligned} \hbar\nabla\alpha &= \frac{e}{c}\nabla f \\ \hbar\dot{\alpha} &= \frac{e}{c}\dot{f} \end{aligned}$$

was sich durch

$$\alpha = \frac{e}{\hbar c}f$$

erfüllen läßt. D.h. es besteht ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem elektrodynamischen Eichfeld und der lokalen Phase der Wellenfunktion.

- Die Eichung von $\mathbf{A}$ und φ verursacht eine lokale Eichung von Ψ.

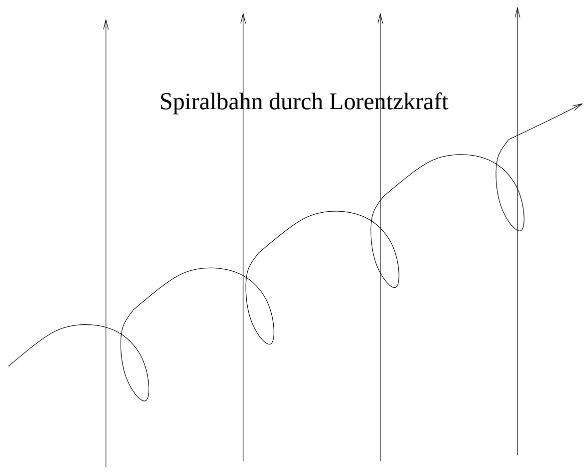
– Messbar sind nur $\mathbf{E}$, $\mathbf{B}$, sowie Erwartungswerte der Form $< O(\hat{\mathbf{p}}, \mathbf{r}) >$, die sich jedoch durch die lokale Phasentransformation ändern würden. Rezept: Ersetze überall

$$\hat{\mathbf{p}} \longrightarrow \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\hat{\mathbf{A}}$$

dann sind alle Erwartungswerte eichinvariant.

14.4 Beispiel: Teilchen im homogenen, zeitl. konstanten Magnetfeld

klassisch:



QM: Quantisierung des zirkularen Anteils an der Bewegung, Landau-Niveaus.

Wähle

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -By \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad \varphi = 0$$

damit ist

$$\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B}, \qquad \nabla \cdot \mathbf{A} = 0$$

d.h. es gilt die Coulomb-Eichung. Für die Schrödingergleichung erhält man

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi - \frac{i\hbar e}{mc}By\frac{\partial\Psi}{\partial x} + \frac{e^2}{2mc^2}B^2y^2\Psi = E\Psi$$

Wegen

$$[H, p_x] = [H, p_z] = 0$$

muss sich Ψ als gemeinsame Eigenfunktion zu H, p_x und p_z (ebene Wellen) ansetzen lassen. Man macht den Produktansatz

$$\Psi(\mathbf{r}) = C(y)\mathrm{e}^{i(k_x x + k_z z)}$$

Eingesetzt ergibt sich für $C(y)$ die Gleichung eines verschobenen harmonischen Oszillators:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2C(y)}{dy^2} + \frac{e\hbar k_x}{mc}ByC(y) + \frac{e^2B^2}{2mc^2}y^2C(y) = \left[E - \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_z^2)\right]C(y)$$

Mit den Substitutionen

$$\begin{aligned} y &= y' - \frac{\hbar k_x c}{eB} \\ \tilde{E} &= E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \\ \omega_0 &= \frac{eB}{mc}, \qquad \text{Zyklotronfrequenz} \end{aligned}$$

erhält man

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2C(y')}{dy'^2} + \frac{m\omega_0^2}{2}y'^2C(y') = \tilde{E}C(y)$$

die Gleichung eines harmonischen Oszillators. Damit erhalten wir für die Energieniveaus:

$$E_n = \underbrace{\frac{e\hbar}{mc}B\left(n + \frac{1}{2}\right)}_{\text{in xy-Ebene quantisiert}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m}k_z^2}_{\text{freies Teilchen in z}}$$

14.5 Am Atomkern gebundenes Elektron im äußeren Magnetfeld

– **B** sei homogen und konstant. Mit

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$$

gilt wieder

$$\nabla \times \mathbf{A} = 0, \qquad \nabla \cdot \mathbf{A} = 0$$

Wir betrachten die Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e\hbar}{2mci}\left(\underbrace{\nabla \cdot \mathbf{A}}_{=0} + \underbrace{\mathbf{A} \cdot \nabla}_{=V_1} \right) + \underbrace{\frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}^2}_{=V_2} + e\varphi \right] \Psi = E\Psi$$

mit dem Kernpotential $\varphi = -e/r$. Zunächst berechnen wir V_1. Mit

$$\mathbf{A} \cdot \nabla\Psi = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot \nabla\Psi = \frac{i}{2\hbar}\mathbf{B}\left(\mathbf{r} \times \frac{\hbar}{i}\nabla \right)\Psi = \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}}\Psi$$

erhalten wir

$$\hat{V}_1 = -\frac{e}{2mc}\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}} \equiv -\mathbf{B}\hat{\mu}$$

oder

$$\boxed{\hat{\mu} = \frac{e}{2mc}\hat{\mathbf{L}}} \qquad \text{Operator des magnetischen Moments}$$

Für V_2 ergibt sich

$$\hat{V}_2 = \frac{e^2}{8mc^2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 = -\mathbf{B} \cdot \hat{\mu}_{ind}$$

mit dem induzierten magnetischen Moment, welches proportional zum äußeren Feld ist.

$$\boxed{\hat{\mu}_{ind} = \frac{e^2}{8mc^2}(\mathbf{r} \times (\mathbf{r} \times \mathbf{B}))}$$

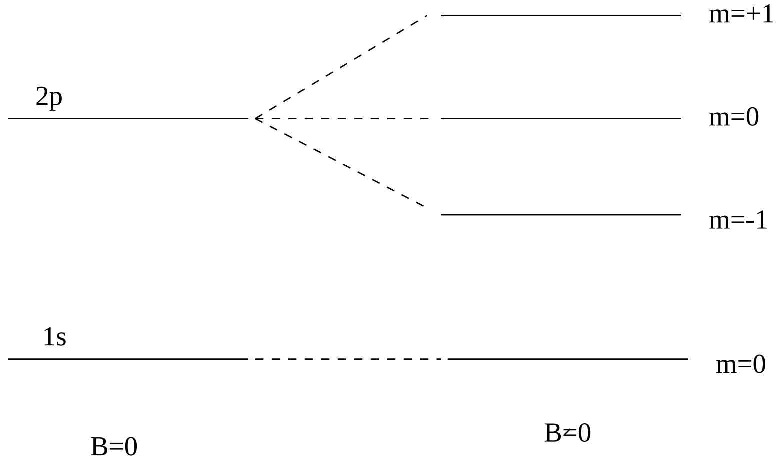
$\hat{V}_1$ beschreibt also die paramagnetischen Eigenschaften,
$\hat{V}_2$ die diamagnetischen eines Stoffes.

Zuletzt werten wir den Beitrag von $\hat{V}_1$ in 1.Ordnung Störungstheorie aus. Wir wählen **B** in z-Richtung:

$$\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$$

Man erkennt, daß die m-Entartung aufgehoben wird:

$$E^{(1)}_{n\ell m} = < n\ell m|\hat{V}_1|n\ell m >= \frac{e\hbar}{2m_e c} B < n\ell m|\hat{L}_z|n\ell m >= \frac{e\hbar}{2m_e c} mB$$



Die Auswahlregeln für die Dipolstrahlung (vgl. 11.6.2) erlauben Übergänge mit $\Delta m = 0, \pm 1$, d.h. alle 3 Linien sind im Spektrum enthalten. Das Magnetfeld bewirkt eine Frequenzverschiebung um die *Lamorfrequenz*

$$\boxed{\omega_L = \frac{eB}{2m_e c}}$$

Es handelt sich hierbei um den <u>normalen Zeemann-Effekt</u>

Kapitel 15

Teilchen mit Spin 1/2

Bisher betrachteten wir Teilchen, die durch die inneren Freiheitsgrade Masse und Ladung charakterisiert wurden. Als weitere Größe fordern experimentelle Gründe das Vorhandensein eines Spins, der bei geladenen Teilchen an ein magnetisches Moment geknüpft ist und anschaulich die Rolle eines Drehimpulses hat. Wir unterscheiden verschiedene Teilchensorten:

- Fermionen, das sind Teilchen mit halbzahligem Spin. Hierzu gehören alle Teilchen, die die Atome aufbauen und Masse haben, also Elektronen, Protonen und Neutronen. Sie gehorchen dem Paulischen Ausschließungsprinzip, d.h. zwei Teilchen mit halbzahligem Spin müssen sich in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden.

- Bosonen, Teilchen mit ganzzahligem oder verschwindendem Spin, z.B Photonen, Vektorbosonen, etc.. Bosonen sind oft virtuelle Teilchen und werden in Eichtheorien zum Austausch von Wechselwirkungskräften zwischen Fermionen verwendet. Beispiel elektromagn. WW. zwischen zwei Elektronen. Die beiden Elektronen tauschen virtuelle Photonen aus und übertragen somit Impuls und Energie. Bosonen gehorchen nicht dem Pauli-Prinzip, d.h. beliebig viele Bosonen können in einem einzigen Grundzustand sein (Bose-Einstein-Kondensation).

15.1 Experimentelle Gründe

Stern-Gerlach-Versuch: Teilchen haben magnetisches Moment. Die Analogie zu einer rotierenden Kugel legt

$$\mu \propto \mathbf{L}$$

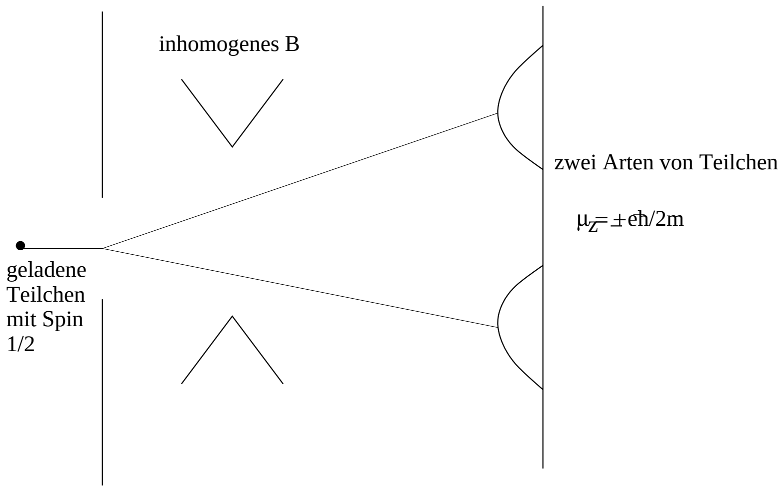
nahe, wobei $\mathbf{L}$ der Eigendrehimpuls der Kugel ist. Im Magnetfeld ist die Energie der rotierenden Kugel gegeben als

$$V = -\mu \cdot \mathbf{B}$$

die Kraft, die durch das Magnetfeld verursacht wird, ist

$$\mathbf{K} = -\nabla V = (\mu \cdot \nabla)\mathbf{B}$$

Um eine nichtverschwindende Kraft zu erhalten, muss das Magnetfeld also inhomogen sein.



Idee: wegen $\mu \propto \mathbf{L}$ sollte $\mathbf{L}$ nur zwei (Spin-1/2 Teilchen) Einstellmöglichkeiten im Feld haben. Wegen

$$m = -\ell ... \ell$$

muss also hier $\ell = 1/2$ gelten. Man erhält dann die beiden Möglichkeiten

$$m = 1/2, \quad \text{Spin nach oben}, \qquad m = -1/2, \quad \text{Spin nach unten}$$

Wir legen also $\ell = S = 1/2$ fest für alle Spin-1/2-Teilchen. Wir suchen jetzt den dem Spin zugeordneten Operator. Beim Bahndrehimpuls gilt für die Wechselwirkung mit einem Magnetfeld

$$\mu \cdot \mathbf{B} = \frac{e}{2mc} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{B}}$$

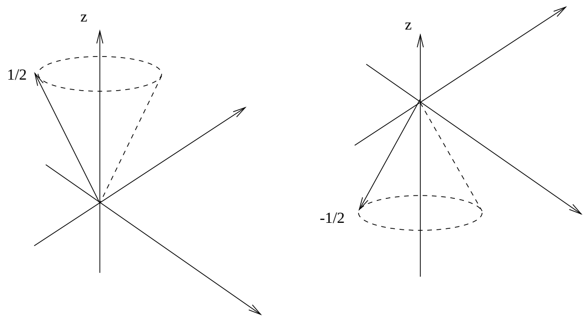
Wir lassen uns davon leiten und fragen nach dem dem magnrtischen Moment des Elektrons zugeordneten Operator

15.2 Spinoperatoren

Die Spinzustände lassen sich durch die Quantenzahlen S und S_z eindeutig beschreiben. Verschiedene Schreibweisen sind gebräuchlich:

$$|S, S_z>= \begin{cases} |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}> & = |\frac{1}{2}> & = |\uparrow> \\ |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}> & = |-\frac{1}{2}> & = |\downarrow> \end{cases}$$

wobei die jeweils letzten beiden Notationen eindeutige Abkürzungen sind, wenn man $S = 1/2$ annimmt und S_z die Rolle der magnetischen Quantenzahl m übernimmt.



– Zwei Zustände

– Eweiterung des Hilbertraums um zwei Dimensionen

$$H_G = H_B \otimes H_S$$

wobei H_B den bisherigen, unendlich dimensionalen Hilbertraum der Elektronenbahnen bechreibt. Die Wellenfunktionen lassen sich dann als Produkte der Form

$$|\Psi_G>=|\Psi_B>|S_z>$$

Wir wählen eine Basis in H_S so, dass

$$|\uparrow>= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad |\downarrow>= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

gilt. Für den Erwartungswert der z-Komponente des magnetischen Momentes kennt man aus dem Experiment

$$<\uparrow|\hat{\mu}_z|\uparrow>= -\frac{e\hbar}{2mc}$$

Wir definieren den Spinoperator S_z gemäß

$$\hat{\mu}_z = -g_s \frac{e}{2mc} \hat{S}_z = g_s \frac{q}{2mc} \hat{S}_z$$

mit dem gyromagnetischen Faktor g_s, der im folgenden bestimmt wird. Es gilt also

$$g_s <\uparrow |\hat{S}_z| \uparrow>= \hbar, \qquad g_s <\downarrow |\hat{S}_z| \downarrow>= -\hbar \tag{15.1}$$

sowie

$$g_s <\uparrow |\hat{S}_z| \downarrow>= g_s <\downarrow |\hat{S}_z| \uparrow>= 0$$

Daraus folgt eindeutig die Spinoperatorkomponente

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{g_s} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Dass es sich hierbei um eine 2x2-Matrix handeln muss, ist klar. Alle Spinoperatoren wirken ja nur auf den zweidimensionalen Unterraum H_S, der durch obige Basis aufgespannt wird. Weiterhin gilt

$$\hat{S}_z|S_z>= S_z\hbar|S_z>$$

und daraus

$$< S_z|\hat{S}_z|S_z>= S_z\hbar$$

was zusammen mit (15.1) auf

$$S_z g_s = 1, \qquad g_s = 2$$

führt. Wir berechnen jetzt die Operatoren der beiden anderen Spinkomponenten. Da es sich um Drehimpulskomponenten handelt, müssen wir fordern

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z$$

und zyklisch. Außerdem haben wir noch die Gleichung

$$\hat{S}^2|S_z>=\hbar^2 S(S+1)|S_z>=\frac{3}{4}\hbar^2|S_z>$$

Mit der Umformung

$$\hat{S}^2=\hat{S}_x^2+\hat{S}_y^2+\hat{S}_z^2=\hat{S}_x^2+\hat{S}_y^2+\frac{\hbar^2}{4}$$

ergibt sich daraus

$$(\hat{S}_x^2+\hat{S}_y^2)|S_z>=\frac{\hbar^2}{2}|S_z>$$

Dies gilt sicher, wenn

$$\hat{S}_x^2=\hat{S}_y^2=\frac{\hbar^2}{4}\hat{1}=\hat{S}_z$$

Zusammen mit den Vertauschungsrelationen läßt sich das nur erfüllen, wenn

$$\hat{S}_x=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \hat{S}_y=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

Zum Schluß führen wir noch die Pauli-Matrizen ein

$$\hat{\mathbf{S}}=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}$$

die dann die Form

$$\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y=\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z=\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

haben. für Sie gelten wieder Drehimpulsvertauschungsrelationen

$$[\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y]=2i\hat{\sigma}_z, \quad \text{etc.}$$

15.3 Die Pauli-Gleichung

Beschreibung von Teilchen mit Spin 1/2 im äußeren Magnetfeld. Es gilt

$$\hat{H}_s = \hat{\mu}_S \cdot \mathbf{B} = g_s \frac{e}{2mc}\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \underbrace{\frac{e\hbar}{2mc}}_{=\mu_B} \mathbf{B} \cdot \sigma$$

Die Gesamtwellenfunktion muss jetzt ein zweikomponentiger Vektor sein, z.B. in Ortsdarstellung:

$$\Psi_G(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_\uparrow(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_\downarrow(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}$$

D.h. $|\Psi_\uparrow(\mathbf{r}, t)|^2$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, zur Zeit t am Ort $\mathbf{r}$ ein Teilchen mit Spin nach oben zu finden. Wir formulieren die Pauli-Gleichung analog zur Schrödingergleichung:

$$\hat{H}_P |\Psi >= i\hbar |\Psi >$$

Mit dem Pauli-Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} \hat{H}_P &= \frac{1}{2m}\left(\hat{\mathbf{P}} - \frac{e}{c}\hat{\mathbf{A}}\right)^2 - e\varphi + \mu_B \mathbf{B} \cdot \hat{\sigma} \\ &= \frac{1}{2m}\hat{\mathbf{P}}^2 - e\varphi - \mathbf{B} \cdot \hat{\mu}_{ind} + \frac{e}{2mc}\mathbf{B} \cdot \left(\hat{\mathbf{L}} + g_s \hat{\mathbf{S}}\right) \end{aligned}$$

Und damit für die Pauligleichung in der Ortsdarstellung:

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{\Psi}_\uparrow \\ \dot{\Psi}_\downarrow \end{pmatrix} = \left(\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 - e\varphi\right) \begin{pmatrix} \dot{\Psi}_\uparrow \\ \dot{\Psi}_\downarrow \end{pmatrix} + \mu_B \mathbf{B} \cdot \sigma \begin{pmatrix} \dot{\Psi}_\uparrow \\ \dot{\Psi}_\downarrow \end{pmatrix}$$

d.h. man erhält zwei durch das Magnetfeld, bzw. das magnetische Moment des Elektrons gekoppelte, partielle Dgls.

15.4 Die Spin-Bahn-Kopplung (LS-Kopplung)

Das um den Kern bewegte Elektron sieht ein Magnetfeld, verursacht durch das statische Kernfeld. Dadurch entsteht die Feinstrukturaufspaltung der Spektralinien, auch ohne äußeres Magnetfeld.

Im Laborsystem (Kern in Ruhe) gilt:

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= \frac{e\mathbf{r}}{r3} = -\nabla\varphi, \qquad \varphi = -e/r \\ \mathbf{B} &= 0\end{aligned}$$

In einem mit $\mathbf{v}$ bewegten System gilt (Lorentz-Transformation der Felder) bis zur Ordnung v/c:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}' &\approx \mathbf{E} \\ \mathbf{B}' &\approx -\frac{1}{c}\mathbf{v}\times\mathbf{E}\end{aligned}$$

und damit für den Hamiltonoperator, den das Elektron sieht:

$$\hat{H}_{\ell s} = \frac{e}{mc}\mathbf{B}'\cdot\mathbf{S} \approx -\frac{e}{mc^2}\mathbf{S}\cdot(\mathbf{v}\times\mathbf{E}) = -\frac{e^2}{m^2c^2r^3}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$$

Die Herleitung war klassisch, außerdem bezieht sie sich auf den Fall, bei dem $\mathbf{v}$ konstant ist. Die exakte Herleitung folgt aus der Dirac-Gleichung (siehe Teil VI). Sie liefert den um einen Faktor 2 verschiedenen Ausdruck:

$$\boxed{\hat{H}_{\ell s} = -\frac{Ze^2}{2m^2c^2}\frac{\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}}{r^3}}$$

15.5 Zur Addition von Drehimpulsen

Betrachte ein System, dass durch zwei Drehimpulse charakterisiert wird, z.B. $\mathbf{L}$ und $\mathbf{S}$ oder allgemeiner $\mathbf{J}_1$ und $\mathbf{J}_2$. Klassisch läßt sich der Gesamtdrehimpuls

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$$

definieren. In der QM gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten, Zustände durch zwei Drehimpulse zu beschreiben.

Beispiel Wasserstoff-Elektron mit Spin:

$$|\ell, m, S, S_z >= |\ell, m > |S, S_z >$$

Dies sind simultane Eigenzustände zu $\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z$. Berücksichtigt man im Hamiltonoperator die LS-Kopplung, dann gilt

$$\hat{H} = \hat{H}(\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}})$$

d.h., $\hat{\mathbf{L}}$ und $\hat{\mathbf{S}}$ vertauschen nicht mehr mit $\hat{H}$ und die zugehörigen Quantenzahlen können nicht mehr zur Charakterisierung der Eigenzustände von $\hat{H}$ verwendet werden. Stattdessen gilt aber wegen

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 + 2\,(\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}})$$

auch

$$(\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2)$$

und deshalb

$$\hat{H} = \hat{H}(\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2)$$

Es vertauscht also $\hat{H}$ sowohl mit $\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2$, als auch mit $\hat{\mathbf{J}}^2$, d.h. es lassen sich simultane Eigenzustände zu $\hat{H}$ und den drei Drehimpulsquadrat-Operatoren finden. Dies ist Ausdruck für die trotz LS-Kopplung immer noch erhaltene Drehinvarianz des ganzen Systems.

Wir betrachten den allgemeinen Fall für zwei beliebige Drehimpulse $\mathbf{J}_1$ und $\mathbf{J}_2$, wobei es sich also nicht unbedingt um Spins handeln muss. Es sei

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{2}}, \qquad [\hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{1}}, \hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{2}}] = 0$$

Wir untersuchen das VONS

$$|j, j_1, j_2, m >$$

wobei j, j_1, j_2 die Beträge der Drehimpulse und m die z-Komponente von $\hat{\mathbf{J}}$ quantisieren sollen. Es gilt also wie für alle Drehimpulse

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{J}}^2|j,j_1,j_2,m> &= j(j+1)\hbar^2|j,j_1,j_2,m> \\
\hat{\mathbf{J}}_1^2|j,j_1,j_2,m> &= j_1(j_1+1)\hbar^2|j,j_1,j_2,m> \\
\hat{\mathbf{J}}_2^2|j,j_1,j_2,m> &= j_2(j_2+1)\hbar^2|j,j_1,j_2,m> \\
\hat{\mathbf{J}}_z|j,j_1,j_2,m> &= m\hbar|j,j_1,j_2,m>
\end{aligned}$$

Die Transformation von den Produktzuständen auf die neuen Zustände ist unitär und lautet allgemein

$$|j,j_1,j_2,m>=\sum_{m_1,m_2} C(j_1,j_2,j,m_1,m_2,m)|j_1,m_1,j_2,m_2>$$

mit den *Clebsch-Gordon-Koeffizienten* (manchmal auch Wigner-Koeffizienten genannt)

$$C(j_1,j_2,j,m_1,m_2,m)=<j_1,m_1,j_2,m_2|j,j_1,j_2,m>$$

Wir fragen nach dem Wertebereich von j und m. Wegen

$$\hat{j}_z=\hat{j}_{1z}+\hat{j}_{2z}$$

folgt sofort

$$m=m_1+m_2$$

d.h die Doppelsumme über m_1,m_2 geht in eine Einfachsumme über. Für festes j,j_1,j_2 gilt

$$m=-j,-j+1,-j+2....j-1,j$$

und

$$j_{max}=j_1+j_2,\qquad m_{max}=j_1+j_2$$

und entsprechend

$$j_{min}=|j_1-j_2|$$

d.h. es gilt die Dreiecksungleichung

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$$

ganz analog zur klassischen Vektorrelation

$$|\mathbf{J}_1 - \mathbf{J}_2| \leq |\mathbf{J}| \leq |\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2|$$

Für eine ausführliche Diskussion siehe z.B. Nolting V,2, S. 75-85.

Wir untersuchen das Beispiel H-Atom mit Spin 1/2, also

$$j_1 = \ell, \quad j_2 = 1/2, \quad m_2 = \pm 1/2$$

Außerdem gilt dann

$$\ell - \frac{1}{2} \leq j \leq \ell + \frac{1}{2}$$

Mit $m_1 = m - m_2$ ergibt sich die Transformation auf die Basis des Gesamtdrehimpuls zu

$$\begin{aligned} |j = \ell \pm 1/2, \ell, 1/2, m> &= C(\ell, 1/2, j, m - 1/2, 1/2, m)|\ell, m - 1/2, 1/2, 1/2> \\ &\quad + C(\ell, 1/2, j, m + 1/2, -1/2, m)|\ell, m + 1/2, 1/2, -1/2> \end{aligned}$$

Für die beiden Clebsch-Gordon-Koeffizienten erhält man (siehe z.B. *Abramowitz, Handbook of Mathematical Functions*):

$$\begin{aligned} C(\ell, 1/2, j, m - 1/2, 1/2, m) &= \pm\sqrt{\frac{\ell \pm m + 1/2}{2\ell + 1}} \\ C(\ell, 1/2, j, m + 1/2, -1/2, m) &= \sqrt{\frac{\ell \mp m + 1/2}{2\ell + 1}} \end{aligned}$$

In Ortsdarstellung erhalten wir den 2-dimensionalen Spinor

$$\mathcal{Y}_{\ell,1/2}^{\ell\pm1/2,m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\ell + 1}} \begin{pmatrix} \pm\sqrt{\ell \pm m + 1/2}\; Y_{\ell,m-1/2}(\theta, \varphi) \\ \sqrt{\ell \mp m + 1/2}\; Y_{\ell,m+1/2}(\theta, \varphi) \end{pmatrix}$$

Abschließend geben wir noch die allgemeine Form der Clebsch-Gordon-Koeffizienten für beliebige halb- oder ganzzahlige Indizes an:

$$C(j_1,j_2,j,m_1,m_2,m) = \delta_{m,m_1+m_2}\sqrt{\frac{(j_1+j_2-j)!(j+j_1-j_2)!(j+j_2-j_1)!(2j+1)}{(j+j_1+j_2+1)!}}$$

$$\cdot\sum_k \frac{(-1)^k\sqrt{(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!(j+m)!(j-m)!}}{k!(j_1+j_2-j-k)!(j_1-m_1-k)!(j_2+m_2-k)!(j-j_2+m_1+k)!(j-j_1-m_2+k)!}$$

Ein paar Clebsch-Gordon-Koeffixienten, aus Abramowitz:

Table 27.9.4 $(j_1\ 2\ m_1\ m_2 \,|\, j_1\ 2\ j\ m)$

$j=$	$m_2=2$	$m_2=1$	$m_2=0$
j_1+2	$\sqrt{\frac{(j_1+m-1)(j_1+m)(j_1+m+1)(j_1+m+2)}{(2j_1+1)(2j_1+2)(2j_1+3)(2j_1+4)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1-m+2)(j_1+m+2)(j_1+m+1)(j_1+m)}{(2j_1+1)(j_1+1)(2j_1+3)(j_1+2)}}$	$\sqrt{\frac{3(j_1-m+2)(j_1-m+1)(j_1+m+2)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)(2j_1+3)(j_1+2)}}$
j_1+1	$-\sqrt{\frac{(j_1+m-1)(j_1+m)(j_1+m+1)(j_1-m+2)}{2j_1(j_1+1)(j_1+2)(2j_1+1)}}$	$-(j_1-2m+2)\sqrt{\frac{(j_1+m+1)(j_1+m)}{2j_1(2j_1+1)(j_1+1)(j_1+2)}}$	$m\sqrt{\frac{3(j_1-m+1)(j_1+m+1)}{j_1(2j_1+1)(j_1+1)(j_1+2)}}$
j_1	$\sqrt{\frac{3(j_1+m-1)(j_1+m)(j_1-m+1)(j_1-m+2)}{(2j_1-1)2j_1(j_1+1)(2j_1+3)}}$	$(1-2m)\sqrt{\frac{3(j_1-m+1)(j_1+m)}{(2j_1-1)j_1(2j_1+2)(2j_1+3)}}$	$\frac{3m^2-j_1(j_1+1)}{\sqrt{(2j_1-1)j_1(j_1+1)(2j_1+3)}}$
j_1-1	$-\sqrt{\frac{(j_1+m-1)(j_1-m)(j_1-m+1)(j_1-m+2)}{2(j_1-1)j_1(j_1+1)(2j_1+1)}}$	$(j_1+2m-1)\sqrt{\frac{(j_1-m+1)(j_1-m)}{(j_1-1)j_1(2j_1+1)(2j_1+2)}}$	$-m\sqrt{\frac{3(j_1-m)(j_1+m)}{(j_1-1)j_1(2j_1+1)(j_1+1)}}$
j_1-2	$\sqrt{\frac{(j_1-m-1)(j_1-m)(j_1-m+1)(j_1-m+2)}{(2j_1-2)(2j_1-1)2j_1(2j_1+1)}}$	$-\sqrt{\frac{(j_1-m+1)(j_1-m)(j_1-m-1)(j_1+m-1)}{(j_1-1)(2j_1-1)j_1(2j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{3(j_1-m)(j_1-m-1)(j_1+m)(j_1+m-1)}{(2j_1-2)(2j_1-1)j_1(2j_1+1)}}$

$j=$	$m_2=-1$	$m_2=-2$
j_1+2	$\sqrt{\frac{(j_1-m+2)(j_1-m+1)(j_1-m)(j_1+m+2)}{(2j_1+1)(j_1+1)(2j_1+3)(j_1+2)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1-m-1)(j_1-m)(j_1-m+1)(j_1-m+2)}{(2j_1+1)(2j_1+2)(2j_1+3)(2j_1+4)}}$
j_1+1	$(j_1+2m+2)\sqrt{\frac{(j_1-m+1)(j_1-m)}{j_1(2j_1+1)(2j_1+2)(j_1+2)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1-m-1)(j_1-m)(j_1-m+1)(j_1+m+2)}{j_1(2j_1+1)(j_1+1)(2j_1+4)}}$
j_1	$(2m+1)\sqrt{\frac{3(j_1-m)(j_1+m+1)}{(2j_1-1)j_1(2j_1+2)(2j_1+3)}}$	$\sqrt{\frac{3(j_1-m-1)(j_1-m)(j_1+m+1)(j_1+m+2)}{(2j_1-1)j_1(2j_1+2)(2j_1+3)}}$
j_1-1	$-(j_1-2m-1)\sqrt{\frac{(j_1+m+1)(j_1+m)}{(j_1-1)j_1(2j_1+1)(2j_1+2)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1-m-1)(j_1+m)(j_1+m+1)(j_1+m+2)}{(j_1-1)j_1(2j_1+1)(2j_1+2)}}$
j_1-2	$-\sqrt{\frac{(j_1-m-1)(j_1+m+1)(j_1+m)(j_1+m-1)}{(j_1-1)(2j_1-1)j_1(2j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1+m-1)(j_1+m)(j_1+m+1)(j_1+m+2)}{(2j_1-2)(2j_1-1)2j_1(2j_1+1)}}$

Table 27.9.3 $(j_1\ \tfrac{3}{2}\ m_1\ m_2 \,|\, j_1\ \tfrac{3}{2}\ j\ m)$

$j=$	$m_2=\tfrac{3}{2}$	$m_2=\tfrac{1}{2}$
$j_1+\tfrac{3}{2}$	$\sqrt{\frac{(j_1+m-\frac{1}{2})(j_1+m+\frac{1}{2})(j_1+m+\frac{3}{2})}{(2j_1+1)(2j_1+2)(2j_1+3)}}$	$\sqrt{\frac{3(j_1+m+\frac{1}{2})(j_1+m+\frac{3}{2})(j_1-m+\frac{3}{2})}{(2j_1+1)(2j_1+2)(2j_1+3)}}$
$j_1+\tfrac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{3(j_1+m-\frac{1}{2})(j_1+m+\frac{1}{2})(j_1-m+\frac{3}{2})}{2j_1(2j_1+1)(2j_1+3)}}$	$-(j_1-3m+\tfrac{3}{2})\sqrt{\frac{j_1+m+\frac{1}{2}}{2j_1(2j_1+1)(2j_1+3)}}$
$j_1-\tfrac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{3(j_1+m-\frac{1}{2})(j_1-m+\frac{1}{2})(j_1-m+\frac{3}{2})}{(2j_1-1)(2j_1+1)(2j_1+2)}}$	$-(j_1+3m-\tfrac{1}{2})\sqrt{\frac{j_1-m+\frac{1}{2}}{(2j_1-1)(2j_1+1)(2j_1+2)}}$
$j_1-\tfrac{3}{2}$	$-\sqrt{\frac{(j_1-m-\frac{1}{2})(j_1-m+\frac{1}{2})(j_1-m+\frac{3}{2})}{2j_1(2j_1-1)(2j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{3(j_1+m-\frac{1}{2})(j_1-m-\frac{1}{2})(j_1-m+\frac{1}{2})}{2j_1(2j_1-1)(2j_1+1)}}$

$j=$	$m_2=-\tfrac{1}{2}$	$m_2=-\tfrac{3}{2}$
$j_1+\tfrac{3}{2}$	$\sqrt{\frac{3(j_1+m+\frac{3}{2})(j_1-m+\frac{1}{2})(j_1-m+\frac{3}{2})}{(2j_1+1)(2j_1+2)(2j_1+3)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1-m-\frac{1}{2})(j_1-m+\frac{1}{2})(j_1-m+\frac{3}{2})}{(2j_1+1)(2j_1+2)(2j_1+3)}}$
$j_1+\tfrac{1}{2}$	$(j_1+3m+\tfrac{3}{2})\sqrt{\frac{j_1-m+\frac{1}{2}}{2j_1(2j_1+1)(2j_1+3)}}$	$\sqrt{\frac{3(j_1+m+\frac{3}{2})(j_1-m-\frac{1}{2})(j_1-m+\frac{1}{2})}{2j_1(2j_1+1)(2j_1+3)}}$
$j_1-\tfrac{1}{2}$	$-(j_1-3m-\tfrac{1}{2})\sqrt{\frac{j_1+m+\frac{1}{2}}{(2j_1-1)(2j_1+1)(2j_1+2)}}$	$\sqrt{\frac{3(j_1+m+\frac{1}{2})(j_1+m+\frac{3}{2})(j_1-m-\frac{1}{2})}{(2j_1-1)(2j_1+1)(2j_1+2)}}$
$j_1-\tfrac{3}{2}$	$-\sqrt{\frac{3(j_1+m-\frac{1}{2})(j_1+m+\frac{1}{2})(j_1-m-\frac{1}{2})}{2j_1(2j_1-1)(2j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1+m-\frac{1}{2})(j_1+m+\frac{1}{2})(j_1+m+\frac{3}{2})}{2j_1(2j_1-1)(2j_1+1)}}$

15.6 Spin-Bahn-Kopplung und äußeres Magnetfeld

gute Quantenzahlen: Eigenwerte von Operatoren, die mit $\hat{H}$ vertauschen. Die Observablen sind gleichzeitig mit E scharf meßbar und daher Erhaltungsgrößen.

schlechte Quantenzahlen: Eigenwerte von Operatoren, die mit $\hat{H}$ nicht vertauschen. Die Observablen sind keine Erhaltungsgrößen.

15.6.1 Wasserstoffproblem ohne Spin

– kein äußeres Feld, kein Spin

$$\hat{H} = \hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} - e\varphi(\mathbf{r})$$

a.) $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$ vertauschen mit $\hat{H}_0$, daher sind ℓ, m, s, s_z gute QZ.

b.) $\hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{S}^2, \hat{L}^2$ vertauschen mit $\hat{H}_0$, daher sind j, m_j, s, ℓ gute QZ.

Die Eigenwerte E_n zu einem bestimmten Bahndrehimpuls mit QZ ℓ sind

$$g = (2\ell + 1)(2s + 1)$$

fach entartet. In der Wahl

$$\text{a.)} \quad \begin{array}{lll} |m_\ell, s_z> & m_\ell = -\ell...\ell, & (2\ell+1) \\ & s_z = -s...s, & (2s+1) \\ & g = (2\ell+1)(2s+1) & \end{array}$$

$$\text{b.)} \quad \begin{array}{lll} |j, m_j> & j = \ell + s...|\ell - s|, & (2s+1) \\ & m_j = -j...j, & (2j+1) \\ & g = \sum_{j=\ell-s}^{\ell+s}(2j+1) = 2\sum j + 2s + 1 = & 2\ell(s+1) + 2s + 1 = (2\ell+1)(2s+1) \end{array}$$

15.6.2 Wasserstoffproblem mit Spin-Bahn-Kopplung

– kein äußeres Feld

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + H_{\ell s}$$

Es war

$$\hat{H}_{\ell s} = \frac{e^2}{2m^2c^2r^3}\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}} = W(r)\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2}W(r)\left(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2\right)$$

a.) Wegen

$$[\hat{L}_z, \hat{H}] \neq 0, \qquad [\hat{S}_z, \hat{H}] \neq 0$$

sind m_ℓ und s_z keine guten QZ mehr.

b.) $|j, \ell, s, m_j>$ ist dagegen die richtige Wahl, da alle dazugehörenden Operatoren mit $\hat{H}$ vertauschen.

Die Korrektur der LS-Kopplung liefert in 1.Ordnung Störungstheorie:

$$\begin{aligned} \Delta E^{(1)} &= < j, \ell, s, m_j|\hat{H}_{\ell s}|j, \ell, s, m_j >= \frac{1}{2} < j, \ell, s, m_j|W(r)\left(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2\right)|j, \ell, s, m_j > \\ &= \frac{1}{2}\underbrace{\int_0^\infty R_{n\ell}^2 W(r) r^2 dr}_{=W_{n\ell}} \hbar^2[j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)] \end{aligned}$$

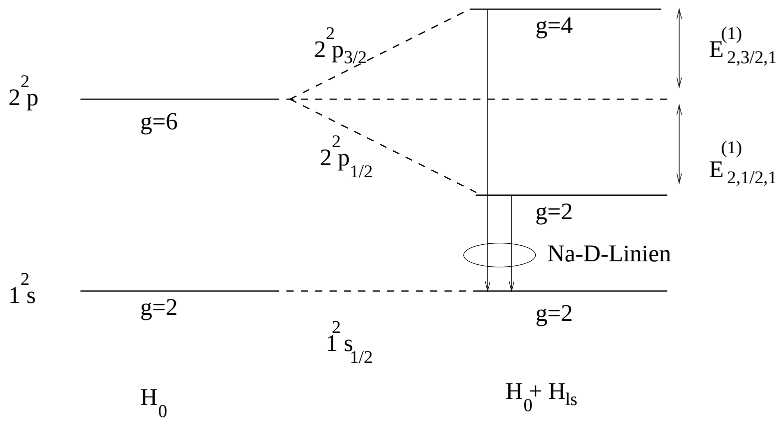
Weil $j = |\ell - s|...\ell + s$, spalten die vorher g-fach entarteten Niveaus jetzt in $2s+1$ verschiedene Niveaus auf, von denen jedes nur noch $2j+1$-fach entartet ist. Dies ist Ausdruck der immer noch vorhandenen Rotationsinvarianz des Gesamtproblems, d.h. die Einstellmöglichkeiten des Gesamtdrehimpulses $\mathbf{J}$ führen zu den selben Energiewerten.

Die Aufspaltung wird als Feinstruktur bezeichnet und mit

$$n^{(2s+1)}L_j, \qquad L = S, P, D, F, ..., \text{entsprechend } \ell = 0, 1, 2, 3, ...$$

klassifiziert. Wie immer ist n die Hauptquantenzahl.

Beispiel $s = 1/2$, (H,Na, etc)



$$\delta E^{(1)}_{nj\ell} = \frac{\hbar^2}{2} W_{n\ell} \begin{cases} \ell, & j = \ell + 1/2 \\ -\ell - 1, & j = \ell - 1/2 \end{cases}$$

15.6.3 Wasserstoffproblem mit äußerem Magnetfeld

– mit Spin, zunächst aber ohne LS-Kopplung

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

$$\hat{H}_M = \frac{e}{2m_e c} \mathbf{B} \cdot (\hat{\mathbf{L}} + g_s \hat{\mathbf{S}}) = \underbrace{\frac{e}{2m_e c}}_{=\omega_L} B(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)$$

Wobei **B** wieder inz-Richtung angenommen wurde. Wegen

$$[\hat{J}^2, \hat{H}] \neq 0$$

ist j keine gute QZ mehr. Die richtige Wahl ist also

a.) $|\ell, m, s, s_z >$

und man erhält in 1.Ordnung Störungstheorie den Beitrag

$$\Delta E^{(1)} = \hbar\omega_L (m + 2S_z)$$

wie bei Zeeman-Effekt, nur mit zusätzlichem Spin.

15.6.4 Wasserstoffproblem mit Magnetfeld und LS-Kopplung

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_M + \hat{H}_{\ell s}$$

Jetzt gilt

$$[\hat{L}_z, \hat{H}] \neq 0, \quad [\hat{S}_z, \hat{H}] \neq 0, \quad [\hat{J}^2, \hat{H}] \neq 0$$

d.h. m, ℓ, j sind keine guten QZ mehr und weder Wahl a) noch Wahl b) funktioniert. Wir beschränken die Diskussion daher auf die beiden Extremfälle:

1. Schwaches Magnetfeld, führt zum <u>anormalen Zeeman-Effekt</u>

2. Starkes Magnetfeld führt zum <u>Paschen-Back-Effekt</u>

Wobei stark und schwach sich realtiv zum Beitrag durch die LS-Kopplung bezieht.

1. Hier wird der dominierende Effekt die Feinstrukturaufspaltung wie in Abschn. 15.6.2 sein, plus einer zusätzlichen schwachen Störung durch das Magnetfeld. Wir verwenden daher die Wahl b.) und erhalten für die zusätzliche Aufspaltung

$$\begin{aligned}
\Delta E_M^{(1)} &= \omega_L < j, \ell, s, m_j| \underbrace{\hat{L}_z + 2\hat{S}_z}_{\hat{J}_z + \hat{S}_z} |j, \ell, s, m_j > \\
&= \omega_L \left(\hbar m_j + < j, \ell, s, m_j|\hat{S}_z|j, \ell, s, m_j > \right)
\end{aligned}$$

Wir berechnen $< j, \ell, s, m_j|\hat{S}_z|j, \ell, s, m_j >$. Dazu verwenden wir die Hilfsformel

$$\frac{1}{I\hbar}[\hat{\mathbf{S}} \times \hat{\mathbf{J}}, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] = \hat{\mathbf{S}}\hat{J}^2 - \hat{\mathbf{J}}(\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{J}})$$

Wir bilden den Erwartungswert (Abkürzung $>$ für $|j, \ell, s, m_j >$)

$$\begin{aligned}
< [\hat{\mathbf{S}} \times \hat{\mathbf{J}}, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] > &= \frac{1}{2} < (\hat{\mathbf{S}} \times \hat{\mathbf{J}})(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) > - \frac{1}{2} < (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)(\hat{\mathbf{S}} \times \hat{\mathbf{J}}) > \\
&= \frac{1}{2}\hbar^2[j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)] \underbrace{[< (\hat{\mathbf{S}} \times \hat{\mathbf{J}}) > - < (\hat{\mathbf{S}} \times \hat{\mathbf{J}}) >]}_{=0} \\
&= 0
\end{aligned}$$

Damit muss aber auch der Erwartungsert der rechten Seite der Hilfsformel verschwinden:

$$< \hat{\mathbf{S}}\hat{J}^2 >=< \hat{\mathbf{J}}(\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{J}} > \tag{15.2}$$

Wir verwenden

$$\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{J}} = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 + \hat{S}^2)$$

Betrachten wir die z-Komponente von (15.2):

$$< \hat{S}_z \hat{J}^2 >= \frac{1}{2} < \hat{J}_z(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 + \hat{S}^2) >$$

so haben wir jetzt außer $\hat{S}_z$ nur noch Operatoren, zu denen unsere Zustände Eigenfunktionen sind, d.h. wir können weiter umformen

$$\hbar^2 j(j+1) < \hat{S}_z >= \frac{1}{2}\hbar^3 m_j[j(j+1) - \ell(\ell+1) + s(s+1)]$$

und aufgelöst endlich

$$< \hat{S}_z >= \frac{1}{2}\hbar m_j \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) + s(s+1)}{j(j+1)}$$

Damit läßt sich die zusäzliche Energieaufspaltung im Magnetfeld schreiben als

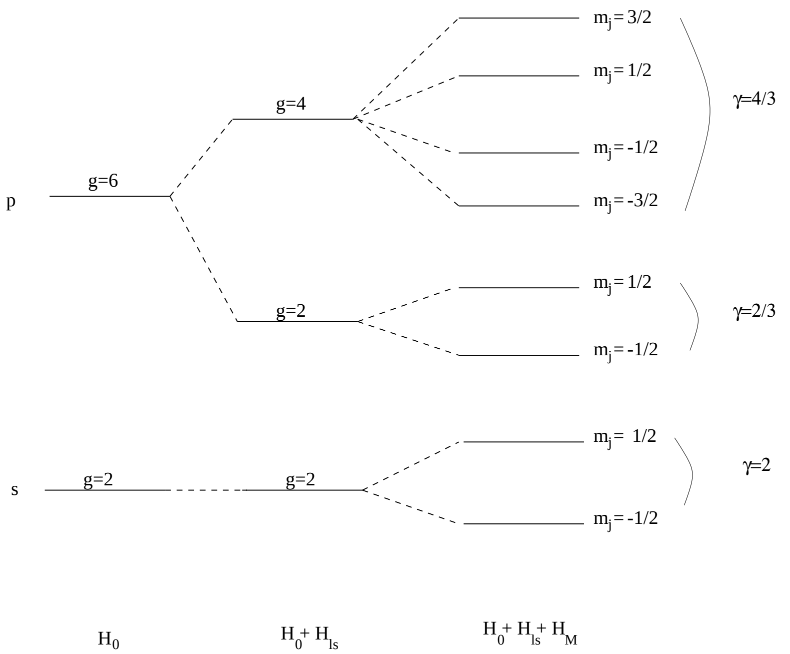
$$\Delta E_M^{(1)} = \gamma \hbar \omega_L m_j$$

wobei

$$\gamma \equiv 1 + \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$

als *Landéscher g-Faktor* der LS-Kopplung bezeichnet wird.

Es ergibt sich folgendes Niveauschema:



2. Der Fall **starkes Magnetfeld** wird die LS-Kopplung aufbrechen, so dass sich Spin und Bahndrehimpuls mehr oder weniger unabhängig zum Magnetfeld einstellen können. Die LS-Kopplung wird also als Störung des Zeeman-Effekts mit Spin (Abschn. 15.6.3) in Erscheinung treten.

Wir wählen die Darstellung a.), d.h. wir verwenden wieder die QZ m, S_z, ℓ, s. Die durch das Magnetfeld hervorgerufene Niveauaufspaltung ist wie vorher

$$\Delta E_M^{(1)} = \hbar\omega_L(m + 2S_z)$$

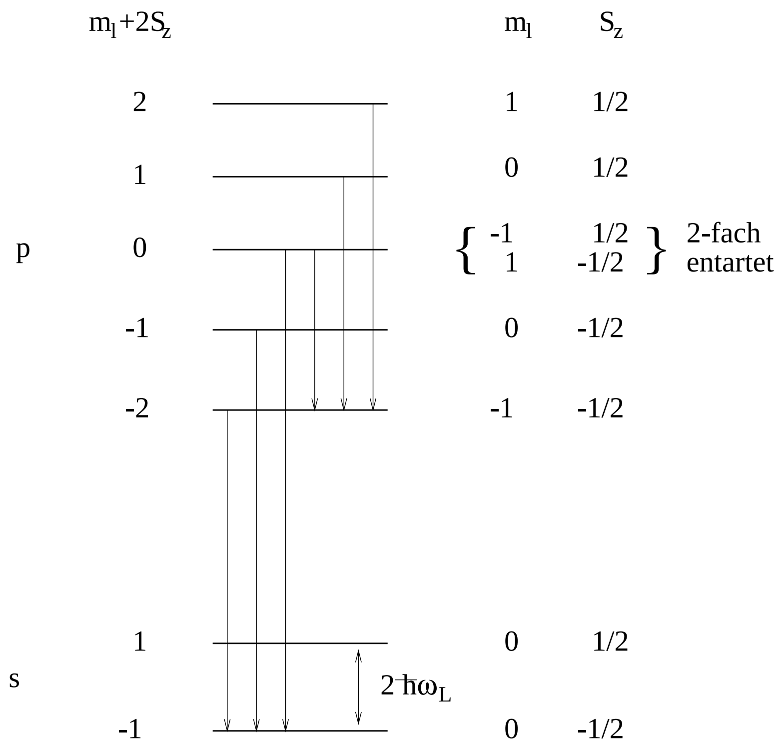
Zusätzlich kommt die LS-Kopplung dazu:

$$\Delta E_{\ell s}^{(1)} = W_{n\ell} < \ell, m, s, s_z|\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}|\ell, m, s, s_z > \approx W_{n\ell}\hbar^2 m S_z$$

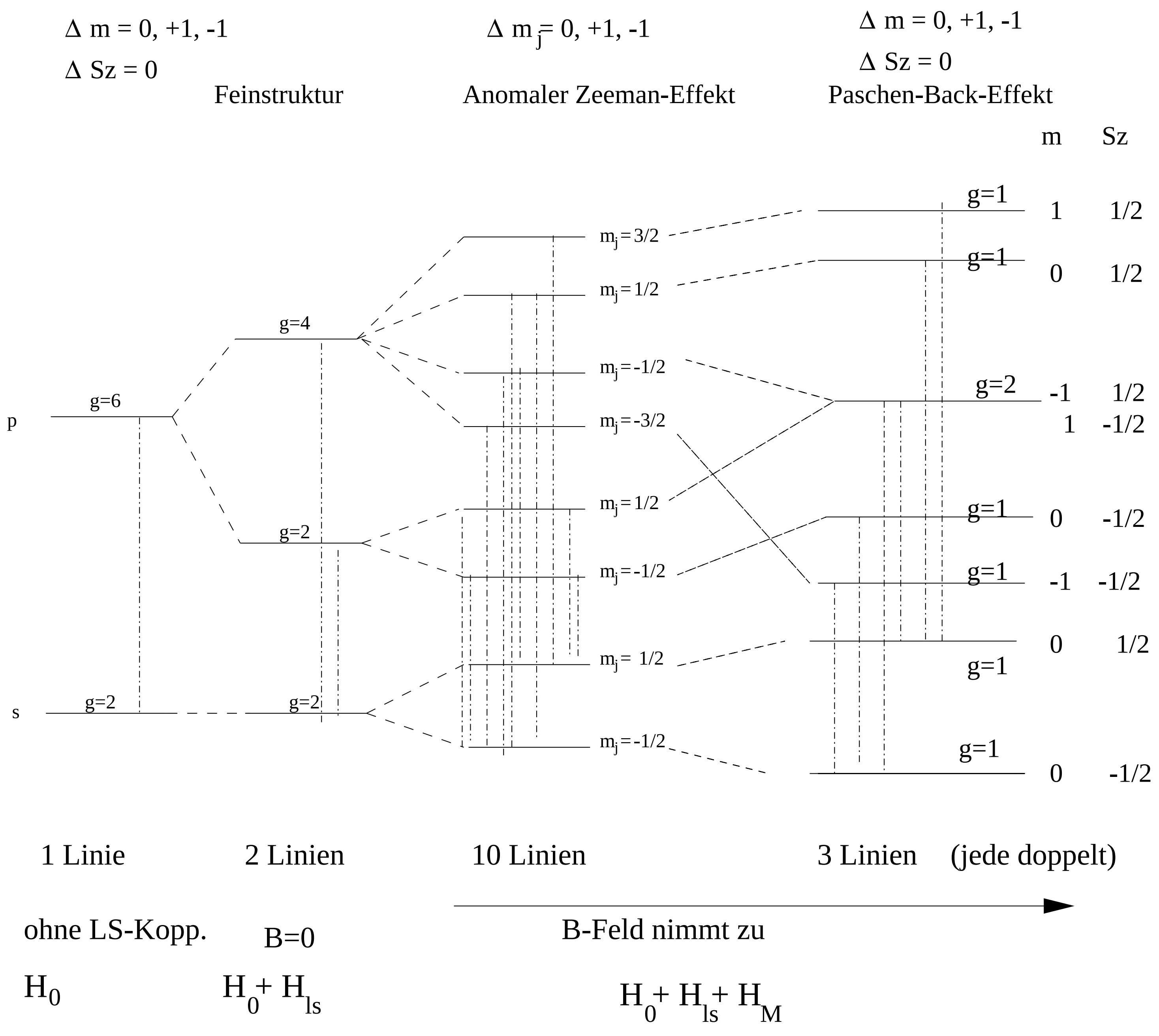
Die letzte Näherung bestand darin, anzunehmen, dass die x,y- Komponenten der Drehimpulse weitgehend unkorreliert sind, was streng genommen nur bei kompletter Zerstörung der LS-Kopplung und daher bei unendlich großem Magnetfeld gilt. D.h. wir nähern:

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \underbrace{\hat{L}_x\hat{S}_x + \hat{L}_y\hat{S}_y}_{\approx 0} + \hat{L}_z\hat{S}_z \approx \hat{L}_z\hat{S}_z$$

Wir erhalten also folgende Übergänge:



Dipolauswahlregel: $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m_l = 0, \pm 1$, $\Delta S_z = 0$. Man sieht also drei Linien, wie beim normalen Zeeman-Effekt.


Δ m = 0, +1, -1
Δ Sz = 0
Feinstruktur
Δ m j = 0, +1, -1
Anomaler Zeeman-Effekt
Δ m = 0, +1, -1
Δ Sz = 0
Paschen-Back-Effekt
m Sz
p
s
g=6
g=2
g=4
g=2
g=2
m j =3/2
m j =1/2
m j =-1/2
m j =-3/2
m j =1/2
m j =-1/2
m j = 1/2
m j =-1/2
g=1 1 1/2
g=1 0 1/2
g=2 -1 1/2
1 -1/2
g=1 0 -1/2
g=1 -1 -1/2
0 1/2
g=1
g=1 0 -1/2
1 Linie
2 Linien
10 Linien
3 Linien (jede doppelt)
ohne LS-Kopp.
B=0
B-Feld nimmt zu
H0
H0+ Hls
H0+ Hls+ HM

Teil VI

Grundlagen der relativistischen Quantenmechanik

Kapitel 16

Herleitung der Dirac-Gleichung

16.1 Erinnerung an die relativistische Mechanik

16.1.1 Vierervektoren und Minkowski-Metrik

Man formuliert die klassische Mechanik kovariant, d.h. invariant unter Lorentztransformationen. Dies gelingt durch das Einführen von Vierervektoren, d.h. jeweils eine Zeitkomponente wird mit drei Raumkomponenten so in Verbindung gebracht, daß sich das Resultat als Vektor unter Lorentztransformationen transformiert. Beispiel:

$$\mathbf{r}, t \quad \longrightarrow \quad x^\mu, \{x^\mu\}$$

wobei

$$\{x^\mu\} = \begin{pmatrix} ct \\ \mathbf{r} \end{pmatrix}$$

bezeichnet. Zur Notation: $\mathbf{r}$ sind die üblichen, dreikomponentigen Vektoren im Ortsraum, x^μ bedeutet die μ-te Komponente des (kontravarianten) Vierervektors $\{x^\mu\}$. Die erste (nullte) Komponente x^0 wird als "Zeitkomponente" bezeichnet, die anderen drei als "Raumkomponenten". Wenn $\{x^\mu\}$ einen Vierervektor bildet, so ist das Skalarprodukt S:

$$S = g_{\mu\nu} x^\mu x^\nu = ct^2 - r^2$$

invariant unter Lorentztransformationen und damit definitionsgemäß ein <u>Lorentz-Skalar</u>. Hier und im folgenden verwenden wir die Einsteinsche Summenkonvention, d.h. über auf einer Seite doppelt auftretende (griechische) Indizes wird von 0 bis 3 summiert.

Der Tensor $g_{\mu\nu}$ wird Minkowskischer Metriktensor genannt und hat die Form

$$\{g_{\mu\nu}\} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$S = 0$ beschreibt die Oberfläche einer Kugel, deren Radius mit Lichtgeschwindigkeit wächst. Das entspricht der Ausbreitung eines Lichtblitzes, der zur Zeit $t = 0$ am Ort $\mathbf{r} = 0$ war. Die Invarianz unter Lorentz-Transformationen bedeutet nun, daß dieser Lichtblitz in allen Inertialsystemen die gleiche Form einer Kugel hat. Das ist das grundlegende Axiom der speziellen Relativitätstheorie.

16.1.2 Eigenzeit

Die Zeit, die in einem Inertialsystem verstreicht, das sich mit v bewegt, ist gegeben als

$$\tau = \frac{t}{\gamma}, \qquad \gamma \equiv \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

Hängt v von t ab, so gilt noch der differentielle Zusammenhang

$$d\tau = \frac{dt}{\gamma}$$

Hierbei ist $d\tau$ ein Lorentz-Skalar,

16.1.3 Vierergeschwindigkeit

Wir definieren den Vierervektor

$$v^\mu = \frac{dx^\mu}{d\tau}$$

und erhalten

$$\{v^\mu\} = \begin{pmatrix} \gamma c \\ \gamma \mathbf{v} \end{pmatrix}$$

als relativistische Verallgemeinerung der Geschwindigkeit. Es gilt die wichtige Relation

$$g_{\mu\nu} v^\mu v^\nu = \gamma^2 (c^2 - v^2) = c^2 = \text{const}$$

16.1.4 Viererimpuls

Wir definieren

$$p^\mu = m_0 v^\mu$$

als Viererimpuls eines Teilchens, wobei m_0 dessen Ruhemasse darstellt und ein Lorentz-Skalar ist. Die Newtonschen Gleichungen lassen sich kovariant formulieren:

$$\frac{d}{d\tau} p^\mu = K^\mu \tag{16.1}$$

wobei $\{K^\mu\}$ die verallgemeinerte Viererkraft darstellt. In Übereinstimmung mit Newton muss gelten

$$K^i = \gamma K_i^N, \qquad i = 1, 2, 3$$

wobei $\mathbf{K}^N$ der Newtonsche Kraftvektor ist. Wir berechnen K^0. Multiplikation von (16.1) mit p_ν ergibt

$$g_{\nu\mu} p^\nu \frac{d}{d\tau} p^\mu = \frac{1}{2} \frac{d}{d\tau} g_{\nu\mu} p^\nu p^\mu = \frac{1}{2} \frac{d}{d\tau} m_0^2 c^2 = 0$$

Dann gilt auch

$$g_{\nu\mu} p^\nu K^\mu = v^0 K^0 - \gamma^2 \mathbf{v} \cdot \mathbf{K} = 0$$

und damit

$$K^0 = \frac{\gamma}{c} \mathbf{v} \cdot \mathbf{K}$$

Aus der 0-ten Komponente von (16.1) wird

$$\frac{d}{d\tau} p^0 = \gamma \frac{d}{d\tau} m_0 c \gamma = K^0 = \frac{\gamma}{c} \mathbf{v} \cdot \mathbf{K}$$

oder

$$\frac{d}{dt} \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{K}$$

Auf der rechten Seite steht die durch das Kraftfeld am Teilchen geleistete Arbeit/Zeit, was der Energieänderung des Teilchens entspricht. Folglich muß der Ausdruck

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = mc^2$$

der gesamten (Ruheenergie + kinetischer Energie) Energie des Teilchens entsprechen. In äußeren Kraftfeldern käme noch die potentielle Energie dazu. Damit können wir aber auch p^0 durch E ausdrücken und erhalten schließlich den Viererimpuls

$$\{p^\mu\} = \begin{pmatrix} \frac{E}{c} \\ \mathbf{p} \end{pmatrix}$$

wobei jetzt also die Energie die Zeitkomponente zu den drei Raumkomponenten des Newtonschen Impulses bildet.

16.1.5 Energie-Impuls-Relation

Aus dem Viererimpuls berechnet man

$$g_{\mu\nu} p^\mu p^\nu = \frac{E^2}{c^2} - p^2 = m_0^2 g_{\mu\nu} v^\mu v^\nu = m_0^2 c^2$$

Nach E aufgelöst:

$$E = \pm\sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} \tag{16.2}$$

Eine Entwicklung nach v/c liefert den nichtrelativistischen Ausdruck plus Ruheenergie in erster Näherung:

$$E \approx m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} + O(p^4/c^2)$$

16.2 Quantisierung

Die de Jordanschen Regeln erweisen sich als kovariant, da dadurch der Impulsvierervektor in den Vierer-Nablaoperator übergeht:

$$\begin{pmatrix} \frac{E}{c} \\ \mathbf{p} \end{pmatrix} \longrightarrow i\hbar \left\{ \frac{\partial}{\partial x^\mu} \right\}$$

Die Schrödingergleichung für das freie Teilchen erhielten wir formal aus der Anwendung der Jordanschen Regeln auf die nichtrelativistische Energie-Impulsbeziehung

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

Genauso versuchen wir jetzt (16.2) zu quantisieren. Das Problem ist die Wurzel. Ein Differentialoperator unter einer Wurzel führt auf einen nichtlokalen Zusammenhang, oder, was das selbe ist, auf unendlich hohe Ableitungen (durch Taylor-Entwicklung der Wurzel). Beides ist in der QM nicht brauchbar. Klein, Gordon und Schrödinger versuchten daher zunächst, das Quadrat von (16.2) zu quantisieren:

$$E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2 \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi = \left[\Delta - \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \right] \Psi$$

was auf eine Wellengleichung mit zusätzlichem Masseterm führt. Diese Gleichung wird Klein-Gorden-Gleichung genannt. Für Teilchen mit Ruhemasse $m_0 = 0$ geht sie in die Wellengleichung aus der Elektrodynamik über. Eine andere Schreibweise ist

$$\Box \Psi = \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \Psi$$

mit dem "Quabla-Operator" (oder offiziell dem d'Alembert-Oberator)

$$\Box \equiv \Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}$$

16.3 Die Dirac-Gleichung des freien Elektrons

Kritikpunkte an KG-Gleichung:

- KG ist von 2.Ordnung in ∂_t, d.h. neben $|\Psi(t=0)>$ ist noch $|\dot{\Psi}(t=0)>$ zur Bestimmung der eindeutigen Lösung notwendig. Dies ist ein qualitativ anderer Sachverhalt als bisher, denn man benötigt jetzt doppelt soviel Information. Es ist unwahrscheinlich, daß der Grund hierfür die relativistische Verallgemeinerung sein soll.

- Es handelt sich immer noch um eine skalare Gleichung, d.h. der Spin müßte, genau wie in der Schrödingergleichung, durch heuristische Argumente berücksichtigt werden.

Dirac verfolgte einen anderen Weg. Er versuchte die Wurzel (16.2) zu linearisieren. Das führte in schließlich auf ein Gleichungssystem von vier Gleichungen für einen vierkomponentigen Vektor, die Dirac-Gleichung.

Sei

$$\hat{L}^2 = c^2\Box - \frac{m_0^2 c^4}{\hbar^2}$$

der Klein-Gordon-Operator. Die KG-Gleichung läßt sich dann schreiben als

$$\hat{L}^2\Psi = 0$$

Dirac suchte die "Wurzel" so, daß

$$\hat{L}_1\hat{L}_2 = \hat{L}^2$$

wobei $\hat{L}_1$ und $\hat{L}_2$ linear in ∂_{x^μ} sein sollen. Die KG-Gleichung läßt sich schreiben als

$$\underbrace{\left[i\hbar\partial_t - c\sum_{i=1}^{3}\underline{\alpha}_i\hat{p}_i - \underline{\beta}m_0c^2\right]}_{=\hat{L}_1}\underbrace{\left[i\hbar\partial_t + c\sum_{i=1}^{3}\underline{\alpha}_i\hat{p}_i + \underline{\beta}m_0c^2\right]}_{=\hat{L}_2}|\Psi>= 0$$

Damit $[...][...] = \hat{L}^2$ gilt, muß für die Antikommutatoren gelten:

$$[\underline{\alpha}_i, \underline{\alpha}_j]_+ = 2\delta_{ij}, \qquad [\underline{\alpha}_i, \underline{\beta}]_+ = 0$$

sowie

$$\underline{\beta}^2 = 1$$

Mit reellen oder komplexen Zahlen ist das nicht zu machen. Wir werden später sehen, daß man die $\underline{\alpha}_i$ und $\underline{\beta}$ als mindestens 4x4-Matrizen darstellen muß. Sie werden Dirac-Matrizen genannt.

Die Dirac-Gleichung ergibt sich als

$$\hat{L}_1|\Psi>= 0 \tag{16.3}$$

Genau so gut hätte man $\hat{L}_2$ verwenden können, die Ergebnisse wären identisch. Auf jeden Fall gilt mit (16.3) auch

$$\hat{L}_1\hat{L}_2|\Psi>= \hat{L}^2|\Psi>= 0$$

d.h. die Lösung von (16.3) ist auch Lösung der KG-Gleichung.

Damit lautet also die Dirac-Gleichung des freien Elektrons:

$$\boxed{\left(-i\hbar\partial_t - c\sum_{i=1}^{3}\underline{\alpha}_i\hat{p}_i + \underline{\beta}m_0c^2\right)|\Psi>= 0}$$

Sie ist, wie gefordert, in 1.Ordnung in ∂_t und ∂_x und außerdem noch kovariant.

Eine andere Formulierung ist formal äquivalent zur Schrödingergleichung:

$$i\hbar\partial_t|\Psi>= \hat{H}_D|\Psi>$$

mit dem Dirac-Operator

$$\hat{H}_D = c\sum_{i=1}^{3}\underline{\alpha}_i\hat{p}_i + \underline{\beta}m_0c^2$$

16.4 Dirac-Gleichung und elektromagnetisches Feld

Wir übernehmen die Vorgehensweise bei der Schrödingergleichung und erweitern sie auf Vierervektoren. Anstatt der Minimalsubstitution

$$\hat{\mathbf{p}} \to \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$$

schreiben wir jetzt

$$p^\mu \to p^\mu - \frac{e}{c}A^\mu$$

speziell die 0-te Komponente heißt also

$$p^0 \to p^0 - \frac{e}{c} A^0$$

und mit p^0 eingestetzt

$$\frac{E}{c} \to \frac{E}{c} - \frac{e}{c} A^0$$

wähle $A^0 = \varphi$ als elektrostatisches Potential, dann ergibt sich der Vierervektor

$$\{A^\mu\} = \begin{pmatrix} \varphi \\ \mathbf{A} \end{pmatrix}$$

Damit ergibt sich zusätzlich die Substitution

$$E \to E - e\varphi$$

was wir aber in der Schrödingergleichung schon vorwegnahmen. Damit lautet die Dirac-Gleichung für ein Teilchen im elektromagnetischen Feld:

$$\boxed{\left(i\hbar\partial_t - c\sum_{i=1}^{3} \underline{\alpha}_i(-i\hbar\partial_{x^i} - eA_i) - \underline{\beta} m_0 c^2 - e\varphi \right) |\Psi >= 0} \tag{16.4}$$

16.5 Die Dirac-Matrizen

$\underline{\alpha}_i$ erfüllen die selben Relationen wie die Pauli-Matrizen σ_i. Die Existenz von $\underline{\beta}$ erfordert jedoch eine höhere Dimension als einen 2-dimensionalen Hilbertraum. Es läßt sich zeigen, daß man mit 4x4 Matrizen auskommt. Speziell wählt man

$$\underline{\alpha}_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \qquad \underline{\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Damit lautet der Dirac-Operator

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} m_0 c^2 & 0 & c\hat{p}_z & c(\hat{p}_x - i\hat{p}_y) \\ 0 & m_0 c^2 & c(\hat{p}_x + i\hat{p}_y) & -c\hat{p}_z \\ c\hat{p}_z & c(\hat{p}_x - i\hat{p}_y) & -m_0 c^2 & 0 \\ c(\hat{p}_x + i\hat{p}_y) & -c\hat{p}_z & 0 & -m_0 c^2 \end{pmatrix}$$

Infolge dessen muss auch $|\Psi >$ ein vierkomponentiger Vektor sein!

16.6 Lösung für freie Teilchen

Bei der Dirac-Gleichung handelt es sich um vier gekoppelte, lineare, homogene DGL mit konstanten Koeffizienten. Wir machen daher den ebene-Wellen-Ansatz (Ortsdarstellung)

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \mathbf{a}\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)}$$

oder, was das selbe ist, aber sofort kovariant aussieht

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \mathbf{a}\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}g_{\mu\nu}p^\mu x^\nu}$$

Der Vektor **a** hat die vier räumlich und zeitlich konstanten Komponenten

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix}$$

und wird, wie $|\Psi>$ auch als Dirac-Spinor bezeichnet. Einsetzen des Ansatzes in die Dirac-Gleichung liefert ein homogenes 4x4 Gleichungssystem für die Komponenten a_i:

$$\begin{pmatrix} m_0c^2-E & 0 & cp_z & c(p_x-ip_y) \\ 0 & m_0c^2-E & cp_x+ip_y) & -cp_z \\ cp_z & cp_x-ip_y) & -m_0c^2-E & 0 \\ c(p_x+ip_y) & -cp_z & 0 & -m_0c^2-E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = 0$$

Die Lösbarkeitsbedingung fordert

$$\det(...) = 0$$

und ergibt

$$\left(m_0^2c^4 - E^2 + c^2p^2\right)^2 = 0$$

und daraus die Lösungen

$$E_\pm = \pm E_p = \sqrt{c^2p^2 + m_0^2c^4}$$

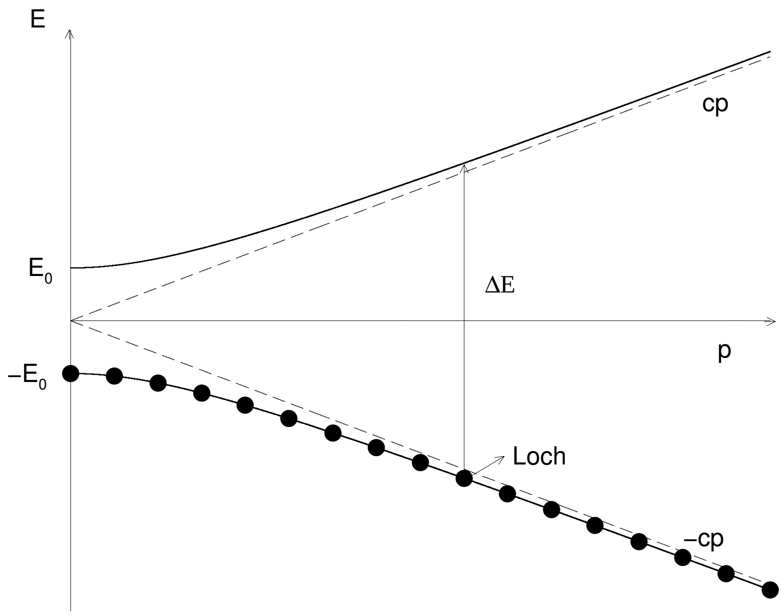
Jede der beiden Lösungen $E_\pm$ ist dabei zweifach entartet.

Problem: es gibt **negative** Energien, d.h. die Energie nimmt **ab** mit *wachsendem* Impuls.

D.h. auf dem negativen Zweig würde ein Teilchen unendlichen Impuls erlangen und dabei ständig Energie abgeben.

Ausweg (Dirac): Alle Zustände auf dem E_--Zweig sind besetzt. Da es sich um Fermionen handelt, können auch keine Teilchen nachrücken und Zustände doppelt besetzen. Das ist nur möglich, wenn ein Teilchen aus dem Dirac-See durch Anregung in die "Oberwelt" gehoben wird und dort als Elektron in Erscheinung tritt.

Es hinterläßt dann ein Loch (freier Zustand) im Dirac-See. Dieses Loch kann durch nachrückende Teilchen aufgefüllt werden und wandert dadurch zu niedrigeren Impulsen, zeigt also wieder normale Dispersion, in dem es Impuls abgibt, wobei der negative Zweig als ganzes Energie abgibt. Das von Dirac vorhergesagte "Loch" wurde experimentell 1933 als Positron, das Anti-Teilchen zum Elektron, gefunden. Bei der Anhebung aus der Fermi-See in die Oberwelt handelt es sich um nichts anderes als die *Elektron-Positron-Paarerzeugung*



Abschließend geben wir noch die Eigenvektoren zum positiven Elektronenzweig E_+ an:

$$\mathbf{a}^1 = N \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{cp_z}{E+m_0c^2} \\ \frac{c(p_x+ip_y)}{E+m_0c^2} \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{a}^2 = N \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{c(p_x-ip_y)}{E+m_0c^2} \\ -\frac{cp_z}{E+m_0c^2} \end{pmatrix}$$

mit der Normierungskonstanten

$$N = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{c^2p^2}{(E+m_0c^2)^2}}} \stackrel{v<<c}{\longrightarrow} 1$$

16.7 Kontinuitätsgleichung

Wie im nichtrelativistischen Fall aus der Schrödinger-Gleichung lässt sich auch aus der Dirac-Gleichung eine Kontinuitätsgleichung herleiten. Wir führen den adjungierten Spinor

$$\Psi^+ = (\Psi_1^*, \Psi_2^*, \Psi_3^*, \Psi_4^*)$$

ein, wobei Ψ_i^* die komplex-konjugierte von Ψ bezeichnet. Multiplikation der Dirac-Gleichung mit Ψ^+, bzw. der komplex-konjugierten Dirac-Gl. mit Ψ ergibt die beiden skalaren Gleichungen

$$\begin{aligned} i\hbar\Psi^+\dot{\Psi} &= -i\hbar c\Psi^+\underline{\alpha}_k(\partial_k\Psi) + mc^2\Psi^+\underline{\beta}\Psi \\ -i\hbar\dot{\Psi}^+\Psi &= i\hbar c(\partial_k\Psi^+)\underline{\alpha}_k^+\Psi + mc^2\Psi^+\underline{\beta}^+\Psi \end{aligned}$$

Deren Differenz lautet

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Psi^+\Psi) = -c\left[(\partial_k\Psi^+)\underline{\alpha}_k^+\Psi + \Psi^+\underline{\alpha}_k(\partial_k\Psi)\right] + \frac{imc^2}{\hbar}\left[\Psi^+\underline{\beta}^+\Psi - \Psi^+\underline{\beta}\Psi\right]$$

was sich, weil die Dirac-Matrizen selbstadjungiert sind als

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Psi^+\Psi) = -\sum_k \partial_k\left(c\Psi^+\underline{\alpha}_k\Psi\right)$$

schreiben lässt. Wir führen die Wahrscheinlichkeitsdichte (Teilchendichte)

$$\rho \equiv (\Psi^+\Psi)$$

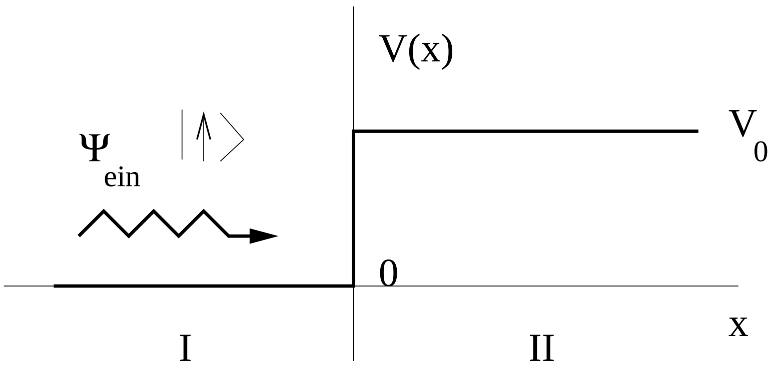
und die Wahrscheinlichkeitsstromdichte

$$j_k \equiv c\Psi^+\underline{\alpha}_k\Psi$$

ein und erhalten die bekannte Kontinuitätsgleichung

$$\dot{\rho} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0$$

16.8 Die Potentialschwelle, das Kleinsche Paradoxon



Eindimensionales Problem. Potential der Schwelle:

$$V(x) = V_0 \Theta(x)$$

Lösung links (einfallender + reflektierender Anteil):

$$\Psi_I = \Psi_{\text{ein}} + \Psi_{\text{ref}}$$

Aus der Lösung für freie Teilchen:

$$\Psi_I = \underbrace{e^{ikx} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \frac{c\hbar k}{E+mc^2} \end{pmatrix}}_{\Psi_{\text{ein}}} \underbrace{+ a_I e^{-ikx} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \frac{-c\hbar k}{E+mc^2} \end{pmatrix} + b_I e^{-ikx} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{-c\hbar k}{E+mc^2} \\ 0 \end{pmatrix}}_{\Psi_{\text{ref}}}$$

mit

$$k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{E^2/c^2 - m^2c^2}$$

Später wird sich zeigen, dass Spinoren mit $(1, 0, ...)$ Zustände mit Spin nach oben, mit $(0, 1, ...)$ die mit Spin nach unten beschreiben. Wir nehmen also an, dass nur Teilchen mit Spin nach oben einfallen, wobei im reflektierten Strahl auch Spin nach unten Zustände vorkommen könnten (Spinnumklappprozesse an der Schwelle).

Rechts der Schwelle gibt es nur nach rechts laufende (durchgehende) ebene Wellen:

$$\Psi_{II} = a_{II} e^{iqx} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \frac{c\hbar q}{E - V_0 + mc^2} \end{pmatrix} + b_{II} e^{iqx} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{c\hbar q}{E - V_0 + mc^2} \\ 0 \end{pmatrix}$$

und

$$q = \frac{1}{\hbar} \sqrt{(E - V_0)^2 / c^2 - m^2 c^2}$$

Da der Potentialsprung endlich ist, muss die Wellenfunktion an der Schwelle stetig sein (wieso?), also

$$\Psi_I(0) = \Psi_{II}(0)$$

Damit erhalten wir die vier Gleichungen

$$\begin{aligned} 1 + a_I &= a_{II} \\ b_I &= b_{II} \\ -\frac{b_I k}{E + mc^2} &= \frac{b_{II} q}{E - V_0 + mc^2} \\ 1 - a_I &= a_{II} \frac{q}{k} r \end{aligned}$$

mit der Abkürzung

$$r = \frac{E + mc^2}{E - V_0 + mc^2}$$

Die beiden mittleren Gleichungen lassen sich nur widerspruchsfrei durch

$$b_I = b_{II} = 0$$

lösen, d.h. es finden doch keine Spinnumklappprozesse bei der Streuung statt. Aus den Wellenfunktionen lassen sich jetzt die Stromdichten und daraus der Reflexions- und Transmissionskoeffizient bestimmen. Mann erhält:

$$R \equiv \left| \frac{j_{\mathrm{ref}}}{j_{\mathrm{ein}}} \right| = \left(\frac{1 - r}{1 + r} \right)^2$$

und

$$T \equiv \left| \frac{j_{\text{trans}}}{j_{\text{ein}}} \right| = \frac{4|r|}{(1+r)^2}$$

zunächst erhält man das beruhigende Resultat

$$T + R = 1$$

und für $r > 0$ ergibt sich auch durchaus sinnvoll

$$0 < R < 1, \qquad 0 < T < 1$$

Macht man jedoch die Schwelle immer größer, so ergibt sich ab

$$V_0 > E + mc^2$$

$r < 0$ und damit $R > 1$, d.h., es werden mehr Teilchen reflektiert als einfallen. Dies kann nicht sein und wird als *Kleinsches Paradoxon* bezeichnet. Die Erklärung: Durch V_0 werden die Kurven $E_\pm(q)$ angehoben:

$$E_\pm(q) = \pm\sqrt{c^2\hbar^2 q^2 + m^2c^4} + V_0$$

was schließlich dazu führt, das der negative Zweig auch positive Energien bekommt. D.h. man rechnet mit Zuständen, die eigentlich zu Antiteilchen gehören, was zu den paradoxen Ergebnissen führt.

Kapitel 17

Elektronenspin

17.1 Freies Teilchen im äußeren Magnetfeld

Wir führen die beiden zweikomponentigen Spinoren $|\eta>$ und $|\chi>$ ein:

$$|\Psi>= \begin{pmatrix} |\Psi_1> \\ |\Psi_2> \\ |\Psi_3> \\ |\Psi_4> \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |\eta> \\ |\chi> \end{pmatrix}$$

wobei

$$|\eta>= \begin{pmatrix} |\Psi_1> \\ |\Psi_2> \end{pmatrix}, \qquad |\chi>= \begin{pmatrix} |\Psi_3> \\ |\Psi_4> \end{pmatrix}$$

Einsetzen in die Dirac-Gleichung mit dem Dirac-Operator nach (16.4) ergibt

$$\hat{H}_D \begin{pmatrix} |\eta> \\ |\chi> \end{pmatrix} = c\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right) \begin{pmatrix} \sigma|\chi> \\ \sigma|\eta> \end{pmatrix} + m_0 c^2 \begin{pmatrix} |\eta> \\ -|\chi> \end{pmatrix} + e\varphi \begin{pmatrix} |\eta> \\ |\chi> \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} |\eta> \\ |\chi> \end{pmatrix}$$

oder

$$\begin{aligned} (E - m_0c^2 + e\varphi)|\eta> &= c\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\sigma|\chi> && (17.1) \\ (E + m_0c^2 + e\varphi)|\chi> &= c\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\sigma|\eta> && (17.2) \end{aligned}$$

(17.2) läßt sich auflösen

$$
\begin{aligned}
|\chi> &= \frac{1}{E+m_0c^2+e\varphi} c\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\sigma|\eta> \\
&\approx \frac{1}{2m_0c}\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\sigma|\eta> + O(v^2/c^2) \qquad (17.3)
\end{aligned}
$$

Daran sieht man, daß

$$
|\chi> = O(v/c)|\eta> \stackrel{\text{nichtrel.}}{\longrightarrow} 0
$$

daher nennt man $|\chi>$ auch die kleine Komponente, $|\eta>$ die große Komponente von $|\Psi>$.

Die weitere Vorgehensweise: Identifiziere $|\eta>$ mit dem Pauli-Spinor des nichtrelativistischen Grenzfalles. Dann sollte es möglich sein, eine geschlossene Gleichung für $|\eta>$ herzuleiten, die im nichtrel. Grenzfall in die Pauli-Gleichung übergeht.

(17.3) in (17.1) eingesetzt ergibt

$$
\hat{H}_P|\eta> = (E - m_0c^2)|\eta>
$$

mit

$$
\hat{H}_P = \frac{1}{2m_0}\left[\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\cdot\sigma\right]\left[\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\cdot\sigma\right] + e\varphi
$$

Wir verwenden die Hilfsformel

$$
(\sigma\cdot\mathbf{a})(\sigma\cdot\mathbf{b}) = \underline{1}\ \mathbf{a}\cdot\mathbf{b} + i\sigma\cdot(\mathbf{a}\times\mathbf{b})
$$

Damit

$$
[...][...] = (\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A})^2 + i\sigma\cdot(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A})\times(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A})
$$

und weiter

$$
(...)\times(...) = -\frac{e}{c}(\hat{\mathbf{p}}\times\mathbf{A} + \mathbf{A}\times\hat{\mathbf{p}}) = -\frac{e\hbar}{ic}(\underbrace{\nabla\times\mathbf{A}}_{=\mathbf{B}} - \mathbf{A}\times\nabla + \mathbf{A}\times\nabla) = -\frac{e\hbar}{ic}\mathbf{B}
$$

was den Pauli-Hamiltonoperator

$$\hat{H}_P = \frac{1}{2m_0}(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A})^2 + e\varphi - \frac{e\hbar}{2m_0 c}\sigma \cdot \mathbf{B}$$

ergibt. Folgende funtamentale Unterschiede zeichnen sich zur nichtrel. Herleitung ab:

- Es sind keine ad hoc Annahmen zum magnetischen Moment des Elektrons mehr nötig, wie vorher der Vergleich mit einer rotierenden Kugel.
- der richtige g_s-Faktor kommt automatisch heraus, vorher war er nur experimentell bestimmt.
- Der Spin erweist sich als relativistische Eigenschaft des Elektrons

17.2 Spinoperator

Analog zum Pauli-Spinoperator, der aus den 2x2-Pauli-Matrizen aufgebaut war:

$$\hat{\mathbf{S}}^P = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}^P$$

definiert man den Dirac-Spinoperator

$$\hat{\mathbf{S}}^D = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}^D$$

mit den 4x4 Matrizen

$$\hat{\sigma}_i^D = \begin{pmatrix} \sigma_i^P & 0 \\ 0 & \sigma_i^P \end{pmatrix}$$

17.3 Spin-Bahn-Kopplung

Der Einfachheit halber führen wir die Rechnung diesmal ohne äußeres Magnetfeld durch, d.h. wir setzen

$$\mathbf{A} = 0$$

Die Dirac-Gleichung läßt sich dann also wie oben (17.1,17.2) schreiben als

$$
\begin{aligned}
(E - m_0c^2 + e\varphi)|\eta > &= c\hat{\mathbf{p}} \cdot \sigma|\chi > && (17.4)\\
(E + m_0c^2 + e\varphi)|\chi > &= c\hat{\mathbf{p}} \cdot \sigma|\eta > && (17.5)
\end{aligned}
$$

Wir treiben die Entwicklung nach v/c jetzt eine Ordnung höher und erhalten anstatt (17.3)

$$
\begin{aligned}
|\chi > &= \frac{1}{E + m_0c^2 + e\varphi} c\hat{\mathbf{p}} \cdot \sigma|\eta >\\
&\approx \frac{1}{2m_0c}\left[1 - \frac{E - m_0c^2 - e\varphi}{2m_0c^2}\right]\hat{\mathbf{p}} \cdot \sigma|\eta > && (17.6)
\end{aligned}
$$

d.h. wir entwickeln jetzt nach $E - m_0c^2 - e\varphi$ bis zur ersten Ordnung. Einsetzen in (17.4) ergibt diesmal die Gleichung

$$
(E - m_0c^2 - e\varphi)|\eta >= \frac{\sigma \cdot \hat{\mathbf{p}}}{2m_0}\left[1 - \frac{E - m_0c^2 - e\varphi}{2m_0c^2}\right]\hat{\mathbf{p}} \cdot \sigma|\eta >
$$

dies läßt sich wieder auf die Form

$$
\hat{H}'|\eta >= (E - m_0c^2)|\eta > \qquad (17.7)
$$

bringen, wobei nach längeren Umformungen (wir verzichten gerne auf die Details)

$$
\hat{H}' = \left[1 - \frac{E - m_0c^2 - e\varphi}{2m_0c^2}\right]\frac{\hat{p}^2}{2m_0} + e\varphi + ...\sigma \cdot (\nabla\varphi \times \hat{\mathbf{p}}) - ...\nabla\varphi\hat{\mathbf{p}}
$$

Jetzt kommt allerdings ein weiterer Punkt ins Spiel, bei dem man aufpassen muss. Bisher gingen wir stillschweigend davon aus, daß

$$
< \eta|\eta >= 1
$$

normiert ist, was in der vorigen Ordnung auch richtig war. In dieser Ordnung kommt allerdings ein Term hinzu. Man geht von der Dirac-Gleichung aus, wo man fordert, daß $|\Psi >$ normiert ist, also

$$
< \Psi|\Psi >=< \eta|\eta > + < \chi|\chi >= 1
$$

Hier genügt jetzt der Zusammenhang

$$|\chi>=\frac{\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}}}{2m_0c}|\eta>$$

was

$$\begin{aligned}<\Psi|\Psi> &= <\eta|\eta>+<\eta\left|\left[\frac{\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}}}{2m_0c}\right]^2\right|\eta> \\ &= <\eta|\eta>+<\eta\left|\frac{\hat{p}^2}{4m_0^2c^2}\right|\eta> \\ &= <\eta\left|1+\frac{\hat{p}^2}{4m_0^2c^2}\right|\eta>=1\end{aligned}$$

ergibt. Wir führen die neue Funktion

$$|\tilde{\eta}>=\hat{g}|\eta>$$

ein, mit

$$\hat{g}=\left[1+\frac{\hat{p}^2}{4m_0^2c^2}\right]^{1/2}\approx 1+\frac{\hat{p}^2}{8m_0^2c^2}$$

wobei dann $|\tilde{\eta}>$ normiert ist:

$$<\tilde{\eta}|\tilde{\eta}>=1$$

Die Gleichung für $|\tilde{\eta}>$ erhalten wir aus (17.7) nach eins einschieben und Multiplikation mit $\hat{g}$:

$$\underbrace{\hat{g}\hat{H}'\hat{g}^{-1}}_{=\hat{H}}\underbrace{\hat{g}|\eta>}_{=|\tilde{\eta}>}=(E-m_0c^2)\underbrace{\hat{g}|\eta>}_{=|\tilde{\eta}>}$$

Nach weiteren Umformungen erhält man für $\hat{H}$:

$$\hat{H}=\underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m_0}+e\varphi}_{=\hat{H}_0}-\underbrace{\frac{\hat{p}^4}{8m_0^3c^2}}_{=\hat{H}_R}+\underbrace{\frac{\hbar e}{4m_0^2c^2}\sigma\cdot(\nabla\varphi\times\hat{\mathbf{p}})}_{=\hat{H}_{\ell s}}-\underbrace{\frac{e\hbar^2}{8m_0^2c^2}\Delta\varphi}_{=\hat{H}_D}$$

Diskussion der relativistischen Erweiterungen von $\hat{H}_0$:

$\hat{H}_R$: Nächster Korrekturterm in der Energie-Impulsrelation

$$E = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} \approx m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8 m_0^3 c^2} + ...$$

$\hat{H}_{\ell s}$: Spin-Bahn Kopplung,

führt mit

$$\nabla \varphi = \nabla \frac{e}{r} = -\frac{e}{r^3}\mathbf{r}$$

auf

$$\hat{H}_{\ell s} = -\frac{\hbar e^2}{4 m_0^2 c^2 r^3} \sigma \cdot \underbrace{(\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}})}_{=\hat{\mathbf{L}}} = -\frac{\hbar e^2}{4 m_0^2 c^2 r^3} \sigma \cdot \hat{\mathbf{L}} = \frac{e^2}{2 m_0^2 c^2 r^3} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$$

$\hat{H}_D$: Darwin-Term, rel. Korrektur der potentiellen Energie, Zitterbewegung des Elektrons.

Grund: Wechselwirkung des Elektrons mit dem Kernfeld wird nichtlokal durch die Elimination der kleinen Komponente. Der Beitrag von φ müßte also eigentlich heißen

$$\int d^3\mathbf{r}' f(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}')$$

wobei die Funktion $f(\mathbf{r})$ nur eine kleine Reichweite hat und nur für r in der Nähe der Compton-Wellenlänge

$$\lambda_C = \frac{\hbar}{m_0 c}$$

von null verschieden ist. Daher läßt sich unterm Integral φ um $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$ entwickeln (Gradientenentwicklung), man erhält

$$\varphi(\mathbf{r}) M^{(0)} + \nabla\varphi|_{\mathbf{r}} \mathbf{M}^{(1)} + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{3} \partial_i \partial_j \varphi|_{\mathbf{r}} M_{ij}^{(2)} + ...$$

mit den Momenten

$$\begin{aligned}
M^{(0)} &= \int d^3\mathbf{r}\, f(r) = 1 \\
\mathbf{M}^{(1)} &= \int d^3\mathbf{r}\, f(r)\mathbf{r} = 0 \\
M_{ij}^{(2)} &= \int d^3\mathbf{r}\, f(r) r_i r_j = \delta_{ij} \int d^3\mathbf{r}\, f(r) r_i^2 = \frac{1}{3} \int d^3\mathbf{r}\, f(r) r^2 \approx \frac{1}{3}\lambda_C^2
\end{aligned}$$

Die letzte Beziehung ist eine Abschätzung. Damit erhalten wir für die Entwicklung insgesamt

$$\varphi(\mathbf{r}) + \frac{\hbar^2}{6m_0^2c^2}\Delta\varphi(\mathbf{r}) + ...$$

wobei die Korrektur also gerade größenordnungsmäßig dem Darwin-Term entspricht. Der Darwin-Term wirkt sich nur auf s-Zustände aus, was man an folgender Umformung sieht

$$\hat{H}_D = -\frac{e\hbar^2}{8m_0^2c^2}\Delta\varphi \overset{\varphi=-e/r}{=} \frac{e^2\hbar^2}{8m_0^2c^2}\underbrace{\Delta\left(\frac{1}{r}\right)}_{=4\pi\delta(r)} = \frac{\pi e^2\hbar^2}{2m_0^2c^2}\delta(r)$$

Auswertung in 1.Ordnung Störungstheorie ergibt aber

$$< \hat{H}_D >=< n,\ell,m|\hat{H}_D|n,\ell,m > \propto < n,\ell,m|\delta(r)|n,\ell,m >= |\Psi_{n\ell m}(r=0)|^2$$

was nur für s-Zustände von null verschieden ist, weil alle anderen Wellenfunktionen bei $r = 0$ einen Knoten haben.