Stoffzusammenfassung/Skript: Theoretische Quantenmechanik und Anwendungen

Jan Krieger
http://www.jkrieger.de <jan@jkrieger.de>

1. November 2007

'The time has come,' the Walrus said,
'To talk of many things:
Of shoes – and ships – and sealingwax –
Of cabbages – and kings –
And why the sea is boiling hot –
And whether pigs have wings.'

– Tweedldee in *Through the Looking-Glass* by Lewis Carrol

Inhaltsverzeichnis

I Grundlagen der Quantentheorie 8

1 Axiome der Quantenmechanik 9

2 Mathematischer Rahmen 11
2.1 Einige praktische Tatsachen über komplexe Zahlen . . . 11
2.2 Hilbertraum $\mathcal{H}$ . . . 12
2.2.1 Linearer Raum und Dualer Raum . . . 12
2.2.2 Skalarprodukt . . . 12
2.2.3 Orthonormierte Basen . . . 13
2.2.4 Vollständigkeitsrelation . . . 13
2.2.5 Kontinuierliche Basen . . . 14
2.3 Operatoren auf dem Raum $\mathcal{H}$ . . . 14
2.3.1 Lineare Operatoren . . . 14
2.3.2 Kommutatoren . . . 15
2.3.3 Hermite'sche Konjugation . . . 15
2.3.4 Hermite'sche Operatoren . . . 16
2.3.5 Unitäre Operatoren . . . 16
2.3.6 Operatorfunktionen . . . 16
2.3.7 Ableitungen von Operatoren . . . 17
2.3.8 Spur eines Operators . . . 17
2.4 Darstellungstheorie . . . 17
2.4.1 Grundlagen . . . 17
2.4.2 Basiswechsel/Darstellungswechsel . . . 18
2.5 Eigenwertgleichung . . . 18
2.5.1 Einleitung/Definition . . . 18
2.5.2 Sätze über kommutierende Operatoren: . . . 19
2.5.3 Vollständiger Satz kommutierender Observablen (v.S.k.O.) . . . 19
2.6 Erwartungswert und Stadardabweichung . . . 19
2.7 Tensorprodukte von Zustandsräumen . . . 20
2.7.1 Definition . . . 20
2.7.2 Eigenwertgleichung im Produktraum . . . 21

3 Wichtige Operatoren 22
3.1 Orts- und Impulsoperator . . . 22
3.1.1 Orts- und Impulsdarstellung . . . 22
3.1.2 Die Operatoren . . . 22
3.2 Konjugierte Operatoren . . . 23
3.3 Projektoren . . . 24
3.4 Translationsoperator . . . 24
3.4.1 Definition und Eigenschaften . . . 24
3.4.2 Motivation des Translationsoperators . . . 25
3.5 Paritätsoperator . . . 25
3.6 Der Dichteoperator . . . 26
3.6.1 Vollständige und Unvollständige Information in der Quantenmechanik . . . 26
3.6.2 Reiner Fall . . . 27
3.6.3 Gemischter Fall . . . 28
3.6.4 Bedeutung der Matrixelemente des Dichteoperators . . . 28
3.6.5 Messung und Information . . . 29
3.6.6 Zusammenfassung . . . 29

4 Wichtige Sätze der Quantenmechanik **30**
4.1 Schrödingergleichung . . . 30
4.1.1 Definition . . . 30
4.1.2 Superposition und Interferenzeffekte . . . 30
4.1.3 Wahrscheinlichkeitsstrom in der Quantenmechanik . . . 31
4.2 Erhaltungsgrößen . . . 32
4.3 Unschärferelation . . . 32
4.4 Ehrenfest-Theorem . . . 34
4.5 Vollständiger Satz kommutierender Observabler . . . 34
4.6 Bloch-Theorem, Bloch-Funktionen . . . 34
4.7 Interpretationen der Quantenmechanik . . . 35
4.8 Zweiteilchenzustände . . . 36
4.9 Korespondenprinzip . . . 36
4.10 Identische Teilchen . . . 36
4.10.1 Grundlagen, Bosonen, Fermionen . . . 36
4.10.2 Fock-Zustände . . . 39

5 Störungsrechnung und Näherungsverfahren **40**
5.1 Zeitunabhängige Störungstheorie . . . 40
5.1.1 Näherungslösung der Eigenwertgleichung von $\hat{H}$ . . . 40
5.1.2 nichtentartete Niveaus . . . 41
5.1.3 Ritz'sches Variationsverfahren . . . 42
5.1.4 Näherung über begrenzten Unterraum . . . 43
5.2 Zeitabhängige Störungstheorie . . . 44
5.2.1 Problemstellung . . . 44
5.2.2 Näherungslösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung . . . 44
5.2.3 Lösung 1. Ordnung . . . 45
5.2.4 Periodische Störungen Fermi's Goldene Regel . . . 45

II Anwendungen **47**

6 Einfache Systeme **48**
6.1 Freies Teilchen . . . 48
6.2 Delta-Potential . . . 49
6.3 Teilchen im Kastenpotential und an Potentialstufen . . . 50
6.3.1 Stückweise konstante Potentiale . . . 50
6.3.2 Potentialstufe . . . 50
6.3.3 Kastenpotential . . . 52
6.4 Zwei-Zustandssysteme . . . 53
6.4.1 Diagonalisierung einer hermite'schen 2×2-Matrix . . . 53
6.4.2 Physikalische Interpretation der Ergebnisse . . . 55

7 Interferenzeffekte **59**
7.1 Polarisierte Photonen . . . 59
7.2 Dichtematrix-Darstellung . . . 59
7.3 Aufeinanderfolgende Messungen . . . 60
7.4 Mach-Zehnder-Interferometer . . . 61

8 Harmonischer Oszillator **63**
8.1 Grundlagen . . . 63
8.2 Lösung mit Hilfe der algebraischen Methode . . . 63
8.3 Physikalische Diskussion . . . 67
8.4 Die Hermite'schen Polynome . . . 68
8.5 Dreidimensionaler harmonischer Oszillator . . . 69
8.6 Harmonischer Oszillator im Heisenberg-Bild . . . 70
8.7 Anwendung des Ritz'schen Variationsverfahrens auf den harmonischen Oszillator . . . 70
8.8 Geladener harmonischer Oszillator . . . 72
8.9 Gestörter harmonischer Oszillator . . . 73
8.10 Kohärente Zustände . . . 74

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

9 Drehimpuls und Drehungen in der Quantenmechanik 76
9.1 Grundlagen und Definitionen . . . 76
9.2 Das Spektrum der Operatoren $\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2, \hat{\mathrm{L}}_z$ . . . 77
9.3 Drehmoment und Drehungen . . . 80
9.3.1 Die Drehgruppe im $\mathbb{R}^3$ . . . 80
9.3.2 Drehoperatoren . . . 81
9.3.3 Verbindung zum Drehmoment . . . 81
9.3.4 Kommutatorrelationen und Drehgruppe . . . 81
9.3.5 Endliche Drehoperatoren . . . 82
9.3.6 Erhaltung des Drehimpulses . . . 82
9.3.7 Drehung von Operatoren . . . 82
9.4 Bestimmung der Eigenzustände im Ortsraum: Bahndrehimpuls . . . 83
9.5 Physikalische Diskussion der bisherigen Ergebnisse . . . 86
9.6 Spin 1/2 . . . 87
9.6.1 Definition des Spin-1/2-Systems . . . 87
9.6.2 Magnetische Momente . . . 87
9.6.3 Spin 1/2 und Drehung . . . 89
9.7 Beispiel: Quantisierung eines Rotators . . . 89
9.8 Addition von Drehimpulsen . . . 91
9.8.1 Allgemeiner Problemstellung . . . 91
9.8.2 Addition zwei halbzahliger Spins . . . 91
9.8.3 Addition beliebiger Drehimpulse . . . 93
9.8.4 Clebsch-Gordan-Koeffizienten . . . 94
9.8.5 Addition von Bahndrehimpuls und Spin $1/2$ . . . 95
9.8.6 Zeitentwicklung gekoppelter Drehimpulse . . . 95
9.8.7 Beispiel: Kopplung zweier Spin-1/2-Systeme . . . 95

10 Das Wasserstoffatom 97
10.1 Das Zweikörperproblem – quantenmechanisch betrachtet . . . 97
10.2 Klassische Problemstellung . . . 98
10.3 Hamilton-Operator . . . 99
10.4 Lösung der Radialgleichung des Wasserstoff-Systems . . . 99
10.4.1 Die Radialgleichung . . . 99
10.4.2 Asymptotisches Verhalten . . . 101
10.4.3 Lösung mit Hilfe einer Potenzreihe . . . 101
10.4.4 Lösung mit Hilfe von Laguerre'chen Polynomen . . . 103
10.4.5 Radialteil der Wellenfunktion . . . 103
10.5 Explizite Lösungen . . . 103
10.6 Korrekturen für realistische Betrachtung . . . 105
10.6.1 Relativistische Korrektur . . . 105
10.6.2 Spin-Bahn-Kopplung . . . 105
10.6.3 Hyperfeinstruktur . . . 105

11 Mehrteilchensysteme, Quantenstatistik 106
11.1 Zwei freie Spins . . . 106

12 Streutheorie 107
12.1 Klassische Streu-Theorie . . . 107
12.1.1 Streuquerschnitt und andere Definitionen . . . 107
12.1.2 klassische Potentialstreuung . . . 108
12.1.3 Rutherford-Streuung . . . 110
12.1.4 Historische Bemerkung: Atommodelle . . . 111
12.2 Quantenmechanische Streutheorie . . . 112

13 Elektromagnetische Wechselwirkung 113
13.1 Der Hamilton-Operator . . . 113
13.2 Eichtransformationen und Schrödingergleichung . . . 113
13.3 Der Zeeman-Effekt . . . 115
13.3.1 Der normale Zeeman-Effekt . . . 115
13.3.2 Annomaler Zeeman-Effekt der Feinstruktur . . . 115
13.3.3 Zeeman-Effekt der Hyperfeinstruktur . . . 116

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

13.4 Landau-Niveaus . . . 119
13.4.1 Quantisierung der Bewegung im konstanten Magnetfeld . . . 119
13.4.2 De Haas-van Alphén-Effekt . . . 121

14 Atom-Licht-Wechselwirkung 122
14.1 Wechselwirkungs-Hamiltonian . . . 122
14.2 Rabi-Theorie der atomaren Übergänge . . . 125
14.2.1 Atom als Zwei-Zustands-System . . . 125
14.2.2 Störung durch ein Lichtfeld, Rabi-Frequenz . . . 125
14.2.3 Lösung der Bewegungsgleichungen . . . 126
14.3 Auswahlregeln . . . 129
14.4 Phänomenologie der atomaren Übergänge . . . 130
14.4.1 Induzierte und spontane Übergänge . . . 131
14.4.2 Lebensdauer und nicht-strahlende Übergänge . . . 134
14.4.3 Linienbreite . . . 135

15 Festkörperphysik 138
15.1 Grundlegende Eigenschaften von Festkörpern . . . 138
15.1.1 Aufbau von Festkörpern . . . 138
15.2 Phononen (Gitterschwingungen) . . . 138
15.2.1 Adiabatische Näherung . . . 138
15.2.2 harmonische Näherung . . . 139
15.2.3 Normalkoordinaten und lineare Kette . . . 140
15.2.4 Phononenzustandsdichte . . . 143
15.2.5 Wärmekapazität der Phononen (Debye-Modell) . . . 144
15.2.6 Nullpunktsenergie . . . 146
15.3 Elektronen im Festkörper . . . 147
15.3.1 Freies Elektronengas . . . 147
15.3.2 Anschauliche Herleitung der Bänderstruktur . . . 151
15.3.3 Schrödingergleichung im periodischen Potential . . . 152
15.3.4 Modell der quasi-freien Elektronen . . . 153
15.3.5 Stark gefundene Elektronen im Festkörper . . . 156
15.3.6 Stark gebundene Elektronen als Problem der Störungsrechnung . . . 157
15.3.7 Allgemeine Wellenfunktionen der Elektronen im periodische Festkörperpotential . . . 158
15.3.8 Kronig-Penney-Modell . . . 159
15.3.9 Effektive Masse und deren Auswirkungen . . . 160

16 Quantenoptik 162

A Weblinks 163
A.1 Allgemeine Links . . . 163
A.2 Atomphysik . . . 163
A.3 Streutheorie . . . 163
A.4 Elektromagnetische Wechselwirkung, Atom-Licht-Wechselwirkung . . . 163
A.5 zur Mathematik . . . 163
A.6 Quantenoptik . . . 163
A.7 Festkörperphysik . . . 163

B Literaturverzeichnis 165
B.1 Allgemeine Literatur, Lehrbücher . . . 165
B.2 Primärquellen, Originalarbeiten . . . 166

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Bemerkungen zur Notation:

- Im folgenden sind Zahlen im Allgemeinen komplex, also aus dem Raum $\mathbb{C}$. λ^* bezeichnet das komplex-konjugierte einer Zahl $\lambda \in \mathbb{C}$.
- Vektoren des $\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^3$ werden so gekennzeichnet: $\vec{x}, \vec{y}, ...$
- Für Matritzen wird die folgende Kennzeichnung verwendet $\mathbf{A}$. Die Einheitsmatrix wird mit $\mathbb{1}$ bezeichnet
- Für die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten der Ereignisses A wird dieses Symbol benutzt: $\mathbb{P}(A)$
- Operatoren werden durch ein Dach gekennzeichnet: $\hat{\Pi}, \hat{\mathrm{A}}, ...$
- Zu Operatoren gehörende Observablen werden so dargestellt: Operator $\hat{\mathrm{A}}, \hat{\vec{\mathrm{R}}}$, Observable $\mathcal{A}, \vec{\mathcal{R}}$.
- Für Operatoren/Matrizen bedeutet $\hat{\mathrm{A}}^\dagger$ die Hermite'sche Konjugation, d.h. der Operator wird transponiert und komplex-konjugiert, also: $\hat{\mathrm{A}}^\dagger = \left(\hat{\mathrm{A}}^*\right)^t$.
- Kommutatoren werden mit eckigen Klammern dargestellt $[\hat{A}, \hat{B}]$
- Mittelwerte über Operatoren werden so dargestellt: $\langle \hat{A} \rangle$. Treten andere Mittelungen auf (etwa über die Zeit), so werden diese so gekennzeichnet $\overline{f(x)}$. Es wird dann im Text üblicherweise genau erläutert, wie die Mittelung zu verstehen ist.

Einleitende Bemerkungen: Das vorliegende Skript habe ich unter Anderem als Vorbereitung auf meine Diplom-Prüfung in theoretischer Quantenmechanik geschrieben. Es ist aus einem Skript hervorgegangen, das ich während meiner Vorlesung bei Prof. Wetterich begonnen habe. Im hinteren Teil finden sich diverse durchgerechnete Beispiele, die die Theorie aus den ersten Kapiteln anwenden. Den vorliegenden Text werde ich laufend erweitern, wenn ich neue interessante Themen entdecke. Er kann also auch einfach als Sammlung interessanter Probleme der Quantenmechanik gelesen werden.

Das Skript ist nicht als Einleitungstext zur Quantenmechanik geeignet, eher als Stoffzusammenfassung für die Prüfungsvorbereitung, oder zum Nachschauen von Formeln uä. Für eine Einführung in das Themengebiet ist das Skript didaktisch falsch aufgebaut .... dafür soll es aber das einfache Nachschlagen ermöglichen, wenn man mal eine Erklärung benötigt. Auch werde im folgenden sicher nicht alle Beweise ausführlich dargestellt, nur die für mich interessant erscheinenden. Für eine ausführliche und didaktisch gute Darstellung möchte ich auf die Standardliteratur (vor Allem von Cohen-Tannoudji verweisen).

Der Inhalt des Skriptes orientiert sich in weiten Teilen an den Büchern [Cohen-Tannoudji u.a. 1999a] und [Cohen-Tannoudji u.a. 1999b], die ich sehr schätze und jedem wärmstens empfehlen kann. Ein gutes Nachschlagewerk über die theoretische Physik (vor Allem zur Prüfungsvorbereitung ist das Buch [Wachter, Hoeber 2005].

Ich bitte alle Leser, mir eventuelle Fehler (die sicher zu Hauf enthalten sind ;-) einfach per Mail (jan@jkrieger.de) zu schreiben. Dann kann ich sie auch korrigieren.

zum Aufbau des Textes: Das Skript beschreibt die Quantenmechanik ausgehend von einigen Grundaxiomen, die in Abschnitt 1 beschrieben werden. Dies bedeutet einen sehr abrupten Einstieg, ohne etwa zunächst auf die Wellenmechanik einzugehen. Danach schließen sich in Abschnitt 2 einige Bemerkungen zur Mathematik (vor Allem lineare Algebra) an. Dadurch ist der Rahmen der Theorie abgesteckt und die folgenden Kapitel können die Quantenmechanik aus diesen Grundlagen aufbauen. Auch benutze ich ab dem ersten Kapitel die Bra-Ket-Notation, da ich sie für wesentlich anschaulicher halte. Eventuell auftretende Skalarprodukte werden hier z.B. sofort sichtbar und können leicht bei der Berechnung genutzt werden. Außerdem tritt dann sofort zu Tage, dass es sich bei der Quantenmechanik um eine lineare Theorie handelt, in der sich weite Teile schon durch die lineare Algebra verstehen lassen. Die folgenden Kapitel beschreiben dann die wichtigsten Sätze, Operatoren und Methoden der Quantenmechanik. Sie werden im ersten Teil weitgehend ohne Beispiele eingeführt bzw. teilweise auch hergeleitet. Der zweite Teil „Anwendungen" nutzt dann die Aussagen des ersten Teiles um diverse Probleme zu behandeln. Hier finden sich auch Beispiele zu den Abschnitten des ersten Teils. Die Anwendungen sind lose nach Gebieten und/oder Themen sortiert. Sehr grundlegende Probleme, wie etwa der harmonische Oszillator oder das Wasserstoff-Atom, die oft als (exakt und analytisch lösbare) Näherung angewendet werden, belegen dabei eigene Kapitel. In anderen Abschnitten werden einzelne Probleme eines Teilgebietes der Physik herausgegriffen und behandelt (z.B. aus der Festkörperphysik in Abschnitt 15). Die Wechselwirkung von Atomen mit dem elektromagnetischen Feld verteilt sich etwas über einige Kapitel. Grundlegendes wird in Abschnitt 13 beschrieben. Hier ist das Feld aber noch nicht quantisiert. Eine Quantisierung des Feldes erfolgt erst in Abschnitt 16.

1

Teil I

Grundlagen der Quantentheorie

1 Axiome der Quantenmechanik

Die Quantenmechanik wird ausgehend von einigen einfachen und grundlegenden Axiomen aufgebaut. Diese sollen hier zusammengefasst werden. Der nächste Abschnitt beschreibt dann den mathematischen Rahmen der Theorie.

Axiom 1.1 (Vektoren im Hilbertraum) *Die Quantenmechanik wird durch Vektoren $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ in einem (unendlich-dimensionalen) Funktionen-Raum $\mathcal{H}$ beschrieben. Alle Elemente diese Raumes sind quadratintegrabel (Hilbert-Raum) und normierbar ($\langle\psi|\psi\rangle = 1$). Ein Zustandsraum ist ein Unterraum von $\mathcal{H}$, auf dem die für ein System relevanten Zustandsvektoren leben.*

Durch dieses Axiom lässt sich ein großer Teil der Quantenmechanik auf Aussagen der linearen Algebra zurückführen. Wichtige Begriffe sind etwa lineare Abbildungen und Eigenvektoren und -werte.

Axiom 1.2 (Observablen und Operatoren) *Jede physikalische Observable $\mathcal{A}$ wird durch einen hermite'schen Operator $\hat{\mathrm{A}}$ beschrieben, der im Hilbertraum $\mathcal{H}$ wirkt. Dessen Eigenwerte sind (aufgrund der Hermitezität von $\hat{\mathrm{A}}$) reell.*

Die Observablen der Quantenmechanik sind also nichts anderes als lineare Abbildungen, die in gewissen Basen auch als Matrix aus Zahlen dargestellt werden können.

Axiom 1.3 (Messprozess und Eigenwerte) *Jede Messung einer Observablen $\mathcal{A}$ kann nur einen Eigenwert des zugeordneten Operators $\hat{\mathrm{A}}$ liefern.*

Dieses Axiom bedingt die „Quantelung“ (Diskretisierung) gewisser Größen in der Quantenmechanik, da das Spektrum eines Operators $\hat{\mathrm{A}}$ diskret sein kann.

Axiom 1.4 (Messung und Wahrscheinlichkeit) *Sei $\mathcal{A}$ eine Observable und $a_i, |a_i\rangle$ die Eigenwerte und Eigenvektoren zum zugeordneten Operator $\hat{\mathrm{A}}$. Wird dann $\mathcal{A}$ eines normierten Zustandes $|\psi\rangle$ gemessen, so ist die Wahrscheinlichkeit $\mathbb{P}(a_i)$, den Eigenwert a_i zu messen:*

$$\mathbb{P}(a_i) = |\langle a_i|\psi\rangle|^2 \tag{1.0.1}$$

Ist der Eigenwert a_i g_i-fach entartet, so gilt mit den Eigenvektoren $|a_i^k\rangle,\ \ k = 1, ..., g_i$:

$$\mathbb{P}(a_i) = \sum_{k=1}^{g_i} \left|\langle a_i^k|\psi\rangle\right|^2 \tag{1.0.2}$$

Für ein kontinuierliches, nicht-entartetes Spektrum gilt: Die Wahrscheinlichkeit das System im Intervall $[\alpha, \alpha+d\alpha]$ anzutreffen ist:

$$d\mathbb{P}(\alpha) = \langle\alpha|\psi\rangle\, d\alpha \tag{1.0.3}$$

Dieses Axiom zeigt, dass es sich bei der Quantenmechanik um eine grundsätzlich statistische Theorie handelt, die nur Aussagen über Mittelwerte (nicht über Einzelereignisse) liefern kann.

Axiom 1.5 (Kollaps der Wellenfunktion/nicht-wechselwirkungsfreie Messung) *Nach einer Messung des Zustandes $|\psi\rangle$, die a als nicht-entarteten Eigenwert (Eigenvektor: $|a\rangle$) ergab befindet sich das System im Zustand $|a\rangle$. Ist der Eigenwert a entartet, so befindet sich das System in einem Zustandes des zu a gehörenden Eigenraumes.*

Dieses Axiom bedeutet, dass Messprozesse im Unterschied zur klassischen Physik nicht wechselwirkungsfrei ablaufen können. Das bedeutet, dass man bei jeder Messung das System unwiederbringlich verändert.

Axiom 1.6 (zeitliche Entwicklung des Systems) *Ein System sei durch den Hamilton-Operator $\hat{\mathrm{H}}$ beschrieben. Dann wird seine zeitliche Entwicklung durch die folgende Differentialgleichung beschrieben:*

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \hat{\mathrm{H}}(t)|\psi(t)\rangle \tag{1.0.4}$$

Dieses Axiom führt die zeitabhängige Schrödingergleichung (und später auch den Zeitentwicklungsoperator) in die Quantenmechanik ein.

Axiom 1.7 (Korrespondenzprinzip) *Sei $\mathcal{A}(\vec{r},\vec{p})$ eine in der klassischen Mechanik bereits definierte Observable. Dann lässt sich der ihr zugeordnete Operator $\hat{\mathrm{A}}$ konstruieren, wenn man folgende Ersetzungen durchführt:*

1. *Der Ortsvektor $\vec{r}$ wird durch den Ortsoperator $\hat{\vec{\mathrm{R}}}$ ersetzt.*
2. *Der Impulsvektor $\vec{p}$ wird durch den Impulsoperator $\hat{\vec{\mathrm{P}}}$ ersetzt.*
3. *Aus einer Phasenraumintegration wird eine Spurbildung.*

Hier wird definiert, wie man den Übergang von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik ausführen kann. Im Kapitel 16 wird etwa gezeigt, wie man vom Hamiltonian für das klassische EM-Feld zu dessen Quantisierung kommt.

Woher kommen diese Axiome? Aus historischer Sicht hat sich die Quantenmechanik natürlich nicht aus diesen Axiomen, sondern aus experimentellen Erkenntnissen entwickelt. Bei der Vermessung von Emissionsspektren der Sonne durch Frauenhofer traten diskrete Linien aus, die mit einer klassischen Theorie nicht zu erklären waren. Später wurde gezeigt, dass diese Linien durch Übergänge zwischen diskreten Energieniveaus in Atomen erzeugt werden. Als erste Forderung an eine neue Theorie kann man also die Möglichkeit quantisierter Größen angeben. Dies ist in klassischen Theorien meist nur durch Postulate möglich, die Quantisierung ergibt sich nicht aus der Theorie. in der Quantenmechanik ist dies anders. Als weiterer wichtiger Hinweis auf die Struktur der neuen Theorie kann das Doppelspaltexperiment für Elektronen betrachtet werden. Es zeigt sich, dass auch für massebehaftete Teilchen eine Welleneigenschaft auftritt. Dies deutet auf eine lineare Struktur der Theorie hin. Die Struktur der Schrödingergleichung lässt sich etwa aus Rechnungen der klassischen Elektrodynamik für massebehaftete Austauschteilchen motivieren.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

2 Mathematischer Rahmen

Die Quantenmechanik ist eine physikalische Theorie, die stark auf den mathematischen Konzepten der linearen Algebra und der Analysis auf Funktionenräumen (nämlich dem Hilbertraum der quadratintegrablen Funktionen) basiert. Daher sollen zunächst die mathematischen Grundlagen definiert und dargestellt werden, um darauf aufbauend die physikalusche Bedeutung nachzuliefern. Diese Deutung der Mathematik erfolgt dann in den folgenden Kapiteln.

2.1 Einige praktische Tatsachen über komplexe Zahlen

In der Quantenmechanik wird oft mit komplexen Zahlen gerechnet. Nicht zuletzt ist der Hilbertraum $\mathcal{H}$ der Raum der quadratintegrablen Funkionen über $\mathbb{C}$. Darum sollen hier einige nützliche Beziehungen zusammengefasst werden:

1. **Komplexe Einheit i:**
$$i := \sqrt{-1} \qquad \Rightarrow i^2 = -1, \quad \frac{1}{i} = -i \tag{2.1.1}$$

2. **Normalform einer Zahl $z \in \mathbb{C}$:** Jede komplexe Zahl lässt sich als Summe darstellen:
$$z = a + ib, \qquad a, b \in \mathbb{R}, \quad z \in \mathbb{C} \tag{2.1.2}$$

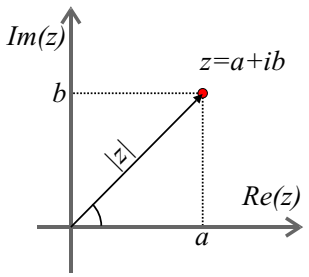


Abb. 2.1: Komplexe Zahlenebene

Dies entspricht einem Punkt (a, b) in der komplexe Zahlenebene (siehe Abb. 2.1). Es werden noch die folgenden Operatoren eingeführt:
$$\mathrm{Re}\,\{a + ib\} = a, \qquad \mathrm{Im}\,\{a + ib\} = b \tag{2.1.3}$$

3. **Polarform einer Zahl $z \in \mathbb{C}$:**
$$z = a + ib = |z| \cdot (\cos\varphi + i \cdot \sin\varphi) = |z| \cdot e^{i\varphi}, \quad absz := \sqrt{a^2 + b^2} \tag{2.1.4}$$
Die Interpetation des Winkels φ liefert Abb. 2.1.

4. **Addition komplexer Zahlen:**
$$z_1 + z_2 = a_1 + a_2 + i \cdot (b_1 + b_2) \tag{2.1.5}$$

5. **Multiplikation komplexer Zahlen:**
$$z_1 \cdot z_2 = a_1 a_2 - b_1 b_2 + i \cdot (a_1 b_2 + a_2 b_2) = |z_1| \cdot |z_2| \cdot e^{i(\varphi_1 + \varphi_2)} \tag{2.1.6}$$

6. **Komplexe Konjugation:**
$$z^* = (a + ib)^* := a - ib \tag{2.1.7}$$
Damit gelten die folgenden Rechenregeln:
$$z^* \cdot z = |z|^2 \tag{2.1.8}$$
$$z + z^* = 2 \cdot \mathrm{Re}\,\{z\}, \qquad z - z^* = 2i \cdot \mathrm{Im}\,\{z\} \tag{2.1.9}$$

7. **Betrag von Summen:** In der Quantenmechanik treten manchmal Ausdrücke der Form $|z_1 + z_2|^2$ auf. Dafür gilt:

$$|z_1 + z_2|^2 = |a_1 + ib_2 + a_2 + ib_2|^2 = a^2 + c^2 + 2ac + b^2 + d^2 + 2bd = a^2 + b^2 + c^2 + d^2 + 2(ac + bd) = \\ = |z_1|^2 + |z_2|^2 + \mathrm{Re}\,\{z_1 \cdot z_2^*\} \quad (2.1.10)$$

Etwas allgemeiner erhält man:

$$\left|\sum_i z_i\right|^2 = \sum_i |z_i|^2 + \sum_i \sum_{j \neq i} \mathrm{Re}\,\{z_i \cdot z_j^*\} \quad (2.1.11)$$

2.2 Hilbertraum $\mathcal{H}$

2.2.1 Linearer Raum und Dualer Raum

Quantenmechanische Systeme werden über Wellenfunktionen $\psi(\vec{x}, t)$ beschrieben. Für diese gilt die folgende Normierungsbedingung (Wahrscheinlichkeitsinterpretation):

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\vec{x}, t)|^2 \, \mathrm{d}^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{x}, t) \cdot \psi(\vec{x}, t) \, \mathrm{d}^3x = 1 \quad (2.2.1)$$

Beim Hilbertraum $\mathcal{H}$ handelt es sich also um den Vektorraum der quadratintegrablen Funktionen. Für die Quantenmechanik ist dieser aber zu groß, also fordert man zusätzlich obige Normierungseigenschaft. Man notiert Vektoren (Elemente/Funktionen) aus $\mathcal{H}$ als Ket $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$. Die Vektoren aus dem zu $\mathcal{H}$ dualen Raum $\mathcal{H}^*$ bezeichnet man als Bra $\langle\psi| \in \mathcal{H}^*$. Diese Notation wird klar, wenn man in ihr das obige Skalarprodukt schreibt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{x}, t) \cdot \psi(\vec{x}, t) \, \mathrm{d}^3x = \langle\psi|\psi\rangle = 1 \quad (2.2.2)$$

Da es sich bei $\mathcal{H}$ um einen linearen Raum handelt, gilt folgende Rechenregel:

$$|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle \in \mathcal{H}, \;\; \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C} \quad \Rightarrow \quad \lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_1|\psi_1\rangle \in \mathcal{H}$$

Für den Raum $\mathcal{H}^*$ gelten folgende Rechenregeln:

1. $\langle\lambda \cdot \psi| = \lambda^* \cdot \langle\psi|, \quad \langle\psi| \in \mathcal{H}, \;\; \lambda \in \mathbb{C}$
2. $\langle\psi| = |\psi\rangle^\dagger, \quad \langle\psi| \in \mathcal{H}$

Dabei bedeutet $|\psi\rangle^\dagger = (|\psi\rangle^*)^t$ die komplexe Konjugation in Verbindung mit der Transposition des Vektors (=Hermite'sche Konjugation).

Die folgenden Unterabschnitte klären die weiteren Eigenschaften der Operationen auf diesem Raum (Skalarprodukt etz.). Dabei wird nicht immer von der Normiertheit der Vektoren gebraucht gemacht. Wird diese nicht explizit gefordert, so gelten die Aussagen natürlich für jeden beliebigen linearen Raum. Die folgenden Abschnitte können also auch als Zusammenfassung der üblichen linearen Algebra verstanden werden. Dieser Zusammenhang wird klarer, wenn man für einen Moment die Interpretation der Kets als FUnktionen außer Acht lässt und nur die Formalia betrachtet. Desweiteren kann man sich dann lineare Operatoren auch als Matritzen vorstellen. Dies wird besonders in der Darstellungstheorie aus Abschnitt 2.4 klar.

2.2.2 Skalarprodukt

Im letzten Unterabschnitt wurde bereits ein Skalarprodukt $\langle\psi|\phi\rangle$ auf $\mathcal{H}$ eingeführt. Seine Definition lautete:

Definition 2.1 (Skalarprodukt)

$$\langle\psi|\phi\rangle := \int \psi^*(\vec{x}) \cdot \phi(\vec{x}) \, \mathrm{d}^3x \quad (2.2.3)$$

Dieses Skalarprodukt ist eine Sesquilinearform mit folgenden Eigenschaften:

1. $\langle\psi|\phi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle^*$

2. Linearität im zweiten Argument: $\langle\phi|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle = \lambda_1\langle\phi|\psi_1\rangle + \lambda_2\langle\phi|\psi_2\rangle$
3. Antilinearität im ersten Argument: $\langle\lambda_1\phi_1 + \lambda_2\phi_2|\psi\rangle = \lambda_1^*\langle\phi_1|\psi\rangle + \lambda_2^*\langle\phi_2|\psi\rangle$
4. positiv-semidefinit: $\langle\psi|\psi\rangle \geq 0$
5. Schwarz'sche Ungleichung: $|\langle\psi|\phi\rangle| \leq \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle} \cdot \sqrt{\langle\phi|\phi\rangle}$

Das Skalarprodukt kann durch einen Operator $\hat{\mathrm{A}}$ vermittelt werden. Man notiert dann:

$$\langle\psi|\hat{A}|\phi\rangle = \langle\psi|\hat{\mathrm{A}}\phi\rangle = \langle\hat{\mathrm{A}}^\dagger\psi|\phi\rangle$$

2.2.3 Orthonormierte Basen

Mithilfe des Skalarprodukte auf $\mathcal{H}$ aus 2.2.2 kann man eine *Orthogonalität* für Elemente $|\psi\rangle, |\phi\rangle \in \mathcal{H}$ definieren:

$$\langle\psi|\phi\rangle = 0 \quad \Leftrightarrow \quad |\psi\rangle \perp |\phi\rangle \tag{2.2.4}$$

Definition 2.2 (orthonormierte Vektoren) *Man nennt dann eine Familie $|u_i\rangle, i \in I$ (I: abzählbare Indexmenge) von Vektoren aus $\mathcal{H}$ orthonormiert, falls gilt:*

$$\langle u_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij} \quad \forall i, j \in I \tag{2.2.5}$$

Eine solche Familie von Vektoren bildet eine *Basis des* $\mathcal{H}$, wenn sich jeder Vektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ eindeutig als Linearkombination der $|u_i\rangle$ schreiben lässt:

$$|\psi\rangle = \sum_{i\in I} c_i|u_i\rangle, \quad c_i \in \mathbb{C} \tag{2.2.6}$$

Die komplexen Koeffizienten c_i ergeben sich als Projektion von $|\psi\rangle$ auf die Basisvektoren:

$$c_i = \langle u_i|\psi\rangle = \int u_i^*(\vec{x}) \cdot \psi(\vec{x})\, \mathrm{d}^3x \tag{2.2.7}$$

Für das Skalarprodukt zweier Vektoren aus $|\psi\rangle, |\phi\rangle \in \mathcal{H}$, mit $|\phi\rangle = \sum_i b_i|u_i\rangle$ und $|\psi\rangle = \sum_j c_j|u_j\rangle$, gilt dann:

$$\langle\phi|\psi\rangle = \sum_i b_i^* c_i \qquad \text{und} \qquad \langle\psi|\psi\rangle = \sum_i |c_i|^2 \tag{2.2.8}$$

Die Forderung (2.2.6) an eine orthonormierte Basis enthält natürlich auch die Forderung, dass man eben soviele Basisvektoren vorliegen hat, wie die Dimensionalität des zugrundeliegenden Raumes. Betrachtet man den vollen Hilbertraum, so sind natürlich (überabzählbar) unendlich viele Vektoren für eine Basis nötig (Beispiele, siehe Abschnitt 3.1). Oft betrachtet man aber in der Quantenmechanik nur einen Unterraum des Hilbertraumes und entwickelt dort nach einer beschränkten abzählbaren, oder sogar endlichen Basis.

2.2.4 Vollständigkeitsrelation

Sei $\{|u_i\rangle\}$, $|u_i\rangle \in \mathcal{H}$ eine orthonormierte Basis. Dann gilt mit (2.2.7) für ein $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$.

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i|u_i\rangle = \sum_i \langle u_i|\psi\rangle|u_i\rangle = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i|\psi\rangle = \left(\sum_i |u_i\rangle\langle u_i|\right)|\psi\rangle = \mathbb{1}|\psi\rangle = |\psi\rangle$$

Daraus erhält man den folgenden Ausdruck:

Definition 2.3 (Vollständigkeitsrelation)

$$\sum_i |u_i\rangle\langle u_i| = \mathbb{1} \tag{2.2.9}$$

Dieser Ausdruck bedeutet, dass man an beliebigen Stellen ein „triviale Eins" einfügen kann, die zu einem Basiswechsel, also einem Darstellunsgwechsel führt. Die obige Darstellung (2.2.9) in der Dirac-Notation ist sehr kompakt. Allgemeiner ist diese Darstellung:

$$\begin{aligned}\psi(\vec{x}) &= \sum_i c_i u_i(\vec{x}) = \sum_i \langle u_i, \psi\rangle \cdot u_i(\vec{x}) = \sum_i \left[\int u_i^*(\vec{x}')\psi(\vec{x}')\, \mathrm{d}^3x'\right] \cdot u_i(\vec{x}) = \\ &= \int \psi(\vec{x}') \cdot \left[\sum_i u_i(\vec{x})u_i^*(\vec{x}')\right] \mathrm{d}^3x' \stackrel{!}{=} \int \psi(\vec{x}') \cdot \delta(\vec{x} - \vec{x}')\, \mathrm{d}^3x' = \psi(\vec{x})\end{aligned}$$

Diese Beziehung erklärt die verallgemeinerte Funktion $\delta(\dot{})$ (Dirac'sche Delta-Distribution). Und man kann statt (2.2.9) schreiben:

$$\sum_i u_i(\vec{x}) \cdot u_i^*(\vec{x}') = \delta(\vec{x} - \vec{x}') \tag{2.2.10}$$

Mit Hilfe der Vollständigkeitsrelation erhält man folgenden Satz:

Satz 2.1 (Vollständigkeitsrelation) *Erfüllt eine orthonormierte Funktionenmenge $\{|u_i\rangle\} \subset \mathcal{H}$ die Vollständigkeitsrelation (2.2.9) bzw. (2.2.10), dann bildet sie eine Basis des $\mathcal{H}$. Umgekehrt gilt, dass jede Basis des $\mathcal{H}$ die Vollständigkeitsrelation erfüllt.*

2.2.5 Kontinuierliche Basen

Oft ist es sinnvoll eine Funktionenmenge $\{\xi_i\}$ zu verwenden, um Funktionen aus $\mathcal{H}$ darzustellen, deren Funktionen ξ_i weder quadratintegrabel, noch zu $\mathcal{H}$ gehörend sind. Zunächst zwei wichtige Beispiele:

- **Ebene Wellen:**
$$v_{\vec{p}}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i\vec{p}\vec{x}/\hbar} \tag{2.2.11}$$
Diese Funktionenmenge wird auch Fourier-Basis genannt, weil sie auf die Fourier-Transformation führt.
- **Delta-Funktionen:**
$$\xi_{\vec{x}_0}(\vec{x}) = \delta(\vec{x} - \vec{x}_0) \tag{2.2.12}$$

Man kann dann das Konzept der Basis verallgemeinern:

Definition 2.4 (Orthonormierte, kontinuierliche Basis) *Eine durch einen kontinuierlichen Intex α gekennzeichnete Funktionenmenge $\{w_\alpha(\vec{x})\}$ heißt orthonormierte, kontinuierliche Basis, wenn gilt:*

$$\langle w_\alpha, w_\beta \rangle := \int w_\alpha^*(\vec{x}) \cdot w_\beta(\vec{x}) \, \mathrm{d}^3x = \delta(\alpha - \beta) \tag{2.2.13}$$

Sie genügt damit der Vollständigkeitsrelation:

$$\int w_\alpha^*(\vec{x}) \cdot w_\alpha(\vec{x}') \, d\alpha = \delta(\vec{x} - \vec{x}') \tag{2.2.14}$$

Damit gelten alle Beziehungen für diskrete Basen auch für kontinuierliche Basen, wenn man die Summation über den Index $i \in I$ durch eine Integration über den kontinuierlichen Index α ersetzt. Man kann dies in folgender Tabelle 2.1 zusammenfassen:

	diskrete Basis $\{\|u_i\rangle\}$	**kontinuierliche Basis** $\{w_\alpha\}$
Orthonormierung	$\langle u_i \| u_j \rangle = \delta_{ij}$	$\langle w_\alpha, w_{\alpha'} \rangle = \delta(\alpha - \alpha')$
Vollständigkeitsrelation	$\sum_i \|u_i\rangle\langle u_i\| = \mathbb{1}$	$\int w_\alpha^* \cdot w_\alpha \, d\alpha = \delta(\vec{x} - \vec{x}')$
Entwicklung	$\|\psi\rangle = \sum_i c_i \|u_i\rangle, \quad c_i = \langle u_i \| \psi \rangle$	$\psi = \int c(\alpha) w_\alpha \, d\alpha, \quad c(\alpha) = (w_\alpha, \psi)$
Darstellung des Skalarprodukts	$\langle \psi \| \phi \rangle = \sum_i c_i^* b_i$	$(\psi, \phi) = \int c^*(\alpha) b(\alpha) \, d\alpha$

Tabelle 2.1: Vergleich der Beziehungen für diskrete und für kontinuierliche Basen.

2.3 Operatoren auf dem Raum $\mathcal{H}$

2.3.1 Lineare Operatoren

Ein linearer Operator $\hat{\mathrm{A}}$ ist eine mathematische Vorschrift, die jedem Vektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ einen zweiten Vektor $|\psi'\rangle \in \mathcal{H}$ zuordnet:

$$|\psi'\rangle = \hat{\mathrm{A}}|\psi\rangle \tag{2.3.1}$$

Da die Operation linear sein soll, gilt ($|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle \in \mathcal{H}, \quad \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$):

$$\hat{\mathrm{A}} \left[\lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle\right] = \lambda_1 \hat{\mathrm{A}}|\psi_1\rangle + \lambda_2 \hat{\mathrm{A}}|\psi_2\rangle \tag{2.3.2}$$

Das Produkt zweier Operatoren $\hat{\mathrm{A}}, \hat{\mathrm{B}}$ ist als Hintereinanderausführung definiert:

$$\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}}|\psi\rangle = \hat{\mathrm{A}} \left[\hat{\mathrm{B}}|\psi\rangle\right]. \tag{2.3.3}$$

Dieses Produkt ist i.A: *nicht kommutativ*:

$$\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}} \neq \hat{\mathrm{B}}\hat{\mathrm{A}}. \tag{2.3.4}$$

2.3.2 Kommutatoren

Zwei Operatoren heißen kommutativ, wenn $\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}} = \hat{\mathrm{B}}\hat{\mathrm{A}}$ gilt, wenn also ihr Produkt kommutiert. Dies drückt man durch sog. *Kommutatoren* aus:

Definition 2.5 (Kommutator)

$$[\hat{A}, \hat{B}] := \hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}} - \hat{\mathrm{B}}\hat{\mathrm{A}} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \hat{\mathrm{A}}, \hat{\mathrm{B}} \textit{ kommutieren.} \tag{2.3.5}$$

Die eben definierten Kommutatoren spielen eine wichtige Rolle in der Quantenmachnik. Es gelten die folgenden Rechenregeln:

$$[\hat{A}, \hat{A}] = 0 \tag{2.3.6}$$
$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}] \tag{2.3.7}$$
$$[\hat{\mathrm{A}}, (\hat{\mathrm{B}} + \hat{\mathrm{C}})] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \tag{2.3.8}$$
$$[\hat{\mathrm{A}}, (\hat{\mathrm{B}}\hat{\mathrm{C}})] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{\mathrm{C}} + \hat{\mathrm{B}}[\hat{A}, \hat{C}] \tag{2.3.9}$$
$$[\hat{\mathrm{A}}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{\mathrm{B}}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{\mathrm{C}}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0 \tag{2.3.10}$$
$$[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger = [\hat{\mathrm{B}}^\dagger, \hat{\mathrm{A}}^\dagger] \tag{2.3.11}$$

Operatorfunktionen haben folgende wichtige Eigenschaften in Bezug auf Kommutatoren:

1. Vertauschung I: Ein Operator $\hat{\mathrm{A}}$ vertauscht mit jeder Funktion $F(\hat{\mathrm{A}})$ (Operatorfunktionen, siehe Abschnitt 2.3.6):
$$[\hat{\mathrm{A}}, F(\hat{\mathrm{A}})] = 0$$
2. Vertauschung II:
$$[\hat{\mathrm{A}}, \hat{\mathrm{B}}] = 0 \quad \Rightarrow \quad [\hat{\mathrm{A}}, F(\hat{\mathrm{B}})] = 0$$

Kommutieren zwei Observablen, so hat dies wichtige Auswirkungen auf die Beziehung zwischen ihren Eigenräumen und ihre Eigenwerte. Die hierzugehörenden Ergebnisse werden in 2.5 behandelt.

Manchmal benötigt man noch die folgende Definition:

Definition 2.6 (Antikommutator)

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} := \hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}} + \hat{\mathrm{B}}\hat{\mathrm{A}} \tag{2.3.12}$$

2.3.3 Hermite'sche Konjugation

Es gilt für einen beliebigen Operator $\hat{\mathrm{A}}$:

$$|\psi'\rangle = \hat{\mathrm{A}}|\psi\rangle \quad \Leftrightarrow \quad \langle\psi'| = \langle\psi|\hat{\mathrm{A}}^\dagger \quad \Leftrightarrow \quad \langle\hat{\mathrm{A}}\psi| = \langle\psi|\hat{\mathrm{A}}^\dagger$$
$$\langle\psi|\hat{\mathrm{A}}^\dagger|\phi\rangle = \langle\phi|\hat{A}|\psi\rangle^*$$

Für den zu adjungierte Operatoren gelten folgende Rechenregeln:

1. $(\hat{\mathrm{A}}^\dagger)^\dagger = \hat{\mathrm{A}}$
2. $(\lambda\hat{\mathrm{A}})^\dagger = \lambda^*\hat{\mathrm{A}}^\dagger, \quad \lambda \in \mathbb{C}$
3. $(\hat{\mathrm{A}} + \hat{\mathrm{B}})^\dagger = \hat{\mathrm{A}}^\dagger + \hat{\mathrm{B}}^\dagger$
4. $(\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}})^\dagger = \hat{\mathrm{B}}^\dagger\hat{\mathrm{A}}^\dagger$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

2.3.4 Hermite'sche Operatoren

Definition 2.7 (Unitärer Operator) *Ein Operator $\hat{A}$ heißt hermite'sch (selbstadjungiert), falls gilt:*

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A}. \tag{2.3.13}$$

Für hermite'sche Operatoren gilt:

- $\langle\psi|\hat{A}|\phi\rangle = \langle\phi|\hat{A}|\psi\rangle^*, \quad \langle\hat{A}\phi|\psi\rangle = \langle\phi|\hat{A}\psi\rangle$
- Seine Eigenwerte sind reell.
- Zwei Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal.

Satz 2.2 (Zerlegung von Operatorprodukten) *Jedes Produkt zweier hermite'scher Operatoren lässt sich in einen hermite'schen und einen anti-hermite'schen Anteil zerlegen:*

$$\hat{A}\hat{B} = \underbrace{\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})}_{\text{hermite'sch}} + \underbrace{\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})}_{\text{anti-hermite'sch}} \tag{2.3.14a}$$

Es gilt für die Teile also:

$$(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger + \hat{A}^\dagger\hat{B}^\dagger = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} \tag{2.3.14b}$$

und

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger - \hat{A}^\dagger\hat{B}^\dagger = -(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) \tag{2.3.14c}$$

Für die eben eingeführten anti-hermite'schen Operatoren gilt:

- Ihre Eigenwerte sind imaginär.
- $\hat{A}^\dagger = -\hat{A}$.

Für die Physik wird folgende Definition von größter Bedeutung sein:

Definition 2.8 (Observable) *Ein hermite'scher Operator $\hat{A}$ ist eine* Observable*, wenn das System seiner orthonormierten Eigenvektoren eine Basis des $\mathcal{H}$ bildet.*

2.3.5 Unitäre Operatoren

Definition 2.9 (Unitärer Operator) *Ein Operator $\hat{A}$ heißt unitär, falls gilt:*

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A}^{-1} \quad \Leftrightarrow \quad \hat{A}^\dagger\hat{A} = \hat{A}\hat{A}^\dagger = \mathbb{1}. \tag{2.3.15}$$

2.3.6 Operatorfunktionen

Oft führt das Korespondenzprinzip darauf, dass Operatoren als Argument von Funktionen auftreten. Es stellt sich dann die Frage, wie dies zu definieren ist, da ja eigentlich nur Operatorprodukte und mithin ganzzahlige Operatorpotenzen definiert sind. Um nun dem Ausdruck $F(\hat{A})$ eine Bedeutung zu geben entwickelt man F in eine Potenz-Reihe:

Definition 2.10 (Operatorfunktionen)

$$F\big(\hat{A}\big) := \sum_{n=0}^{\infty} f_n \cdot \hat{A}^n \tag{2.3.16}$$

Es ist dann nur noch darauf zu achten, dass die Potenzreihe auf dem gewünschten Bereich konvergiert. Oft tritt etwa ein Ausdruck $\exp\big(\hat{H}\big)$ auf. Da die Potenzreihenentwicklung der Exponentialfunktion überall konvergiert gilt dann:

$$\exp\big(\hat{H}\big) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \cdot \hat{H}^n = \mathbb{1} + \hat{H} + \frac{\hat{H}^2}{2} + ... + \frac{\hat{H}^n}{n!} + ... \tag{2.3.17}$$

Operatorfunktionen haben folgende wichtige Eigenschaften:

1. **Vertauschung I:** Der Operator $\hat{A}$ vertauscht mit jeder Funktion $F(\hat{A})$:

$$[\hat{A}, F(\hat{A})] = 0 \tag{2.3.18}$$

2. **Vertauschung II:**
$$[\hat{\mathrm{A}}, \hat{\mathrm{B}}] = 0 \quad \Rightarrow \quad [\hat{\mathrm{A}}, F(\hat{\mathrm{B}})] = 0 \tag{2.3.19}$$

3. **Eigenwertgleichung:** Sei nun $\hat{\mathrm{A}}|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle$ die Eigenwertgleichung zum Operator $\hat{\mathrm{A}}$. Dann gilt für eine beliebige (in Potenzreihen entwickelbare) Funktion $F(\cdot)$:
$$F(\hat{\mathrm{A}})|u_n\rangle = F(a_n)|u_n\rangle \tag{2.3.20}$$
Die Eigenwerte zum Operator $F(\hat{\mathrm{A}})$ sind also gerade die Werte $F(a_n)$. Die Eigenvektoren sind die selben, wie für $\hat{\mathrm{A}}$.

4. Es gilt die sog. **Baker-Hausdorff-Beziehung**:
$$\mathrm{e}^{\hat{\mathrm{A}}+\hat{\mathrm{B}}} = \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}[\hat{\mathrm{A}},\hat{\mathrm{B}}]} \cdot \mathrm{e}^{\hat{\mathrm{A}}} \cdot \mathrm{e}^{\hat{\mathrm{B}}} \tag{2.3.21}$$
genau dann, wenn $[\hat{\mathrm{A}}, [\hat{\mathrm{A}}, \hat{\mathrm{B}}]] = [[\hat{\mathrm{A}}, \hat{\mathrm{B}}], \hat{\mathrm{B}}] = 0$.

2.3.7 Ableitungen von Operatoren

Die Differenziation überträgt sich in der gewohnten Weise auch auf Operatoren. Es gilt:
$$\frac{d}{dt}\hat{\mathrm{A}} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\hat{\mathrm{A}}(t+\Delta t) - \hat{\mathrm{A}}(t)}{\Delta t} \tag{2.3.22}$$
Für die Matrixelemente erhält man:
$$\left(\frac{d}{dt}\hat{\mathrm{A}}(t)\right)_{ij} = \frac{d}{dt}\hat{\mathrm{A}}_{ij}(t) \tag{2.3.23}$$
Auch die üblichen Rechenregeln für Ableitungen gelten weiterhin:
$$\frac{d}{dt}\left(\hat{\mathrm{A}} + \hat{\mathrm{B}}\right) = \frac{d\hat{\mathrm{A}}}{dt} + \frac{d\hat{\mathrm{B}}}{dt} \tag{2.3.24}$$
$$\frac{d}{dt}\left(\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}}\right) = \frac{d\hat{\mathrm{A}}}{dt}\hat{\mathrm{B}} + \hat{\mathrm{A}}\frac{d\hat{\mathrm{B}}}{dt} \tag{2.3.25}$$

2.3.8 Spur eines Operators

Definition 2.11 (Spur eines Operators)
$$\mathrm{Spur}\,\hat{\mathrm{A}} = \sum_i \langle u_i|\hat{A}|u_i\rangle \tag{2.3.26}$$
Dabei ist $\{|u_i\rangle\}$ eine beliebige (und günstig zu wählende) Basis des $\mathcal{H}$.

Die eben verwendete Basis $\{|u_i\rangle\}$ des $\mathcal{H}$ ist beliebig, da man beweisen kann, dass die Spur unabhängig von der Basis ist, also bei Basiswechseln erhalten bleibt. Für die Spur gelten die beiden folgenden wichtigen Eigenschaften:

1. $\mathrm{Spur}\,\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}} = \mathrm{Spur}\,\hat{\mathrm{B}}\hat{\mathrm{A}}$
2. $\mathrm{Spur}\,\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}}\hat{\mathrm{C}} = \mathrm{Spur}\,\hat{\mathrm{B}}\hat{\mathrm{C}}\hat{\mathrm{A}} = \mathrm{Spur}\,\hat{\mathrm{C}}\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}}$

2.4 Darstellungstheorie

2.4.1 Grundlagen

Hier geht es darum abstrakte Vektoren $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ und Operatoren durch Zahlen-Vektoren und Matritzen zu repräsentieren. Mathematisch gesprochen führt man also eine Isomorphitransformation zwischen dem Vektorraum $\mathcal{H}$ und dem $\mathbb{C}^n$ durch, bzw. bildet Operatoren auf $\mathbb{C}^{n\times n}$ ab.
Sei nun $\{|u_i\rangle\}, i = 1, ..., n$ eine Basis des $\mathcal{H}$. Dann entspricht jedem Ket $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ ein Spaltenvektor und jedem Bra $\langle\phi| \in \mathcal{H}^*$ ein Zeilenvektor:
$$|\psi\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} \langle u_1|\psi\rangle \\ \vdots \\ \langle u_n|\psi\rangle \end{pmatrix}, \qquad (\langle\phi|u_1\rangle, \ldots, \langle\phi|u_n\rangle)$$

Damit gilt natürlich auch:

$$\langle\psi| = |\psi\rangle^\dagger \hat{=} \Big(\langle u_1|\psi\rangle^*, \langle u_2|\psi\rangle^*, ...\langle u_n|\psi\rangle^*\Big) = \Big(\langle\psi|u_1\rangle, \langle\psi|u_2\rangle, ...\langle\psi|u_n\rangle\Big)$$

Jeder Operator $\hat{\mathrm{A}}$ kann bezüglich der Basis $\{|u_i\rangle\}, i = 1, ..., n$ durch eine $n \times n$-Matrix über $\mathbb{C}$ dargestellt werden (die A_{ij} heißen *Matrixelemente* des Operators):

$$\hat{\mathrm{A}} \hat{=} \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{n1} & A_{n2} & \cdots & A_{nn} \end{pmatrix}, \quad \text{mit} \quad A_{ij} = \langle u_i|\hat{A}|u_j\rangle$$

2.4.2 Basiswechsel/Darstellungswechsel

Seien $\{|u_i\rangle\}$ und $\{|t_i\rangle\}$ zwei orthonormierte Basen des $\mathcal{H}$. Dann definiert man die *unitären Übergangsmatrizen*:

$$\hat{\mathrm{S}}_{ik} = \langle u_i|t_k\rangle \quad \text{und} \quad (\hat{\mathrm{S}}^\dagger)_{ki} = \langle t_k|u_i\rangle$$

Damit transformieren sich Bra- und Ket-Vektoren, sowie Operatoren wie folgt:

- *Vektoren:*
$$\psi^{(t)} = S^\dagger\psi^{(u)}, \quad \langle t_k|\psi\rangle = \sum_i \langle t_k|u_i\rangle\langle u_i|\psi\rangle = \sum_i S^\dagger_{ki}\langle u_i|\psi\rangle$$
bzw. Rücktransformation:
$$\psi^{(u)} = S\psi^{(t)}, \quad \langle u_i|\psi\rangle = \sum_k \langle u_i|t_k\rangle\langle t_k|\psi\rangle = \sum_k S_{ik}\langle t_k|\psi\rangle$$
In der Dirak-Notation haben die Basiswechsel-Operatoren also folgende Form:
$$\boxed{\hat{\mathrm{S}}^\dagger = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i|}$$
Dies entspricht gerade der Vollständigkeitsrelation (2.2.9).
- *Operatoren:*
$$A^{(t)} = S^\dagger A^{(u)} S, \quad \langle t_k|\hat{A}|t_l\rangle = \sum_{i,j} \langle t_k|u_i\rangle\langle u_i|\hat{A}|u_j\rangle\langle u_j|t_l\rangle$$

2.5 Eigenwertgleichung

2.5.1 Einleitung/Definition

Sei $\hat{\mathrm{A}}$ ein Operator. Dann nennt man Zahlen $\lambda \in \mathbb{C}$ und Kets $|\psi\rangle$, die die folgende Gleichung erfüllen Eigenwerte bzw. Eigenvektoren des Operators:

$$\boxed{\hat{\mathrm{A}}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle}. \tag{2.5.1}$$

Die Eigenwerte berechnet man am einfachsten in einer bestimmten Basis, bzgl. der der Operator eine Matrixdarstellung $\underline{A}$ besitzt. Dann sind nämlich die Eigenwerte λ die Lösungen der *charakteristischen Gleichung*:

$$\det\left(\underline{A} - \lambda\mathbb{1}\right) = 0 \tag{2.5.2}$$

Für Eigenwertgleichungen gelten folgende Sätze:

- Seien $\hat{\mathrm{Q}}, \hat{\mathrm{P}}$ zwei hermite'sche Operatoren, mit der Vertauschungsrelation $[\hat{Q}, \hat{P}] = i\hbar$, dann ist das Spektrum (die Menge der Eigenwerte) von $\hat{\mathrm{Q}}$ und $\hat{\mathrm{P}}$ kontinuierlich, besteht also aus allen reellen Zahlen $\lambda \in \mathbb{R}$.

2.5.2 Sätze über kommutierende Operatoren:

Satz 2.3 (Eigenvektoren kommutierender Observablen) *Sind $\hat{\mathrm{A}}, \hat{\mathrm{B}}$ zwei kommutierende Operatoren ($[\hat{A}, \hat{B}] = 0$), so folgt aus der Eigenwertgleichung $\hat{\mathrm{A}}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$, dass auch $\hat{\mathrm{B}}|\psi\rangle$ ein Eigenvektor von $\hat{\mathrm{A}}$ zum selben Eigenwert a ist:*

$$\hat{\mathrm{A}}\left(\hat{\mathrm{B}}|\psi\rangle\right) = a \cdot \left(\hat{\mathrm{B}}|\psi\rangle\right) \tag{2.5.3}$$

Satz 2.4 (Wirkung kommutierender Observablen auf Eigenräume) *Wenn zwei Operatoren $\hat{\mathrm{A}}, \hat{\mathrm{B}}$ vertauschen ($[\hat{A}, \hat{B}] = 0$), so ist jeder Eigenraum von $\hat{\mathrm{A}}$ gegnüber der Wirkung von $\hat{\mathrm{B}}$ invariant.*

Satz 2.5 (Kommutierende Observablen und Basen) *Sind $\hat{\mathrm{A}}, \hat{\mathrm{B}}$ zwei kommutierende Operatoren ($[\hat{A}, \hat{B}] = 0$), so kann man aus ihren gemeinsamen Eigenvektoren $|u_n^i\rangle$ eine orthonormierte Basis des Zustandsraumes konstruieren.*

Mit den oben angegebenen $|u_n^i\rangle$ gilt:

$$\hat{\mathrm{A}}|u_n^i\rangle = a_n|u_n^i\rangle, \quad \hat{\mathrm{B}}|u_n^i\rangle = b_n|u_n^i\rangle$$

Die Eigenwerte zu einem $|u_n^i\rangle$ sind also nicht notwendigerweise gleich.

2.5.3 Vollständiger Satz kommutierender Observablen (v.S.k.O.)

Man betrachte einen Operator $\hat{\mathrm{A}}$ mit den Eigenwerte a_n und den Eigenvektoren $|u_n^i\rangle$. Der Index $i = 1, ..., g_n$ nummeriert die entarteten Eigenvektoren zum Eigenwert a_n. Es gibt nun zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Alle Eigenwerte sind nicht-entartet ($g_n = 1, \ \forall n$). Dann kann der zugehörige Eigenvektor eindeutig durch den Eigenwert bestimmt werden und man schreibt $|u_n^i\rangle = |a_n\rangle$. Die Eigenvektoren $\{|a_n\rangle\}$ bilden dann eine eindeutig bestimmte Basis von $\mathcal{H}$.

2. Sind einige Eigenwerte von $\hat{\mathrm{A}}$ entartet, so reicht die Angabe des Eigenwertes a_n nicht immer zur Charakterisierung des zugehörigen Eigenraumes aus. Eine Basis, die aus den $|u_n^i\rangle$ aufgebaut wird ist nun aufgrund der Entartung nicht mehr eindeutig bestimmt, da in den entarteten Unterräumen $\mathcal{H}_n$ unterschiedliche Basen zum gleichen Eigenwert a_n konstruiert werden können. Nimmt man nun aber eine weitere Observable $\hat{\mathrm{B}}$ hinzu, die mit $\hat{\mathrm{A}}$ vertauscht ($[\hat{A}, \hat{B}] = 0$), so können diese einen **vollständigen Satz kommutierender Observablen** bilden, wenn ihre gemeinsamen Eigenvektoren $|v_n^i\rangle$ eine eindeutige Basis des $\mathcal{H}$ aufspannen. Diese Basis lässt sich dann schreiben als $\{|v_n^i\rangle\} = \{|a_n, b_n\rangle\}$, wird also erst durch die Beiden Eigenwerte a_n und b_n eindeutig definiert. Evtl. müssen sukzessive weitere Observablen hinzugenommen werden, und die Zustände werden dann durch entsprechend mehrere Eigenwerte bestimmt. Ein gutes Beispiel sind die verschiedenen im Wasserstoffatom auftretenden Quantenzahlen n, l, m, s (siehe Abschnitt 10).

Die Ergebnisse aus Punkt 2 lassen sich zusammenfassen:

Definition 2.12 (Vollständiger Satz kommutierender Observablen (v.S.k.O.)) *Eine Menge von Operatoren $\hat{\mathrm{A}}_1, \hat{\mathrm{A}}_2, ..., \hat{\mathrm{A}}_q$ bildet einen vollständigen Satz kommutierender Observablen, wenn sie paarweise vertauschen ($[\hat{\mathrm{A}}_i, \hat{\mathrm{A}}_j] = 0$) und ihre gemeinsamen Eigenvektoren $|u_n\rangle$ mit den jeweiligen Eigenwerten $a_n^{(q)}$ ($\hat{\mathrm{A}}_q|u_n\rangle = a_n^{(q)}|u_n\rangle$) eine (bis auf Phasenfaktoren $e^{i\varphi}$) eindeutige Basis des $\mathcal{H}$ aufspannen. Die einzelnen basisvektoren können dann durch die Eigenwerte $a_n^{(q)}$ eindeutig bestimmt werden: $|u_n\rangle = |a_n^{(1)}, a_n^{(2)}, ...a_n^{(q)}\rangle$.*

2.6 Erwartungswert und Stadardabweichung

Definition 2.13 (Erwartungswert einer Observablen) *Sei $\hat{\mathrm{A}}$ der zu einer Observablen $\mathcal{A}$ gehörende Operator. Dann ist der Erwartungswert für eine Messung von $\mathcal{A}$ an einem System im Zustand $|\psi\rangle$ (nicht notwendigerweise normiert):*

$$\langle \hat{A} \rangle_\psi = \frac{\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\int \psi^*(\vec{x})\hat{\mathrm{A}}\psi(\vec{x})\,\mathrm{d}^3x}{\int \psi^*(\vec{x})\psi(\vec{x})\,\mathrm{d}^3x} \tag{2.6.1}$$

Definition 2.14 (Standardabweichung einer Observablen) *Die Standardabweichung ist ein mittleres Maß für die Streung der erwarteten Messwerte. Sie ist definiert als:*

$$\Delta\hat{\mathrm{A}} = \sqrt{\left\langle \left(\hat{\mathrm{A}} - \langle\hat{A}\rangle\right)^2 \right\rangle} = \sqrt{\left\langle \hat{\mathrm{A}}^2 \right\rangle - \langle\hat{A}\rangle^2} \tag{2.6.2}$$

Ist $|\psi\rangle$ ein Eigenvektor zu $\hat{\mathrm{A}}$, so gilt $\Delta\hat{\mathrm{A}} = 0$.

2.7 Tensorprodukte von Zustandsräumen

2.7.1 Definition

Definition 2.15 (Tensorprodukt) *Der Vektorraum*

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \tag{2.7.1}$$

heißt Tensorprodukt oder Produktraum der Räume $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2$, wenn es zu jedem Paar von Vektoren $|\psi(1)\rangle \in \mathcal{H}_1$ und $|\psi(2)\rangle \in \mathcal{H}_2$ einen Vektor

$$|\phi\rangle = |\psi(1), \psi(2)\rangle \equiv |\psi(1)\rangle \otimes |\psi(2)\rangle \in \mathcal{H} \tag{2.7.2}$$

aus $\mathcal{H}$ gibt. Dieses Produkt hat die folgenden Eigenschaften:

1. $\big[\lambda|\psi(1)\rangle\big] \otimes |\psi(2)\rangle = \lambda|\psi(1)\rangle \otimes |\psi(2)\rangle, \quad \lambda \in \mathbb{C}$ *und*
   $|\psi(1)\rangle \otimes \big[\lambda|\psi(2)\rangle\big] = \lambda|\psi(1)\rangle \otimes |\psi(2)\rangle, \quad \lambda \in \mathbb{C}$
2. *Distributivgesetz:*
   $\big[|\psi_1(1)\rangle + |\psi_2(1)\rangle\big] \otimes |\psi(2)\rangle = |\psi_1(1)\rangle \otimes |\psi(2)\rangle + |\psi_2(1)\rangle \otimes |\psi(2)\rangle$ *und*
   $|\psi(1)\rangle \otimes \big[|\psi_1(2)\rangle + |\psi_2(2)\rangle\big] = |\psi(1)\rangle \otimes |\psi_1(2)\rangle + |\psi(1)\rangle \otimes |\psi_2(2)\rangle$
3. *Ist $\{|u_i(1)\rangle\}$ eine Basis von $\mathcal{H}_1$ und $\{|u_i(2)\rangle\}$ eine Basis von $\mathcal{H}_2$, so bilden $\{|u_i(1)\rangle \otimes |u_i(2)\rangle\}$ eine Basis von $\mathcal{H}$.*

Man betrachte nun zwei Vektoren $|\phi(1)\rangle \in \mathcal{H}_1$, $|\chi(2)\rangle \in \mathcal{H}_2$ mit ihren Darstellungen bezüglich der Basen $\{|u_i(1)\rangle\} \subset \mathcal{H}_1$ bzw. $\{|u_i(2)\rangle\} \subset \mathcal{H}_2$:

$$|\phi(1)\rangle = \sum_i a_i|u_i(1)\rangle, \quad \text{bzw.} \quad |\chi(2)\rangle = \sum_i b_i|u_i(2)\rangle$$

Für ihr tensorielles Produkt gilt dann:

$$|\phi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle = \sum_i a_i b_i |u_i(1)\rangle \otimes |u_i(2)\rangle \tag{2.7.3}$$

Umgekehrt findet man aber nicht für jeden Vektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ ein Paar Vektoren $|\phi(1)\rangle \in \mathcal{H}_1$, $|\chi(2)\rangle \in \mathcal{H}_2$ als deren Tensorprodukt sich $|\psi\rangle$ darstellen lässt.

Bei der Anwendung von Operatoren $\hat{\mathrm{A}}(1/2)$, die auf $\mathcal{H}_{1/2}$ definiert sind ist zu beachten, dass der Operator immer nur auf den ihm zugehörigen Raum wirkt, also:

$$\hat{\mathrm{A}}(1)\big(|\phi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle\big) = \big(\hat{\mathrm{A}}(1)|\phi(1)\rangle\big) \otimes |\chi(2)\rangle \tag{2.7.4}$$

Für das Tensorprodukte zweier Operatoren $\hat{\mathrm{A}}(1) \otimes \hat{\mathrm{B}}(2)$ gilt entsprechend:

$$\big(\hat{\mathrm{A}}(1) \otimes \hat{\mathrm{B}}(2)\big)\big(|\phi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle\big) = \big(\hat{\mathrm{A}}(1)|\phi(1)\rangle\big) \otimes \big(\hat{\mathrm{B}}(2)|\chi(2)\rangle\big) \tag{2.7.5}$$

Hierbei wurde stillschweigend angenommen, dass es einen Operator $\hat{\mathrm{A}}(1/2)$ gibt, der auf $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ wirkt und obiges Verhalten hat. Der somit durch (2.7.4) definierte Operator ist die sogenannte Fortsetzung des Operators $\hat{\mathrm{A}}(1/2)$ aus $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$. Er ist folgendermaßen formal definiert:

Definition 2.16 (Fortsetzung eines Operators) *Ein Operator $\hat{\mathrm{A}}(1)$ wirke auf $\mathcal{H}_1$. Auf dem Produktraum definiert man mit dem Einheitsoperator $\mathbb{1}(2)$ auf einem komplementären Hilbertraum $\mathcal{H}_2$ den Operator*

$$\hat{\mathrm{A}} := \hat{\mathrm{A}}(1) \otimes \mathbb{1}(2) \tag{2.7.6}$$

Dieser wirkt folgendermaßen auf einen Produktzustand:

$$\hat{\mathrm{A}}\big(|\phi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle\big) = \big(\hat{\mathrm{A}}(1)|\phi(1)\rangle\big) \otimes |\chi(2)\rangle \tag{2.7.7}$$

Der so fortgesetze Operator wirkt also nur auf den Anteil aus $\mathcal{H}_1$ im Produktraum.

2.7.2 Eigenwertgleichung im Produktraum

Man betrachte nun die Eigenwertgleichung eines fortgesetzten Operator auf einem Produktraum. Es gilt der folgende Satz:

Satz 2.6 (Eigenwertgleichung für $\hat{\mathrm{A}}(1)$ im Produktraum) *Man betrachte einen Operator $\hat{\mathrm{A}}(1)$ auf dem Hilbertraum $\mathcal{H}_1$, der dort die folgende Eigenwertgleichung erfüllt:*

$$\hat{\mathrm{A}}(1)|u_n^i(1)\rangle = a_n|u_n^i(1)\rangle, \quad i = 1, ..., g_n. \tag{2.7.8}$$

Nun werde der Operator $\hat{\mathrm{A}}(1)$ als $\hat{\mathrm{A}} := \hat{\mathrm{A}}(1) \otimes \mathbb{1}(2)$ auf dem Produktraum $\mathcal{H} := \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ fortgesetzt. Dort erhält man dann als Eigenwertgleichung:

$$\hat{\mathrm{A}}|u_n^i(1)\rangle|\chi(2)\rangle = a_n|u_n^i(1)\rangle|\chi(2)\rangle, \quad i = 1, ..., g_n. \tag{2.7.9}$$

Dabei ist $|\chi(2)\rangle \in \mathcal{H}_2$ ein beliebiger Ket aus $\mathcal{H}_2$. Es gelten weiterhin:

1. *Ist $\hat{\mathrm{A}}(1)$ eine Observable auf $\mathcal{H}_1$, so ist auch $\hat{\mathrm{A}}$ eine Observable auf $\mathcal{H}$.*
2. *Das Spektrum von $\hat{\mathrm{A}}$ ist das selbe, wie dasjenige von $\hat{\mathrm{A}}(1)$. Jeder dieser Eigenwerte ist $N_2 \cdot g_n$-fach entartet. Dabei ist N_2 die Dimension von $\mathcal{H}_2$.*

Satz 2.7 (Eigenwertgleichung für $\hat{\mathrm{C}} = \hat{\mathrm{A}}(1) + \hat{\mathrm{B}}(2)$ im Produktraum) *Man betrachte die Operator $\hat{\mathrm{A}}(1)$ auf $\mathcal{H}_1$ und $\hat{\mathrm{B}}(2)$ auf $\mathcal{H}_2$, die die folgenden Eigenwertgleichungen erfüllen:*

$$\begin{aligned} \hat{\mathrm{A}}(1)|u_n(1)\rangle &= a_n|u_n(1)\rangle \\ \hat{\mathrm{B}}(2)|w_n(2)\rangle &= b_n|w_n(2)\rangle \end{aligned}$$

Der Operator $\hat{\mathrm{C}} := \hat{\mathrm{A}}(1) + \hat{\mathrm{B}}(2)$ (dabei sind $\hat{\mathrm{A}}(1), \hat{\mathrm{B}}(2)$ die Fortsetzungen der Operatoren auf $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$) hat dann folgende Eigenwertgleichung:

$$\hat{\mathrm{C}}|u_n(1)\rangle|w_p(2)\rangle = (a_n + b_p)|u_n(1)\rangle|w_p(2)\rangle. \tag{2.7.10}$$

Die Eigenwerte sind also alle möglichen Kombinationen $a_n + b_p$.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

3 Wichtige Operatoren

3.1 Orts- und Impulsoperator

3.1.1 Orts- und Impulsdarstellung

In 2.2.5 wurden kontinuierliche Basen für den Hilbertraum $\mathcal{H}$ eingeführt, deren Mitglieder nicht notwendigerweise zu $\mathcal{H}$ gehören müssen. Dabei wurden zwei Beispiele genannt, die auf die Orts- und die Impulsdarstellung von Wellenfunktionen führen werden:

- **Ebene Wellen:**
$$v_{\vec{p}_0}(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \cdot \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\vec{p}_0 \cdot \vec{x}\right\} \tag{3.1.1}$$
- **Delta-Funktionen:**
$$\xi_{\vec{x}_0}(\vec{x}) = \delta(\vec{x} - \vec{x}_0) \tag{3.1.2}$$

Diese Beiden Funktionensysteme $\{v_{\vec{p}_0}(\vec{x})\}$ und $\{\xi_{\vec{x}_0}(\vec{x})\}$ sind orthonormiert, was man leicht nachweisen kann. Obwohl ihre Elemente nicht zu $\mathcal{H}$ gehören kann man jede hinreichen stetige („anständige“) Funktion aus $\mathcal{H}$ nach diesen „Basen“ entwickeln. Darum ordnet man trotzdem jeder dieser Funktionen einen Ket-Vektor zu und schreibt also:

$$\langle\vec{x}|\vec{p}_0\rangle := v_{\vec{p}_0}(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \cdot \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\vec{p}_0 \cdot \vec{x}\right\}, \qquad \langle\vec{x}|\vec{x}_0\rangle := \xi_{\vec{x}_0}(\vec{x}) = \delta(\vec{x} - \vec{x}_0)$$

Für einen beliebigen Ket $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ lässt sich nun damit die **Ortsdarstellung** berechnen:

$$\langle\vec{x}_0|\psi\rangle = \int \xi^*_{\vec{x}_0}(\vec{x})\psi(\vec{x})\,\mathrm{d}^3x = \int \delta(\vec{x} - \vec{x}_0)\psi(\vec{x})\,\mathrm{d}^3x = \psi(\vec{x}_0) \tag{3.1.3}$$

Diese Darstellung $\psi(\vec{x})$ von $|\psi\rangle$ lässt sich als *Wellenfunktion im Ortsraum* $\mathbb{R}^3$ mit der entsprechenden Wahrscheinlichkeitsinterpretation auffassen. Mit $|\vec{p}_0\rangle$ erhält man analog:

$$\langle\vec{p}_0|\psi\rangle = \int v^*_{\vec{p}_0}(\vec{x})\psi(\vec{x})\,\mathrm{d}^3x = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \cdot \int \psi(\vec{x}) \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}_0\cdot\vec{x}}\,\mathrm{d}^3x = \overline{\psi}(\vec{p}_0) = \mathcal{F}\left[\psi(\vec{x})\right] \tag{3.1.4}$$

Diese **Impulsdarstellung** lässt sich so interpretieren, dass $|\psi(\vec{p})|^2\ d^3p$ die Wahrscheinlichkeit angibt, dass das Teilchen den Impuls $\vec{p}$ aufweist. Sie gibt also die Wahrscheinlichkeitsverteilung im Impulsraum an. Zusätzlich sieht man, dass $\langle\vec{x}_0|\psi\rangle$ und $\langle\vec{p}_0|\psi\rangle$ Fourier-Transformierte voneinander sind.

3.1.2 Die Operatoren

Nun, da die Darstellung beliebiger Kets im Orts- und im Impulsraum eingeführt wurde, kann man auch die Orts- und Impulsoperatoren definieren:

Definition 3.1 (Ortsoperator und Impulsoperator) *Der Ortsoperator $\hat{\mathrm{X}}$ bewirkt in der Ortsdarstellung eine Multiplikation mit dem Ort x:*

$$\langle\vec{x}|\hat{X}|\psi\rangle = x \cdot \langle\vec{x}|\psi\rangle, \hat{\mathrm{X}}\psi(x) = x \cdot \psi(x) \tag{3.1.5}$$

Für die Eigenwerte des Operators gilt dann:

$$\hat{\mathrm{X}}|\vec{r}\rangle = x \cdot |\vec{r}\rangle \tag{3.1.6}$$

Für den Impulsoperator $\hat{\mathrm{P}}_x$ gilt entsprechend (in der Impulsdarstellung):

$$\hat{\mathrm{P}}_x|\vec{p}\rangle = p_x \cdot |\vec{p}\rangle \quad \textit{und} \quad \langle\vec{p}|\hat{P}_x|\psi\rangle = p_x \cdot \langle\vec{p}|\psi\rangle \tag{3.1.7}$$

Um z.B. nach dem Korrespondenzprinzip ein System zu modellieren, dass über die Hamiltonfunktion H definiert ist, ist es nötig sowohl Impuls-, als auch Ortsoperator in ein- und demselben Raum (z.B. der Ortsraum) zu kennen. Darum berechnet man die Ortsdarstellung des Impulsoperators (nutze Vollständigkeitsrelation):

$$\langle\vec{x}|\hat{P}_x|\psi\rangle = \int d^3p\,\langle\vec{x}|\vec{p}\rangle\langle\vec{p}|\hat{P}_x|\psi\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2}\int d^3p\,p_x\overline{\psi}(\vec{p}) \cdot e^{i\vec{p}\vec{x}/\hbar}$$

Dieser Ausdruck ist aber gerade proportional zur Fourier-transformierten der ersten partiellen Ableitung und man erhält folglich:

$$\boxed{\langle \vec{x}|\hat{P}_x|\psi\rangle = -i\hbar\vec{\nabla}\langle \vec{x}|\psi\rangle = -i\hbar\vec{\nabla}\psi(\vec{x})} \tag{3.1.8}$$

Diesen Zusammenhang sieht man einfach über die Definition der Fourier-Trafo ein:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int F(k)e^{-ikx}\,dx$$

Nun leitet man beide Seiten nach dem ort x ab und vertauscht Integration und Differentiation:

$$\frac{\partial}{\partial x}f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int \frac{\partial}{\partial x}\left(F(k)e^{-ikx}\right)\,dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int (-ik)\cdot F(k)e^{-ikx}\,dx$$

Daraus liest man im Vergleich zur vorherigen Gleichung das Fourierpaar ab:

$$\frac{\partial f(x)}{\partial x} \circ\!\!-\!\!\bullet\ (-ik)\cdot F(k)$$

Die so erhaltenen Vektor-Operatoren zeigen folgende Eigenschaften:

1. $\hat{\vec{\mathrm{R}}}$ und $\hat{\vec{\mathrm{P}}}$ sind Beide hermite'sche Operatoren.
2. Es gelten die folgenden **„kanonischen Vertauschungsrelationen"**:

$$\boxed{[\hat{R_m},\hat{R_n}] = 0, \quad [\hat{P_m},\hat{P_n}] = 0, \quad [\hat{R_m},\hat{P_n}] = i\hbar\delta_{mn}} \tag{3.1.9}$$

3.2 Konjugierte Operatoren

Die eben beschriebenen Orts- und Impulsoperatoren kann man auch noch etwas verallgemeinern. In der klassischen Mechanik bezeichnet man mit q_i eine Observable in einem orthogonalen Koordinatensystem/Bezugssystem. Dann ist der mechanische Impuls p_i gleich dem kanonischen Impuls $p_i = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial q_i}$. Für beide gelten in der klassischen Mechanik die folgenden Relationen in Bezug auf die Poisson-Klammern $\{,\}$:

$$\{q_i,q_j\} = \{p_i,p_j\} = 0, \quad \{q_i,p_j\} = \delta_{ij}.$$

Wie man gesehen hat gelten ähnliche Beziehung bezüglich der Kommutatoren in der Quantenmechanik für die Orts- und Impulsoperatoren (siehe (3.1.9)). Nun tauchen in der QM des Öfteren kommutierende Operatoren $\hat{\mathrm{Q}},\hat{\mathrm{P}}$ auf, für die die folgenden Relationen (3.2.1) erfüllt sind:

Definition 3.2 (Konjugierte Operatoren) *Man nennt zwei Operatoren $\hat{\vec{\mathrm{P}}},\hat{\vec{\mathrm{Q}}}$ konjugiert, wenn die folgenden kanonischen Vertauschungsrelationen gelten:*

$$[\hat{Q_m},\hat{Q_n}] = [\hat{P_m},\hat{P_n}] = 0, \quad [\hat{Q_m},\hat{P_n}] = i\hbar\delta_{mn} \tag{3.2.1}$$

Für solche Operatoren gelten nun ähnliche Gesetze, wie in den letzten Beiden Abschnitten dargestellt:

- Die Eigenwerte und Eigenvektoren von $\hat{\mathrm{Q}}$ und $\hat{\mathrm{P}}$ seinen:

$$\hat{\mathrm{Q}}|q\rangle = q\cdot|q\rangle, \quad \hat{\mathrm{P}}|p\rangle = p\cdot|p\rangle$$

- Man kann nun auf einfache Weise einen unitären **„Translationsoperator"** definieren, durch:

$$\hat{\mathrm{S}}(\lambda) = e^{-i\lambda\hat{\mathrm{P}}/\hbar}, \quad \hat{\mathrm{S}}^\dagger(\lambda) = \hat{\mathrm{S}}^{-1}(\lambda) = \hat{\mathrm{S}}(-\lambda) \tag{3.2.2}$$

  Dieser hat folgende Wirkung :

$$\hat{\mathrm{S}}(\lambda)|q\rangle = |q+\lambda\rangle \tag{3.2.3}$$

  In der $\{|q\rangle\}$-Darstellung gilt außerdem:

$$\langle q|\hat{\mathrm{S}}(\lambda)|\psi\rangle = \langle q-\lambda|\psi\rangle = \psi(q-\lambda). \tag{3.2.4}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

- Die Wirkung von $\hat{\mathrm{P}}$ in der $\{|q\rangle\}$-Darstellung ist durch den folgenden einfachen Ableitungsoperator gegeben:

$$\hat{\mathrm{P}} \hat{=} -i\hbar \frac{d}{dq} \tag{3.2.5}$$

Umgekehrt wirkt $\hat{\mathrm{Q}}$ in der $\{|p\rangle\}$-Darstellung:

$$\hat{\mathrm{Q}} \hat{=} i\hbar \frac{d}{dp} \tag{3.2.6}$$

- Für ein Paar von Operatoren $\hat{\mathrm{Q}}, \hat{\mathrm{P}}$ im obigen Sinne gilt:

$$\boxed{[\hat{\mathrm{Q}}, \hat{\mathrm{P}}^n] = i\hbar n \hat{\mathrm{P}}^{n-1}} \tag{3.2.7}$$

Dies kann man leicht einsehen, indem man ein Induktionsargument anwendet:

$$\begin{aligned} [\hat{\mathrm{Q}}, \hat{\mathrm{P}}^2] &= [\hat{Q}, \hat{P}]\hat{\mathrm{P}} + \hat{\mathrm{P}}[\hat{Q}, \hat{P}] = 2i\hbar\hat{\mathrm{P}} \\ [\hat{\mathrm{Q}}, \hat{\mathrm{P}}^{n+1}] &= [\hat{\mathrm{Q}}, \hat{\mathrm{P}}\hat{\mathrm{P}}^n] = [\hat{Q}, \hat{P}]\hat{\mathrm{P}}^n + \hat{\mathrm{P}}[\hat{Q}, \hat{P}^n] = i\hbar\hat{\mathrm{P}}^n + i\hbar n\hat{\mathrm{P}}\hat{\mathrm{P}}^{n-1} = i\hbar(n+1)\hat{\mathrm{P}}^n \end{aligned}$$

Für eine entwickelbare Funktion $F(x) = \sum_n f_n x^n$ gilt damit:

$$[\hat{\mathrm{Q}}, F(\hat{\mathrm{P}})] = \sum_n [\hat{\mathrm{Q}}, f_n \hat{\mathrm{P}}^n] = \sum_n i\hbar n f_n P^{n-1} \quad \Rightarrow \quad \boxed{[\hat{\mathrm{Q}}, F(\hat{\mathrm{P}})] = i\hbar F'(\hat{\mathrm{P}})} \tag{3.2.8}$$

Dabei ist $F'(x) = \sum_n n f_n x^{n-1}$ die erste Ableitung der Funktion $F(x)$ nach ihrem Argument x. Analog gilt:

$$\boxed{[\hat{\mathrm{P}}, G(\hat{\mathrm{Q}})] = i\hbar G'(\hat{\mathrm{Q}})} \tag{3.2.9}$$

3.3 Projektoren

Der Operator $\hat{\mathrm{P}}_\psi$ berechnet die Projektion eines beliebigen Kets auf ψ. Er hat die folgende Form und Eigenschaft:

$$\hat{\mathrm{P}}_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|, \quad \hat{\mathrm{P}}_\psi^2 = \hat{\mathrm{P}}_\psi.$$

Analog definiert man einen *Projektor auf einen Unterraum*:

$$\hat{\mathrm{P}}_q = \sum_{i=1}^{q} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|, \quad \hat{\mathrm{P}}_q^2 = \hat{\mathrm{P}}_q.$$

Definition 3.3 (Projektoren) *Man nennt jeden Operator $\hat{\mathrm{P}}$ Projektor, der die Beziehung $\hat{\mathrm{P}}^2 = \hat{\mathrm{P}}$ erfüllt.*

3.4 Translationsoperator

3.4.1 Definition und Eigenschaften

Seien $\hat{\mathrm{P}}, \hat{\mathrm{Q}}$ zwei Operatoren, für die gilt:

$$\left[\hat{\mathrm{P}}, \hat{\mathrm{Q}}\right] = i\hbar \tag{3.4.1}$$

Die Familien $\{|q\rangle\}$ und $\{|p\rangle\}$ sind Eigenbasen der Operatoren $\hat{\mathrm{Q}}, \hat{\mathrm{P}}$. Der Translationsoperator ist dann definiert als:

$$\hat{\mathrm{S}}(\lambda) = e^{-i\lambda\hat{\mathrm{P}}/\hbar} \tag{3.4.2}$$

Es gilt:

$$\hat{\mathrm{S}}^\dagger(\lambda) = \hat{\mathrm{S}}^{-1}(\lambda) = \hat{\mathrm{S}}(-\lambda) \tag{3.4.3}$$

$$[\hat{\mathrm{Q}}, \hat{\mathrm{S}}(\lambda)] = \lambda \cdot \hat{\mathrm{S}}(\lambda) \tag{3.4.4}$$

$$\hat{\mathrm{Q}}\hat{\mathrm{S}}(\lambda) = \hat{\mathrm{S}}(\lambda) \cdot \left(\hat{\mathrm{Q}} + \lambda\right) \tag{3.4.5}$$

$$\hat{\mathrm{S}}(\lambda)\hat{\mathrm{S}}(\mu) = \hat{\mathrm{S}}(\lambda + \mu) \tag{3.4.6}$$

Betrachtet man (3.4.1) in der $\{|q\rangle\}$-Darstellung, so gilt ($\psi(q) = \langle q|\psi\rangle$):

$$\hat{\mathrm{S}}(\lambda)\psi(q) = \langle q|\hat{\mathrm{S}}(\lambda)|\psi\rangle = \langle q - \lambda|\psi\rangle = \psi(q - \lambda) \tag{3.4.7}$$

Der Operator $\hat{\mathrm{S}}(\lambda)$ bewirkt also eine Translation um λ in q-Richtung.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

3.4.2 Motivation des Translationsoperators

Es gibt eine sehr anschauliche (und tief führende) Herleitung des Translationsoperators. Angenommen man möchte eine Funktion $\psi(x_0)$ um eine kleine Strecke λ verschieben, also $\psi(x_0+\lambda)$ berechnen, so kann man für $\lambda \ll 1$ die Taylor-Reihe nach dem linearen Glied abbrechen:

$$\psi(x_0+\lambda) = \psi(x_0) + \lambda\cdot\psi'(x_0) = \left(1+\lambda\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x_0)$$

Andererseits kann man einen solchen Ausdruck erhalten, wenn man mit $\hat{\mathrm{P}} = -i\hbar\vec{\nabla}$ schreibt:

$$\psi(x_0-\lambda) = \left(1-\lambda\vec{\nabla}\right)\psi(x_0) = \left(1-\frac{i}{\hbar}\lambda\vec{P}\right)\psi(x_0)$$

Der Impulsoperator $\vec{P}$ kann also als Erzeugender von infinitesimalen Verschiebungen angesehen werden. Im nächsten Schritt setzt man n kleine Verschiebugen zusammen, um um eine Strecke $x \gg \lambda$ zu verschieben:

$$\psi(x_0+s) = \left(1+\frac{x}{n}\frac{\partial}{\partial x}\right)^n\psi(x_0) \quad \text{und damit:} \quad \psi(x_0-x) = \left(1-\frac{i}{\hbar}\frac{x}{n}\vec{P}\right)^n\psi(x_0)$$

Nun kann man aber den Grenzwert $\lim\limits_{n\to\infty}\left(1+\frac{x}{n}\right)^n = e^x$ nutzen und für große n schreiben:

$$\psi(x_0-x) = \left(1-\frac{i}{\hbar}\frac{x}{n}\vec{P}\right)^n\psi(x_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}x\vec{P}}\psi(x_0)$$

Damit definiert man also den Translationsoperator

$$\hat{\mathrm{S}}(\lambda) = e^{\frac{i}{\hbar}\lambda\vec{P}}$$

3.5 Paritätsoperator

- **Paritätstransformation:** Die Paritätstransfomration ist definiert als:

  $$\vec{r} \to -\vec{r}$$

  In Kugelkoordinaten gilt damit:
  $$(r,\theta,\phi) \to (r,\pi-\theta,\pi+\phi)$$

- **Definition:** Der Paritätsoperator $\hat{\Pi}$ ist über seine Wirkung auf den Ket in Ortsdarstellung $|\vec{r}\rangle$ definiert:

  $$\hat{\Pi}|\vec{r}\rangle = |-\vec{r}\rangle.$$

  In der Ortsbasis $\{|\vec{r}\rangle\}$ sind die Matrixelemente von $\hat{\Pi}$:

  $$\langle\vec{r}|\hat{\Pi}|\vec{r}'\rangle = \langle\vec{r}|\vec{r}'\rangle = \delta(\vec{r}+\vec{r}')$$

- **einfache Eigenschaften:**
  1. $\hat{\Pi}^2 = \mathbb{1}$
  2. $\hat{\Pi} = \hat{\Pi}^{-1} = \hat{\Pi}^\dagger$ (Hermite'scher und unitärer Operator)
  3. Eigenraum zu EW $+1$: geraden Funktionen ($\psi(-x)=\psi(x)$)
     Eigenraum zu EW -1: ungeraden Funktionen ($\psi(-x)=-\psi(x)$)

- **Vetauschungsrelationen:**
  1. $\hat{\Pi}\hat{\mathrm{X}} + \hat{\mathrm{X}}\hat{\Pi} = 0$
  2. $\hat{\Pi}\hat{\mathrm{P}}_{\mathrm{x}} + \hat{\mathrm{P}}_{\mathrm{x}}\hat{\Pi} = 0$
     Dies kann man zeigen, indem man $\hat{\Pi}\hat{\mathrm{P}}_{\mathrm{x}}|\vec{p}\rangle = p_x|-\vec{p}\rangle$ und $\hat{\mathrm{P}}_{\mathrm{x}}\hat{\Pi}|\vec{p}\rangle = -p_x|-\vec{p}\rangle$ berechnet. Dazu

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

benötigt man:

$$\begin{aligned}
\hat{\Pi}|\vec{p}\rangle &= (2\pi\hbar)^{-3/2}\int_{-\infty}^{\infty} d^3r e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}\hat{\Pi}|\vec{r}\rangle = \\
&= (2\pi\hbar)^{-3/2}\int_{-\infty}^{\infty} d^3r e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}|-\vec{r}\rangle = \\
&= -(2\pi\hbar)^{-3/2}\int_{\infty}^{-\infty} d^3r' e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}'/\hbar}|\vec{r}\rangle \\
&\boxed{\vec{r}' = -\vec{r}, d^3r' = -d^3r} \\
&= |-\vec{p}\rangle.
\end{aligned}$$

3.6 Der Dichteoperator

Dieser Abschnitt soll gemischte quantenmechanische Zustände beschreiben und den Dichteoperator mit seinen Eigenschaften einführen. Danach wird die von-Neumann-Gleichung behandelt, die die zeitliche Propagation des Dichteoperators beschreibt. Die Darstellung in diesem Abschnitt bezieht sich auf [Cohen-Tannoudji u.a. 1999a] ab Seite 277.

3.6.1 Vollständige und Unvollständige Information in der Quantenmechanik

In der „normalen“ Quantenmechanik betrachtet man Zustände, die vollständig definiert sind. Ein quantenmachnischer Zustand ist genau dann *vollständig* bekannt, wenn man einen vollständigen Satz kommutierender Operatoren gemessen hat. Ihre Eigenwerte geben dann eindeutig den Zustand an, in dem sich das System befindet. So kann man etwa den Polarisationszustand ($|+\rangle$ oder $|-\rangle$) eines Lichtstrahles mit einen Polarisator exakt bestimmen. Der Polarisationszustand des Strahles ergibt sich dann als Linearkombination der Basiszustände:

$$|\psi\rangle = c_1|+\rangle + c_2|-\rangle, \quad c_1, c_2 \in \mathbb{C}$$

In der statistischen Physik betrachtet man Systeme, über die nur *unvollständige Information* bekannt ist. So etwa ein Lichtstrahl, der aus einer natürlichen Lichtquelle stammt. In einem solchen hat jedes Photon eine definierte Polarisation, dem gesamten Strahl kann aber keine solche Polarisation zugeschrieben werden. Die folgende Abb. 3.1 zeigt den Unterschied.

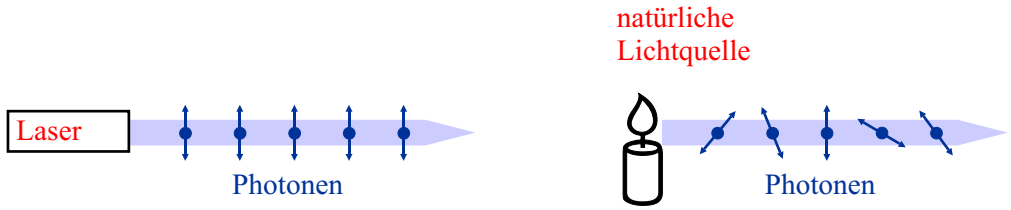


Abb. 3.1: Polarisation von Laserlicht und Licht einer natürlichen Quelle (Kerze, Lampe etz.)

Im Falle der unvollständigen Information kann man nur noch angeben, welcher Anteil der Photonen p_1 im Polarisationszustand $|\psi_1\rangle$, welcher Anteil p_2 in $|\psi_2\rangle$ usw. ist. Dabei ist jeder $|\psi_i\rangle$ wieder ein reiner Zustand nach obigem Beispiel. Für die Wahrscheinlichkeiten p_1 gilt natürlich die Normierungsbedingung

$$\sum_i p_i = 1.$$

Diese Wahrscheinlichkeiten dürfen auch nicht mit den intrinsischen Wahrscheinlichkeiten beim Messprozess in der Quantenmechanik verwechselt werden. In der Darstellung $|\psi\rangle = c_1|b_1\rangle + c_2|b_2\rangle + ...$ sagt man oft, das System hat eine Wahrscheinlichkeit $|c_i|^2$, sich im Zustand $|b_i\rangle$ zu befinden. Dies betrifft aber nicht die Unsicherheit im Anfangszustand $|\psi\rangle$, der ja eindeutig definiert ist, sondern eine Unsicherheit des Messprozesses beim Messen des Zustandes $|b_i\rangle$. Dieser Messprozess liefert mit der Wahrscheinlichkeit $|c_i|^2$ den Eigenwert b_i, wenn der Zustand vorher $|\psi\rangle$ war. Man kann einen gemischten Zustand ausdrücklich nicht als Linearkombination von reinen (Basis-)Zuständen schreiben. Diese bisherigen Erkenntnisse kann man so zusammenfassen:

Definition 3.4 (reine und gemischte Zustände)

- *Ein **reiner Zustand** wird durch die Messung eines vollständigen Satzes kommutierender Operatoren bestimmt. Er kann als Linearkombination der Basiszustände dieser Operatoren dargestellt werden:*

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |b_i\rangle, \quad c_i \in \mathbb{C}.$$

- *Ein **gemischter Zustand** stellt ein statistisches Gemisch von reinen Zuständen dar. Das System befindet sich mit der Wahrscheinlichkeit p_i im reinen Zustand $|\psi_i\rangle$. Für die Wahrscheinlichkeiten p_i gilt:*

$$p_i \in [0,1], \quad \sum_i p_i = 1$$

Ein solcher Zustand kann nicht mehr als Linearkombination von reinen Zuständen dargestellt werden.

3.6.2 Reiner Fall

Im reinen Fall wird ein Zustand durch eine Linearkombination

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |b_i\rangle \tag{3.6.1}$$

beschrieben. Die Basisvektoren $|b_i\rangle$ seien hier normiert ($\langle b_i|b_i\rangle = 1$). Für die Konstanten c_i gilt die Normierungsbedingung

$$\sum_i |c_i|^2 = 1. \tag{3.6.2}$$

Für den Erwartungswert $\langle A\rangle$ einer Observablen $\hat{\mathrm{A}}$ erhält man dann:

$$\langle A\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \sum_{i,j} c_i^* \cdot c_j \cdot \langle b_i|\hat{A}|b_j\rangle = \sum_{i,j} c_i^* \cdot c_j \cdot A_{ij}, \tag{3.6.3}$$

wobei $A_{ij} = \langle b_i|\hat{A}|b_j\rangle$ die Matrixelemente des Operators $\hat{\mathrm{A}}$ in der $\{|b_i\rangle\}$-Basis sind. Die Struktur dieses Mittelwertes legt die Einführung eines *Dichteoperators*

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| \tag{3.6.4}$$

nahe. Dieser ist äquivalent zum Projektor auf den Zustandsvektor $|\psi\rangle$. Für seine Matrixelemente gilt:

$$\langle b_i|\hat{\rho}|b_j\rangle = \langle b_i|\psi\rangle\langle\psi|b_j\rangle = c_i \cdot c_j^* \tag{3.6.5}$$

Nun kann man mit Hilfe dieses Operators den Erwartungswert $\langle\hat{A}\rangle$ einer Observablen $\hat{\mathrm{A}}$ berechnen:

$$\langle\hat{A}\rangle \underset{(3.6.3)}{=} \sum_{i,j} c_i \cdot c_j^* \cdot \langle b_i|\hat{A}|b_j\rangle \underset{(3.6.5)}{=} \sum_{i,j} \langle b_j|\hat{\rho}|b_i\rangle\langle b_i|\hat{A}|b_j\rangle = \sum_j \langle b_j|\hat{\rho}\hat{\mathrm{A}}|b_j\rangle = \mathrm{Spur}\{\hat{\rho}\hat{\mathrm{A}}\} \tag{3.6.6}$$

Somit genügt die Angabe von $\hat{\rho}$ um den quantenmechanischen Zustand vollständig zu beschreiben. Der statistische Operator kann auch zeitabhängig sein ($\hat{\rho}_t$). Seine zeitliche Entwicklung kann man dann aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung des Systems ableiten. Die letztere, sowie ihre Adjungierte lauten:

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi_t\rangle = \hat{\mathrm{H}}_t|\psi_t\rangle, \qquad -i\hbar\frac{d}{dt}\langle\psi_t| = \langle\psi_t|\hat{\mathrm{H}}_t. \tag{3.6.7}$$

Man erhält dann für die zeitliche Ableitung des Dichteoperators:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\hat{\rho}_t &= \left(\frac{d}{dt}|\psi_t\rangle\right)\langle\psi_t| + |\psi_t\rangle\left(\frac{d}{dt}\langle\psi_t|\right) = \\ &\underset{(3.6.7)}{=} \frac{1}{i\hbar}\hat{\mathrm{H}}_t|\psi_t\rangle\langle\psi_t| + \frac{1}{-i\hbar}|\psi_t\rangle\langle\psi_t|\hat{\mathrm{H}}_t = \frac{1}{i\hbar}[\hat{\mathrm{H}}_t, \hat{\rho}_t]\end{aligned} \tag{3.6.8}$$

Abschließend erhält man noch zwei Eigenschaften des Dichteoperators: Zum einen eine Normierungsbedingung:

$$\mathrm{Spur}\{\hat{\rho}\} = \sum_i \langle b_i|\hat{\rho}|b_i\rangle = \sum_i c_i \cdot c_i^* = \sum_i |c_i|^2 = 1. \tag{3.6.9}$$

Die andere Eigenschaft betrifft die Wahrscheinlichkeit $\mathbb{P}(a_i)$ bei der Messung am durch $\hat{\rho}$ beschriebenen Zustand den Eigenwert a_i zum Eigenvektor $|a_i\rangle$ zu erhalten. Diese ist ja gerade $|\langle a_i|\psi\rangle|^2$. Damit erhält man:

$$\mathbb{P}(a_i) = |\langle a_i|\psi\rangle|^2 = \langle a_i|\psi\rangle^* \cdot \langle a_i|\psi\rangle = \langle\psi|a_i\rangle\langle a_i|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{P}_i|\psi\rangle = \mathrm{Spur}\{\hat{\mathrm{P}}_\mathrm{i}\hat{\rho}\}. \tag{3.6.10}$$

Dabei ist $\hat{\mathrm{P}}_i = |a_i\rangle\langle a_i|$ der Projektor auf den Zustand $|a_i\rangle$. Den letzten Schritt von (3.6.10) kann man einsehen, wenn man die Zerlegung von $|\psi\rangle$ nach (3.6.1) in seine Basiszustände beachtet.

3.6.3 Gemischter Fall

Nun wird wieder der Fall betrachtet, dass ein Zustandsgemisch auftritt, in dem der Zustand $|\psi_i\rangle$ mit der Wahrscheinlichkeit p_i auftritt. Für das Gemisch gelten die Bedingungen aus Definition 3.4, insbesondere die Normierung der p_i. Die einzelnen Zustände $|\psi_i\rangle$ seien auch durch die Dichteoperatoren $\hat{\rho}_i$ beschrieben. Um nun den Erwartungswert einer beliebigen Observable $\left\langle \hat{\mathrm{A}} \right\rangle$ zu berechnen muss man (3.6.6) etwas erweitern:

$$\langle\hat{A}\rangle = \sum_j p_j \cdot \mathrm{Spur}\{\hat{\rho}_j\hat{\mathrm{A}}\} \tag{3.6.11}$$

Es wird also das gewichtete Mittel über alle möglichen Erwartungswerte der reinen Zustände gebildet. Dies legt folgende Definition des Dichteoperators für den gemischten Zustand nahe:

$$\hat{\rho} = \sum_j p_j\hat{\rho}_j = \sum_j |\psi_j\rangle p_j \langle\psi_j|. \tag{3.6.12}$$

Da die Spurbildung eine lineare Operation ist, kann man aus den vorherigen Erkenntnissen folgende Eigenschaften des Dichteoperator des statistischen Gemisches ableiten:

$$\begin{aligned} \mathrm{Spur}\{\hat{\rho}\} &= 1 \\ \langle\hat{A}\rangle &= \mathrm{Spur}\{\hat{\rho}\hat{\mathrm{A}}\} \\ i\hbar\frac{d}{dt}\hat{\rho}_\mathrm{t} &= [\hat{H}_t, \hat{\rho}_t] \end{aligned}$$

Die letzte Gleichung heißt *von-Neumann-Gleichung*. Außerdem ist $\hat{\rho}$ im reinen und im gemischten Fall ein hermite'scher Operator, also

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

und positiv semi-definit:

$$\langle a|\hat{\rho}|a\rangle \geq 0.$$

3.6.4 Bedeutung der Matrixelemente des Dichteoperators

Die **Diagonalelemente** des Dichteoperators ρ sind in der Basis $\{|a_n\rangle\}$:

$$\rho_{nn} = \sum_i p_i[\hat{\rho}_i]_{nn} = \sum_i p_i \left|c_n^{(i)}\right|^2.$$

Damit geben sie die Wahrscheinlichkeit an, mit der sich bei einer Messung am System der Zustand $|a_n\rangle$ ergibt, also der Eigenwert a_n gemessen wird. Man nennt die Diagonalelemente deswegen auch *Besetzung des Zustandes* $|a_n\rangle$. Die Wahrscheinlichkeit a_i zu messen für einen reinen Zustand $|\psi^{(k)}\rangle = \sum c_i^{(k)}|a_i^{(k)}\rangle$ ist gerade $\left|c_i^{(k)}\right|^2$, sodass obiger Ausdruck gerade den Mittelwert über alle Zustände i enthält, die im statistischen Gemisch enthalten sind.

Für die **Off-Diagonal-Elemente** erhält man:

$$\rho_{np} = \sum_i p_i[\hat{\rho}_i]_{np} = \sum_i p_i c_n^{(i)} c_p^{(i)*}.$$

Ist ein solches $\rho_{np} = 0$, so bedeutet dies dass die Interferenzeffekte zwischen den Zuständen $|a_n\rangle$ und $|a_p\rangle$ im Mittel verschwinden. Ist $\rho_{np} > 0$, so besteht eine gewisse kohärenz zwischen den Zuständen $|a_n\rangle$ und $|a_p\rangle$. Man nennt diese Elemente deswegen auch *Kohärenzen*.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

3.6.5 Messung und Information

Wie bereits erwähnt kann man den Mittelwert eines Operator $\hat{\mathrm{A}}$ bei der Messung an einem durch den Dichteoperator $\hat{\rho}$ beschriebenen System so formulieren:

$$\langle \hat{A} \rangle = \mathrm{Spur}(\hat{\rho}\hat{\mathrm{A}}).$$

Möchte man nun wissen, mit welcher Wahrscheinlichkeit man einen bestimmten Zustand in einem statistischen Gemisch misst, verwendet man als Operator den Projektionsoperator auf diesen Zustands:

$$\hat{\mathrm{P}}_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|.$$

Man schreibt also:

$$\mathbb{P}\left(() \, \psi\right) = \mathrm{Spur}(\hat{\rho}\hat{\mathrm{P}}_\psi) = \mathrm{Spur}(\hat{\rho}|\psi\rangle\langle\psi|)$$

Ein Maß für die Information, die in einem Dichteoperator steckt ist die Shannon-Entropie. Sie ist definiert als:

$$\boxed{S = -k_B \cdot \mathrm{Spur}\{\hat{\rho} \cdot \ln \hat{\rho}\} = -k_B \cdot \left\langle \ln \hat{\rho} \right\rangle} \tag{3.6.13}$$

In der statistischen Physik ist die Entropie ein Maß für die Größe des zugängliche Phasenraumes und damit für die Bestimmtheit des Systems. Die Größe $\Gamma(E)$ (Phasenraumvolumen) beschreibe die Anzahl der Zustände des Systems mit Energie E. Man kann zeigen, dass die Entropie eines Systems, das durch eine vorgegebene Energie bestimmt ist (mikrokanonisches Ensemble) gegeben wird durch:

$$\boxed{S = -k_B \cdot \ln \Gamma(E).} \tag{3.6.14}$$

Befindet sich also ein System in nur exakt einem Zustand (reiner Zustand), so erhält man $S = 0$. Das System ist also vollständig bestimmt, was zu einer niedrigen Entropie führt. Je unbestimmter das System ist, desto größer wird die Entropie. Eine kleine Entropie entspricht also maximaler Information über das System.

3.6.6 Zusammenfassung

Die Erkenntnisse des letzten Abschnittes kann man so zusammenfassen:

Definition 3.5 (Dichteoperator) *Ein gemischter Zustand lässt sich nicht mehr als Linearkombination von Basisvektoren des Hilbertraumes darstellen. Man kann aber einen Dichteoperator $\hat{\rho}$ dafür finden. Treten die Zustände $|\psi_i\rangle$ mit der Wahrscheinlichkeit p_i im Gemisch auf, so gilt:*

$$\hat{\rho} = \sum_j |\psi_j\rangle p_j \langle\psi_j|, \qquad \sum_i p_i = 1.$$

Dieser Dichteoperator hat folgende Eigenschaften:

1. ***hermite'sch:***
$$\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$$
2. ***positiv-semidefinit:***
$$\langle a|\hat{\rho}|a\rangle \geq 0$$
3. ***Normierung:***
$$\mathrm{Spur}\{\rho\} = 1$$
4. ***Erwartungswert einer Observablen:***
$$\langle \hat{A} \rangle = \mathrm{Spur}\{\hat{\rho}\hat{\mathrm{A}}\}$$
5. ***Wahrscheinlichkeit des Zustandes $|\psi\rangle$:***
$$\mathbb{P}\left(() \, \psi\right) = \mathrm{Spur}(\hat{\rho}\hat{\mathrm{P}}_\psi) = \mathrm{Spur}(\hat{\rho}|\psi\rangle\langle\psi|)$$
6. ***Zeit-Entwicklung/von-Neumann-Gleichung:***
$$i\hbar\frac{d}{dt}\hat{\rho}_\mathrm{t} = [\hat{H}_t, \hat{\rho}_t]$$

Für einen reinen Zustand ist der Dichteoperator einfach der Projektor auf den Zustand, es gilt also:

$$\hat{\rho} = |\psi_j\rangle\langle\psi_j|, \quad \hat{\rho}^2 = \hat{\rho}, \quad \mathrm{Spur}\{\hat{\rho}^2\} = 1$$

4 Wichtige Sätze der Quantenmechanik

4.1 Schrödingergleichung

4.1.1 Definition

Satz 4.1 (Zeitunabhängige Schrödingergleichung) *Sei* $\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{E}}_{kin} + \hat{\mathrm{E}}_{pot}$ *der Hamilton-Operator eines*

$$\hat{\mathrm{H}}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\hat{\mathrm{P}}^2}{2m} + E_{pot}\right)|\psi\rangle = \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + E_{pot}\right)|\psi\rangle = E \cdot |\psi\rangle \tag{4.1.1}$$

Für dynamische Vorgänge gilt:

Satz 4.2 (Zeitunabhängige Schrödingergleichung) *Die Zeitentwicklung eines durch den hamilton-Operator* $\hat{\mathrm{H}}$ *beschrieben Systems wird durch die* ***zeitabhängige Schrödingergleichung*** *beschrieben:*

$$i\hbar \cdot \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{\mathrm{H}}(t)|\psi(t)\rangle \tag{4.1.2}$$

Ist der Anfangszustand $|\psi(t_0)\rangle$ ein Eigenvektor von $\hat{\mathrm{H}}$, dann erhält man die Zeitentwicklung des Zustandes:

$$\boxed{|\psi(t)\rangle = e^{-i\frac{\hat{\mathrm{H}}}{\hbar}(t-t_0)}|\psi(t_0)\rangle} \tag{4.1.3}$$

Der Operator $\hat{\mathrm{U}}(t,t_0) = e^{-i\frac{\hat{\mathrm{H}}}{\hbar}(t-t_0)}$ heißt **Propagator oder Zeitentwicklungsoperator**. Besitzt der Zustand $|\psi(t_0)\rangle$ eine Darstellung in Energie-Eigenvektoren $\{|E_n\rangle\}$ zum Hamilton-Operator $\hat{\mathrm{H}}$ (Eigenwerte E_n), so wird aus dem Propagator bzw. aus der Zeitentwicklungsgleichung:

$$U(t,t_0) = \sum_n e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}|E_n\rangle\langle E_n| \tag{4.1.4a}$$

$$\text{und} \qquad |\psi(t)\rangle = \sum_n e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}c_n|E_n\rangle, \quad c_n = \langle E_n|\psi(t_0)\rangle. \tag{4.1.4b}$$

Wendet man den Zeitentwicklungsoperator auf Energie-Eigenzustände $|E_i\rangle$ des Systems (also Eigenzustände von $\hat{\mathrm{H}}$) an, so wird der Zustand nur mit einer zeitabhängigen Phase $\exp(-iE_it/\hbar)$ versehen. Die Wahrscheinlichkeit das System in einem Zustand $|\psi\rangle$ zu finden, der keinen Anteil von $|E_i\rangle$ hat, ist 0.

4.1.2 Superposition und Interferenzeffekte

Aus der Linearität der Schrödingergleichung folgt der folgende wichtige Satz:

Satz 4.3 (Superpositionsprinzip) *Da es sich bei der Schrödingergleichung um eine lineare Differentialgleichung handelt, gilt für zwei Lösungen* $|\psi\rangle_1 \neq |\psi\rangle_2$ *von (4.1.1), dass auch die folgenden Zustände eine Lösung darstellen:*

$$|\psi\rangle = \lambda_1|\psi\rangle_1 + \lambda_2|\psi\rangle_2. \tag{4.1.5a}$$

Dabei sind $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$ *beliebige Konstanten. Dies gilt natürlich auch für die zeitabhängige Schrödingergleichung. Dort sind für die Lösungen* $|\psi_{1/2}(t)\rangle$ *auch die folgenden Kets Lösungen:*

$$|\psi(t)\rangle = \lambda_1|\psi_1(t)\rangle + \lambda_2|\psi_2(t)\rangle. \tag{4.1.5b}$$

Angenommen ein System ist im Zustand $|\psi\rangle = \lambda_1|\psi\rangle_1 + \lambda_2|\psi\rangle_2$ präpariert. Zusätzlich hat man die Basis $\{|a_n\rangle\}$ von Eigenvektoren des Operator $\hat{\mathrm{A}}$ zu den Eigenwerte a_n. Nun wird eine Messung am System durchgeführt. Die Wahrscheinlichkeit den Messwert a_n zu erhalten ist dann:

$$\mathbb{P}(a_n) = |\langle a_n|\psi\rangle|^2 = |\lambda_1\langle a_n|\psi_1\rangle + \lambda_2\langle a_n|\psi_2\rangle|^2 = |\lambda_1|^2|\langle a_n|\psi_1\rangle|^2 + |\lambda_2|^2|\langle a_n|\psi_2\rangle|^2 + \underbrace{2\cdot \mathrm{Re}\,\{\lambda_1\lambda_2^*\langle a_n|\psi_1\rangle\langle a_n|\psi_2\rangle^*\}}_{\text{Interferenzterme}} \tag{4.1.6}$$

Dabei wurde die praktische Beziehung (2.1.11) verwendet. Der als Interferenzterm markierte Term in (4.1.6) sorgt dafür, dass in der Quantenmechanik Interferenzeffekte (wie in der Optik) auftreten. So kann man etwa Interferenzmuster zwischen zwei BECs mit definierte Phase beobachten. Definiert man eine Phase φ durch $\lambda_1 = e^{i\varphi}\lambda_2$ zwischen den Linearfaktoren in $|\psi\rangle$, so sieht man dass diese in (4.1.6) eine wesentliche Rolle spielt, da $\lambda_i \cdot \lambda_2^* = \lambda_2^2 e^{i\varphi}$ ergibt. Nach der Bildung des Realteils bleibt diese Phase also als Faktor $\cos\varphi$ erhalten, ist also messbar.

In 7 finden sich einige Beispiele zu den hier aufgeführten Tatsachen.

4.1.3 Wahrscheinlichkeitsstrom in der Quantenmechanik

Nach Axiom 1.4 kann man die Wellenfunktion $\psi(\vec{x},t) = \langle\vec{x}|\psi_t\rangle$ Als Wahrscheinlicheitsamplitude für das Antreffen des Teilchens am Ort $\vec{x}$ interpretieren. Deswegen definiert man die **Wahrscheinlichkeitsdichte**:

$$\boxed{\rho(\vec{x},t) = |\psi(\vec{x},t)|^2 = |\langle\vec{x}|\psi_t\rangle|^2} \tag{4.1.7}$$

Die Wahrscheinlichkeit das Teilchen im Volumenelement d^3x um $\vec{x}$ anzutreffen ist dann:

$$d\mathbb{P}(\vec{x},t) = \rho(\vec{x},t)\,\mathrm{d}^3x. \tag{4.1.8}$$

Die Gesamtwahrscheinlichkeit ist dabei auf 1 normiert, d.h. das Teilchen ist sicher irgendwo ($\int d\mathbb{P}(\vec{x},t) = \int \rho(\vec{x},t)\,\mathrm{d}^3x = 1$). Dies bedeutet aber nicht, dass die Dichte $\rho(\vec{x},t)$ stationär ist. Man definiert dann weiter einen **Wahrscheinlichkeitstromdichtevektor** $\vec{J}(\vec{x},t)$:

$$\boxed{\vec{J}(\vec{x},t) = \frac{\hbar}{2mi}\left[\psi^*\cdot\vec{\nabla}\psi - \psi\cdot\vec{\nabla}\psi^*\right] = \frac{1}{m}\mathrm{Re}\left\{\psi^*\cdot\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi\right)\right\}} \tag{4.1.9a}$$

Dieses Ergebnis ist nur für ein skalares Potential gültig. Bewegt sich das Teilchen in einem Vektorpotential $\vec{A}$, so erhält man:

$$\boxed{\vec{J}(\vec{x},t) = \frac{1}{m}\mathrm{Re}\left\{\psi^*\cdot\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - q\vec{A}\right)\psi\right\}} \tag{4.1.9b}$$

Mit diesem erhält man dann eine **Kontinuitätsgleichung** für die Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{x},t) + \mathrm{div}\,\vec{J}(\vec{x},t) = 0} \tag{4.1.10}$$

Beweis: Die Form der Stromdichte lässt sich eindeutig aus der Schrödingergleichung ableiten: Man geht dazu von der folgenden Schrödingergleichung für ein allgemeines skalares Potential $V(\vec{x},t)$ in der Ortsdarstellung aus:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{x},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi(\vec{x},t) + V(\vec{x},t)\psi(\vec{x},t) \tag{4.1.11}$$

Daraus erhält man durch Multiplikation mit $\psi^*(\vec{x},t)$ von links, so erhält man:

$$i\hbar\psi^*(\vec{x},t)\cdot\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{x},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\psi^*(\vec{x},t)\cdot\vec{\nabla}^2\psi(\vec{x},t) + \psi^*(\vec{x},t)\cdot V(\vec{x},t)\psi(\vec{x},t) \tag{4.1.12}$$

Analog ergibt sich aus dem Hermite'sch konjugierten von (4.1.11) nach Multiplikation mit $-\psi(\vec{x},t)$:

$$i\hbar\psi(\vec{x},t)\cdot\frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\vec{x},t) = \frac{\hbar^2}{2m}\psi(\vec{x},t)\cdot\vec{\nabla}^2\psi^*(\vec{x},t) - \psi(\vec{x},t)\cdot V(\vec{x},t)\psi^*(\vec{x},t) \tag{4.1.13}$$

Addiert man nun (4.1.12) und (4.1.13), so ergibt sich daraus:

$$\begin{aligned} i\hbar\left(\psi^*(\vec{x},t)\cdot\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{x},t) + \psi(\vec{x},t)\cdot\frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\vec{x},t)\right) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left[\psi^*(\vec{x},t)\psi(\vec{x},t)\right] = \frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{x},t) \\ = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\psi^*\cdot\vec{\nabla}^2\psi - \psi\cdot\vec{\nabla}^2\psi^*\right] \end{aligned} \tag{4.1.14}$$

Dies ergibt aber gerade die gesuchte Kontinuitätsgleichung (4.1.10), wenn man die Größe $\vec{J}$, wie in (4.1.9a) definiert. Man kann dies einfach zeigen, indem man die Divergenz von $\vec{J}$ berechnet:

$$\begin{aligned} \mathrm{div}\,\vec{J}(\vec{x},t) &= \vec{\nabla}\cdot\vec{J} = \frac{\hbar}{2mi}\vec{\nabla}\cdot\left[\psi^*\cdot\vec{\nabla}\psi - \psi\cdot\vec{\nabla}\psi^*\right] = \\ &= \frac{\hbar}{2mi}\left[(\vec{\nabla}\psi^*)\cdot(\vec{\nabla}\psi) + \psi^*\cdot\vec{\nabla}^2\psi - (\vec{\nabla}\psi)\cdot(\vec{\nabla}\psi^*) - \psi\cdot\vec{\nabla}^2\psi^*\right] = \\ &= \frac{\hbar}{2mi}\left[\psi^*\cdot\vec{\nabla}^2\psi - \psi\cdot\vec{\nabla}^2\psi^*\right] \equiv \vec{J}(\vec{x},t) \end{aligned}$$

Beispiel: Ebene Welle: Als Beispiel betrachtet man $\psi(\vec{x},t) = A \cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)}$. Daraus folgt sofort $\rho(\vec{x},t) = |\psi|^2 = |A|^2$ Mit $\vec{v}_G = \frac{\hbar\vec{k}}{m}$ erhält man dann die Stromdichte zu:

$$\vec{J}(\vec{x},t) = \frac{\hbar}{2mi}\left[i\vec{k}A^*A\cdot e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)} + i\vec{k}A^*A\cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)}e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)}\right] = |A|^2\,\vec{v}_G = \rho(\vec{x},t)\vec{v}_G$$

4.2 Erhaltungsgrößen

Satz 4.4 (Erhaltungsgrößen) *Der Erwartungswert eines Operators $\hat{\mathrm{A}}$ ist erhalten, wenn er mit dem Hamilton-Operator $\hat{\mathrm{H}}$ vertauscht:*

$$\frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad [\hat{H},\hat{A}] = 0 \tag{4.2.1}$$

Dies folgt aus der allgemeinen Gleichung:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\hat{A}\rangle = \frac{1}{i\hbar}\left\langle[\hat{\mathrm{A}},\hat{\mathrm{H}}(t)]\right\rangle + \left\langle\frac{\partial\hat{\mathrm{A}}}{\partial t}\right\rangle \tag{4.2.2}$$

Die Ableitung der Beziehung (4.2.2) ist recht einfach. Sei $|\psi(t)\rangle$ ein normierter Zustand und $\hat{\mathrm{A}}(t)$ eine Observable. Dann gilt für die zeitliche Ableitung ihres Mittelwertes:

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle_\psi = \frac{d}{dt}\langle\psi(t)|\hat{\mathrm{A}}(t)|\psi(t)\rangle = \left[\frac{d}{dt}\langle\psi(t)|\right]\hat{\mathrm{A}}(t)|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\hat{\mathrm{A}}(t)\left[\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle\right] + \langle\psi(t)|\frac{\partial\hat{\mathrm{A}}}{\partial t}|\psi(t)\rangle$$

Setzt man hier nun die zeitabhängige Schrödingergleichung (4.1.2), bzw. ihr komplex konjugiertes ein, so erhält man weiter:

$$\frac{d}{dt}\langle\psi(t)|\hat{\mathrm{A}}(t)|\psi(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle\psi(t)|\hat{\mathrm{H}}(t)\hat{\mathrm{A}}(t)|\psi(t)\rangle - \frac{1}{i\hbar}\langle\psi(t)|\hat{\mathrm{A}}(t)\hat{\mathrm{H}}(t)|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\frac{\partial\hat{\mathrm{A}}}{\partial t}|\psi(t)\rangle$$

Daraus ergibt sich mit der Definition des Kommutators $[\hat{A},\hat{B}] = \hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}} - \hat{\mathrm{B}}\hat{\mathrm{A}}$ die gesuchte Beziehung (4.2.2). Das Ehrenfest-Theorem (siehe Abschnitt 4.4) ergibt sich sehr einfach als Folgerung aus dem obigen Satz.

4.3 Unschärferelation

Satz 4.5 (Unschärferelation) *Seien $\mathcal{A},\mathcal{B}$ zwei beliebige Observable, dann gilt:*

$$\Delta\hat{\mathrm{A}}\cdot\Delta\hat{\mathrm{B}} \geq \frac{1}{2}\cdot\left|\left\langle[\hat{A},\hat{B}]\right\rangle\right| \tag{4.3.1}$$

Eine einfache Folgerung daraus ist, dass man nur zwei kommutierende Observable gleichzeitig beliebig genau messen kann. Für konjugierte Operatoren ($[\hat{Q},\hat{P}] = i\hbar$) erkennt man sofort die einfachere Beziehung:

$$\Delta\hat{\mathrm{Q}}\cdot\Delta\hat{\mathrm{P}} \geq \frac{\hbar}{2} \tag{4.3.2}$$

Zum **Beweis** der Formel (4.3.1) geht man so vor (siehe auch [Schwabl 1998] S. 97ff und [Cohen-Tannoudji u.a. 1999a] S. 69ff): Gegeben seien zwei hermite'sche Operatoren $\hat{\mathrm{A}},\hat{\mathrm{B}}$ ($\hat{\mathrm{A}}^\dagger = \hat{\mathrm{A}},\ \ \hat{\mathrm{B}}^\dagger = \hat{\mathrm{B}}$) und ein beliebiger Zustand $|\psi\rangle$. Man definiert dann mit einem reellen Parameter $\lambda\in\mathbb{R}$:

$$|\phi\rangle = (\hat{\mathrm{A}} + i\lambda\hat{\mathrm{B}})|\psi\rangle.$$

Da nun $|\phi\rangle$ wieder ein Zustand aus $\mathcal{H}$ ist, muss für sein Normquadrat gelten:

$$0 \leq \langle\phi|\phi\rangle = \langle\phi|(\hat{\mathrm{A}} - i\lambda\hat{\mathrm{B}})(\hat{\mathrm{A}} + i\lambda\hat{\mathrm{B}})|\phi\rangle = \langle\phi|(\hat{\mathrm{A}}^2 + \lambda^2\hat{\mathrm{B}}^2 + i\lambda[\hat{A},\hat{B}])|\phi\rangle =$$

$$= \langle\hat{A}^2\rangle + \lambda^2\langle\hat{B}^2\rangle + i\lambda\langle\phi|[\hat{A},\hat{B}]|\phi\rangle = (1,\lambda)\begin{pmatrix}\langle\hat{A}^2\rangle & \frac{i}{2}\langle\phi|[\hat{A},\hat{B}]|\phi\rangle \\ \frac{i}{2}\langle\phi|[\hat{A},\hat{B}]|\phi\rangle & \langle\hat{B}^2\rangle\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\ \lambda\end{pmatrix}$$

Damit diese quadratische Form positiv semidefinit wird, muss die Determinante der vermittelnden Matrix positiv semidefinit sein, also:

$$\begin{vmatrix}\langle\hat{A}^2\rangle & \frac{i}{2}\langle\phi|[\hat{A},\hat{B}]|\phi\rangle \\ \frac{i}{2}\langle\phi|[\hat{A},\hat{B}]|\phi\rangle & \langle\hat{B}^2\rangle\end{vmatrix} = \langle\hat{A}^2\rangle\langle\hat{B}^2\rangle - \frac{1}{4}\left\langle[\hat{A},\hat{B}]\right\rangle^2 \geq 0$$

Damit erhält man die folgende Beziehung:

$$\langle \hat{A}^2 \rangle \langle \hat{B}^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \left\langle [\hat{A}, \hat{B}] \right\rangle^2$$

Diese Beziehung gilt allgemein für beliebige hermite'sche Operatoren. Um nun auf die Beziehung (4.3.1) zu kommen, geht man zu neuen Operatoren $\hat{\mathrm{A}}' = \hat{\mathrm{A}} - \langle \hat{A} \rangle$ und $\hat{\mathrm{B}}' = \hat{\mathrm{B}} - \langle \hat{B} \rangle$ über, die offensichtlich wieder hermite'sch sind. Mit diesen gilt dann $(\Delta \hat{\mathrm{A}})^2 = \left\langle (\hat{\mathrm{A}} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \right\rangle = \left\langle \hat{\mathrm{A}}'^2 \right\rangle$ und entsprechendes für $\hat{\mathrm{B}}'$. Außerdem erhält man:

$$[\hat{\mathrm{A}} - \langle \hat{A} \rangle, \hat{\mathrm{B}} - \langle \hat{B} \rangle] = \hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}} - \hat{\mathrm{A}}\langle \hat{B} \rangle - \hat{\mathrm{B}}\langle \hat{A} \rangle + \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle - \hat{\mathrm{B}}\hat{\mathrm{A}} + \hat{\mathrm{A}}\langle \hat{A} \rangle + \hat{\mathrm{B}}\langle \hat{A} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle = \hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}} - \hat{\mathrm{B}}\hat{\mathrm{A}} = [\hat{A}, \hat{B}]$$

Damit folgt dann sofort die Beziehung (4.3.1).

An diesem Beweis kann man noch die enge Beziehung des Unschärferelation und der Cauchy-Schwarz'schen Ungleichung

$$|\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle|^2 \leq \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle \cdot \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle$$

zeigen. Dieser Ansatz stellt übrigens eine alternative Beweisformulierung dar. Aus ihr folgt mit $|\phi_1\rangle := \hat{\mathrm{A}}|\psi\rangle$ und $|\phi_2\rangle := \hat{\mathrm{B}}|\psi\rangle$:

$$|\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle|^2 = \left| \langle \psi | \hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}} | \psi \rangle \right|^2 \leq \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \cdot \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle = \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle \cdot \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle$$

Als nächstes betrachtet man das Operatorprodukt $\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}}$, das sich aufspalten lässt:

$$\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}} + \hat{\mathrm{B}}\hat{\mathrm{A}}) + \frac{1}{2}(\underbrace{\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}} - \hat{\mathrm{B}}\hat{\mathrm{A}}}_{=[\hat{A}, \hat{B}]})$$

Für das Betragsquadrat dieses Ausdruckes gilt dann (mit $|(a+ib|^2 = a^2 + b^2$):

$$\langle \hat{A} \rangle \cdot \langle \hat{B} \rangle \geq \left| \langle \psi | \hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}} | \psi \rangle \right|^2 = \underbrace{\frac{1}{4}(\langle \psi | (\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}} + \hat{\mathrm{B}}\hat{\mathrm{A}}) | \psi \rangle)^2}_{\geq 0} + \frac{1}{4} \underbrace{(\langle \psi | (\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}} - \hat{\mathrm{B}}\hat{\mathrm{A}}) | \psi \rangle)^2}_{\text{imaginär}} \geq \frac{1}{4} \left| \left\langle [\hat{A}, \hat{B}] \right\rangle \right|^2$$

Dies entspricht dann aber wieder der Unschärferelation (4.3.1), wenn man obige Operatoren $\hat{\mathrm{A}}', \hat{\mathrm{B}}'$ einführt.

Energie-Zeit-Unschärfe: Zusätzlich zu den „Operatorunschärfen" in (4.3.1) gibt es noch eine weitere Unschärferelation, die Energie und Zeit verbindet. Nun ist aber die Zeit keine Observable (Operator), sondern eine externe Variable. Es genügt also nicht der obige Formalismus. Man kann aber mit einer beliebigen Observablen $\hat{\mathrm{A}}$ ansetzen:

$$\Delta \hat{\mathrm{A}} \cdot \Delta \hat{\mathrm{H}} \geq \frac{1}{2} \left| \left\langle [\hat{A}, \hat{H}] \right\rangle \right|$$

Man fordert nun, dass der Operator $\hat{\mathrm{A}}$ explizit nicht von der Zeit abhängt, also $\frac{\partial \hat{\mathrm{A}}}{\partial t} = 0$. Dann folgt aus der „Heisenberg-Gleichung" (4.2.2) für Erhaltungsgrößen:

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \left\langle [\hat{\mathrm{A}}, \hat{\mathrm{H}}(t)] \right\rangle + \underbrace{\left\langle \frac{\partial \hat{\mathrm{A}}}{\partial t} \right\rangle}_{=0} = \frac{1}{i\hbar} \left\langle [\hat{\mathrm{A}}, \hat{\mathrm{H}}(t)] \right\rangle$$

Damit kann man aus obiger Gleichung weiter folgern:

$$\Delta \hat{\mathrm{A}} \cdot \Delta \hat{\mathrm{H}} \geq \frac{1}{2} \left| \left\langle [\hat{A}, \hat{H}] \right\rangle \right| = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle \hat{A} \rangle$$

Definiert man nun $\Delta\tau = \frac{\Delta \hat{\mathrm{A}}}{\frac{\mathrm{d}\langle \hat{A} \rangle}{\mathrm{d}t}}$, so hat diese Größe $\Delta\tau$ die Dimension einer Zeit. Sie bedeutet die minimale Zeit, die für eine nennenswerte Änderung von $\langle \hat{A} \rangle$ nötig ist. Man erhält also:

Satz 4.6 (Energie-Zeit-Unschärfe)

$$\Delta\tau \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta\tau = \frac{\Delta \hat{\mathrm{A}}}{\frac{\mathrm{d}\langle \hat{A} \rangle}{\mathrm{d}t}} \tag{4.3.3}$$

Die Energie eines Systems, das sich währen $\Delta\tau$ in einem festen Zustand befindet, kann also nicht beliebig genau bestimmt werden. Umgekehrt ist eine begrenzte Verletzung der Energieerhaltung in einem kleinen Zeitintervall $\Delta\tau$ möglich.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

4.4 Ehrenfest-Theorem

Satz 4.7 (Ehrenfest-Theorem) *Man betrachte ein System mit folgendem Hamiltonian:*

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{\hat{\vec{\mathrm{P}}}^2}{2m} + V(\hat{\vec{\mathrm{X}}})$$

Da $\hat{\mathrm{H}}$ explizit zeitunabhängig ist, kann man die zeitlichen Entwicklungen der Operatoren $\hat{\vec{\mathrm{X}}}$ (Ort) und $\hat{\vec{\mathrm{P}}}$ (Impuls) durch ihre Kommutatoren mit $\hat{\mathrm{H}}$ ausdrücken. Dann gelten für Ort und Impuls ähnliche Beziehungen, wie in der klassischen Mechanik:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle\hat{\vec{X}}\rangle &= \frac{1}{m}\langle\hat{\vec{P}}\rangle \\ \frac{d}{dt}\langle\hat{\vec{P}}\rangle &= -\left\langle\vec{\nabla}V(\hat{\vec{\mathrm{X}}})\right\rangle \end{aligned}$$

Dies entspricht den beiden bekannten Beziehungen $\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = -\vec{\nabla}V(\vec{x})$ und $\frac{d\vec{x}}{dt} = \frac{\vec{p}}{m}$.

Die Quantenmechanik verhält sich also in ihren Mittelwerten wie die klassische Mechanik. So bewegt sich z.B. der Schwerpunkt eines freien Teilchens (Wellenpakte), wie in der klassischen Mechanik (siehe 6.1). Anders gesagt zeigt dies, dass die klassische Mechanik als Grenzfall der Qunatenmechanik beschrieben werden kann.

Zum **Beweis** des Satzes rechnet man mit Hilfe des Satzes über Erhaltungsgrößen (siehe Abschnitt 4.2):

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\vec{X}}\rangle = \frac{1}{i\hbar}\left\langle[\hat{\vec{\mathrm{X}}}, \hat{\mathrm{H}}]\right\rangle = \frac{1}{i\hbar}\left\langle[\hat{\vec{\mathrm{X}}}, \frac{\hat{\mathrm{P}}^2}{2m}]\right\rangle + \frac{1}{i\hbar}\underbrace{\left\langle[\hat{\vec{\mathrm{X}}}, V(\hat{\mathrm{X}})]\right\rangle}_{=0} \underset{\text{mit (3.2.7)}}{=} \frac{\langle\hat{\vec{P}}\rangle}{m}.$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\hat{\vec{P}}\rangle = \frac{1}{i\hbar}\left\langle[\hat{\vec{\mathrm{P}}}, \hat{\mathrm{H}}]\right\rangle = \frac{1}{i\hbar}\left\langle\underbrace{[\hat{\vec{\mathrm{P}}}, \frac{\hat{\mathrm{P}}^2}{2m}]}_{=0}\right\rangle + \frac{1}{i\hbar}\left\langle[\hat{\vec{\mathrm{P}}}, V(\hat{\mathrm{X}})]\right\rangle \underset{\text{mit (3.2.8)}}{=} -\left\langle\vec{\nabla}V(\hat{\vec{\mathrm{X}}})\right\rangle$$

4.5 Vollständiger Satz kommutierender Observabler

Um ein System in einen bestimmten Zustand zu präparieren muss man mit dem System interagieren, also eine Messung durchführen. Ist das System nun durch die gemessenen Eigenwerte noch nicht vollständig bestimmt (ist also einer der gemessenen Eigenwerte entartet), so kann man noch nicht von einer vollständigen Präparation sprechen, da es immernoch Unsicherheiten gibt. Aus der Definition eine vollständigen Satzes kommutierender Observabler (siehe Abschnitt 2.5.3) ergibt sich nun folgender physikalischer Satz:

Satz 4.8 (Präparation eines Zustandes) *Um einen Zustand vollständig zu präparieren, muss man an ihm eine simultane Messung aller Observablen aus einem vollständigen Satz kommutierender Observabler messen. Diese Messung bestimmt den Zustand des Systems ohne weitere Freiheitsgrade/Unsicherheiten.*

4.6 Bloch-Theorem, Bloch-Funktionen

Wir gehen von einem Hamilton-Operator $\hat{\mathrm{H}}$ für ein periodisches Potential $V(x) = V(x + x_0)$ mit Periodizität x_0 aus. Der unitäre Operator $\hat{\mathrm{S}}(l)$ sei der Translationsoperator (siehe Abschnitt 3.4) für eine Translation um l in x-Richtung. Da das System unter Translationen um x_0 invariant ist, muss gelten:

$$\left[\hat{\mathrm{H}}, \hat{\mathrm{S}}(x_0)\right] = 0. \tag{4.6.1}$$

Damit existiert eine Basis von gemeinsamen Eigenzuständen zu $\hat{\mathrm{H}}$ und $\hat{\mathrm{S}}(x_0)$. Mit der Definition (3.4.7) des Translations-Operators ergibt sich:

$$\psi(x + \lambda) = \hat{\mathrm{S}}(-\lambda)\psi(x) = e^{ik\lambda}\psi(x) \tag{4.6.2}$$

Die Eigenwerte eines unitären Operator müssen komplexe Zahlen mit dem Betrag 1 sein. Es gibt also immer eine Darstellung der Form $e^{i\varphi}$, die hier auch eingesetzt wurde. Setzt man nun $\psi(x) = e^{ikx}u_k(x)$, so erhält man weiter:

$$\psi(x + \lambda) = e^{ik(x+\lambda)}u_k(x + \lambda) = e^{ik\lambda}e^{ikx}u_k(x) \quad \Rightarrow \quad u_k(x) = u_k(x + \lambda). \tag{4.6.3}$$

Diese Ergebnisse lassen sich zum **Bloch'schen Theorem** zusammenfassen:

Satz 4.9 (Bloch'sches Theorem) *Es sei ein periodisches Potential $V(x)$ mit der Periodizität x_0 gegeben. Dann haben die Lösungen der stationären Schrödinger-Gleichung die Form*

$$\psi_k(x) = e^{ikx} \cdot u_k(x) \tag{4.6.4}$$

wobei $u_k(x)$ eine periodische Funktion mit Periode x_0 ist ($u_k(x) = u_k(x + x_0)$).

4.7 Interpretationen der Quantenmechanik

Bisher wurde das Schrödingerbild beschrieben:

Satz 4.10 (Schrödingerbild der QM) *Ein quantenmechanischer Zustand wird durch einen zeitabhängigen Zustand $|\psi_S(t)\rangle$ beschrieben, der sich aus der Schrödingergleichung ergibt:*

$$\hat{\mathrm{H}}|\psi_S(t_0)\rangle = E(t_0) \cdot |\psi_S(t_0)\rangle, \qquad i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi_S(t)\rangle = \hat{\mathrm{H}}(t)|\psi_S(t)\rangle \tag{4.7.1}$$

Daraus ergibt sich der Zeitenwicklungsoperator:

$$|\psi_S(t)\rangle = \hat{\mathrm{U}}(t, t_0)|\psi_S(t_0)\rangle, \qquad \hat{\mathrm{U}}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{\mathrm{H}}} \tag{4.7.2}$$

Man kann die Zeitabhängigkeit aber auch komplett in die Operatoren verschieben, sodass alle Zustände stationär sind. Man definiert so das Heisenberg-Bild:

Satz 4.11 (Heisenbergbild der QM) *Mit $|\psi_S(t)\rangle = \hat{\mathrm{U}}(t, t_0)|\psi_S(t_0)\rangle$ sein ein Zustands und mit $\hat{\mathrm{A}}_S$ ein Operator im Schrödingerbild bezeichnet. Dann ergeben sich die entsprechenden Größen im Heisenbergbild:*

$$|\psi_H\rangle = \hat{\mathrm{U}}^\dagger(t, t_0)|\psi_S(t)\rangle = |\psi_S(t_0)\rangle \tag{4.7.3}$$

$$\hat{\mathrm{A}}_H = \hat{\mathrm{U}}^\dagger(t, t_0)\hat{\mathrm{A}}_S\hat{\mathrm{U}}(t, t_0) \tag{4.7.4}$$

Die zwei Bilder hängen also durch unitäre Operationen zusammen. Die Heisenberg-Zustände und -Operatoren gehorchen den folgenden Gleichungen, die die Schrödinger-Gleichungen ersetzen:

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}\hat{\mathrm{A}}_H}{\mathrm{d}t} = [\hat{\mathrm{A}}_H, \hat{\mathrm{H}}_H] + \frac{\partial\hat{\mathrm{A}}_H}{\partial t} \tag{4.7.5}$$

$$\hat{\mathrm{H}}_H|\psi_H\rangle = E \cdot |\psi_H\rangle \tag{4.7.6}$$

Ein drittes Bild ist das Dirac- oder Wechselwirkungsbild:

Satz 4.12 (Dirac- oder Wechselwirkungsbild) *Der Schrödinger-Hamiltonian wird in einen zeitab- und einen zeitunabhängigen Term aufgespaltet:*

$$\hat{\mathrm{H}}_S(t) = \hat{\mathrm{H}}_S^{(0)} + \hat{\mathrm{H}}'_S(t) \tag{4.7.7}$$

Bezeichnet man weiter mit $\hat{\mathrm{U}}^{(0)}(t, t_0)$ den unitären Operator, der durch die folgende Gleichung definiert ist:

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{\mathrm{U}}^{(0)}(t, t_0) = \hat{\mathrm{H}}_S^{(0)}\hat{\mathrm{U}}^{(0)}(t, t_0), \tag{4.7.8}$$

dann ergeben sich die Zustände und Operatoren im Diracbild zu:

$$|\psi_D(t)\rangle = \hat{\mathrm{U}}^{(0)\dagger}(t, t_0)|\psi_S(t)\rangle \tag{4.7.9}$$

$$\hat{\mathrm{A}}_D(t) = \hat{\mathrm{U}}^{(0)\dagger}(t, t_0)\hat{\mathrm{A}}_S\hat{\mathrm{U}}^{(0)}(t, t_0) \tag{4.7.10}$$

Im Dirac-Bild korrespondieren dann folgende Gleichungen zu den Schrödingergleichungen:

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi_D(t)\rangle = \hat{\mathrm{H}}'_D(t)|\psi_D(t)\rangle \tag{4.7.11}$$

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}\hat{\mathrm{A}}_D}{\mathrm{d}t} = [\hat{\mathrm{A}}_D, \hat{\mathrm{H}}_D^{(0)}] + i\hbar\frac{\partial\hat{\mathrm{A}}_D(t)}{\partial t} \tag{4.7.12}$$

In dieser Interpretation steckt die Zeitabhängigkeit also sowohl im Operator, als auch in den Zuständen. Der Hamilton-Operator zerfällt in einen stationären Anteil und einen Wechselwirkungsanteil, der die stationären Ergebnisse ändert.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

4.8 Zweiteilchenzustände

Man betrachte ein System von zwei Teilchen (1) und (2) ohne Spin. In der Ortsdarstellung wird dieses System durch eine Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ beschrieben. Man kann sie so interpretieren:

$$d\mathbb{P}\,(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = C \cdot |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 \; d^3r_1 \, d^3r_2$$

ist die Wahrscheinlichkeit das Teilchen (1) im Volumenelement d^3r_1 um $\vec{r}_1$ und (2) im Element d^3r_2 um $\vec{r}_2$ zu finden (C ergibt sich aus der Normierung der Wahrscheinlichkeit). Für wechselwirkungsfreie Teilchen gilt nun:

Satz 4.13 (unkorelliertes Zweiteilchensystem) *Zwei unkorellierte Teilchen befinden sich an der Stelle $\vec{r}_1$ und $\vec{r}_2$. Sie werden in den Ortsbasen $\{|\vec{r}_1\rangle\}$ und $\{|\vec{r}_2\rangle\}$ in den Einteilchenräumen $\mathcal{H}_{\vec{r}_1}$ und $\mathcal{H}_{\vec{r}_2}$ durch Einzelwellenfunktionen $\psi_1(\vec{r}_1) = \langle\vec{r}_1|\psi_1\rangle$ und $\psi_2(\vec{r}_2) = \langle\vec{r}_2|\psi_2\rangle$ beschrieben. Der Zweiteilchenzustand $|\psi\rangle$ im Produktraum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\vec{r}_1} \otimes \mathcal{H}_{\vec{r}_2}$ lässt sich nun als Produkt schreiben:*

$$|\psi\rangle = |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle, \qquad \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \langle\vec{r}_1, \vec{r}_2|\psi\rangle = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2). \tag{4.8.1}$$

4.9 Korespondenprinzip

Den Übergang zwischen klassischen und quantenmechanischen Größen kann man im folgenden Korrespondenzprinzip zusammenfassen:

Satz 4.14 (Korrespondenzprinzip)

Phasenraumfunktion $F(\vec{q}, \vec{p})$	$\leftrightarrow$	*Observable (Operator)* $\hat{\mathrm{F}}$
Dichteverteilcungsfunktion $\rho(\vec{q}, \vec{p})$	$\leftrightarrow$	*Statistischer Operator* $\hat{\rho}$
Poisson-Klammer $\{F, G\} = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} - \frac{\partial G}{\partial q_i} \frac{\partial F}{\partial p_i} \right)$	$\leftrightarrow$	*Kommutator* $\frac{i}{\hbar}[\hat{F}, \hat{G}] = \frac{i}{\hbar}\left(\hat{\mathrm{F}}\hat{\mathrm{G}} - \hat{\mathrm{G}}\hat{\mathrm{F}}\right)$
Phasenraumintegration $\frac{1}{h^{3N} N!} \iint \ldots \, d^{3N}q \, d^{3N}p$	$\leftrightarrow$	*Spurbildung* $\mathrm{Spur}(\ldots)$
stationäres Ensemble $\{\rho, H\} = 0$		$[\hat{\rho}, \hat{H}] = 0$

4.10 Identische Teilchen

4.10.1 Grundlagen, Bosonen, Fermionen

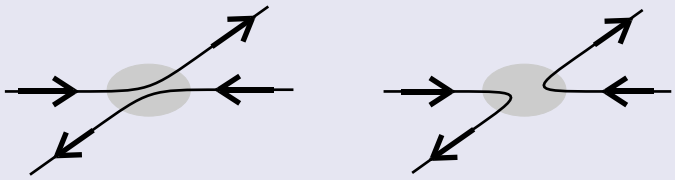
Oft hat man es mit Systemen von mehreren Teilchen zu tun. Man nimmt für den folgenden Abschnitt an, dass das Einteilchen-Problem gelöst ist:

$$\hat{\mathrm{H}}_1^{(i)} |\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle = \epsilon_{\alpha_i} \cdot |\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle \tag{4.10.1}$$

Dabei ist $\hat{\mathrm{H}}_1^{(i)}$ der Hamilton-Operator für das Einteilchenproblem des i-ten Teilchens, α_i ein vollständiger Satz von Quantenzahlen, die den Zustand $|\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle$ beschreiben und ϵ_{α_i} der Energieeigenwert des Zustandes. Der obere Index $^{(i)}$ gibt dabei die Nummer des Teilchens an. der untere Index α_i ist der Zustand des Teilchens (hier können z.B. die Eigenwerte eines vSkO stehen):

$$|\varphi_{\text{Zustand}}^{Teilchen-Nr.}\rangle$$

Definition 4.1 (identische Teilchen und Ununterscheidbarkeit) *Man nennt zwei (oder mehr) Teilchen **identisch**, wenn sie in allen ihren Eigenschaften (Masse, Ladung, Spin ...), also in allen ihren Quantenzahlen α_i übereinstimmen. In der Quantenmechanik sind Teilchen zusätzlich **ununterscheidbar**, d.h. eine Nummerierung der identischen Teilchen eines Systems macht keinen Sinn. Dieses impliziert, dass man etwa nach einem Stoß zwischen zwei Teilchen keine Kenntnis davon hat, welches der stoßenden Teilchen, wie die Stoßregion verlässt. Die beiden folgenden Möglichkeiten sind also gleich wahrscheinlich und prinzipiell nicht zu unterscheiden:*



Auch auf ununterscheidbaren Teilchen macht es für das praktische Rechnen Sinn eine Nummerierung einzuführen, um z.B. Summationsindizes zu unterscheiden etz. Den Zustand eines Systems von N nummerierten Teilchen kann man als direktes Produkt der Einzelzustände nach (4.10.1) schreiben:

$$|\varphi_N\rangle \equiv |\varphi_{\alpha_1}\varphi_{\alpha_2}...\varphi_{\alpha_N}\rangle \equiv |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle|\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle...|\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle \tag{4.10.2}$$

Nun muss man garantieren, dass diese Nummerierung keinen Einfluss auf die physikalischen Ergebnisse (Messung von Observablen) hat, da die Teilchen ja sonst wieder unterscheidbar wären. Also darf die Wellenfunktion beim Austausch zweier Teilchen höchstens ihr Vorzeichen ändern:

$$|...\varphi_{\alpha_i}\varphi_{\alpha_j}...\rangle = \pm \underbrace{|...\varphi_{\alpha_j}\varphi_{\alpha_i}...\rangle}_{=\hat{\mathcal{P}}_{ij}|...\varphi_{\alpha_i}\varphi_{\alpha_j}...\rangle}$$

Der Austausch zweier Teilchen wird durch den Permutationsoperator $\hat{\mathcal{P}}_{ij}$ bewirkt. Ob hier nun $*$ oder $-$ steht hängt nur von der Art der Teilchen ab. Man kann dies einfach folgendermaßen ausdrücken:

Satz 4.15 (Symmetrieeigenschaften ununterscheidbarer Teilchen) *Zustände $|\varphi_{\alpha_i}^{(j)}\rangle$ identischer Teilchen müssen unter Permutationen der Position der Teilchen in der Darstellung (4.10.2) gleiche physikalische Ergebnisse liefern. Darum dürfen sich zwei Zustände, die sich nur durch eine Permutation unterscheiden, höchstens in ihrem Vorzeichen unterscheiden. Mit dem Permutationsoperator $\hat{\mathcal{P}}$ ergibt sich dann:*

$$|\varphi_N^{(\pm)}\rangle = \frac{1}{N!}\sum_{\mathcal{P}}(\pm 1)^p\hat{\mathcal{P}}\big(|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle|\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle...|\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle\big) \tag{4.10.3}$$

Der Faktor $1/N!$ bewirkt eine Normierung des neuen Zustandes. Die Summation erfolgt über alle $N!$ möglichen Permutationen der Zustände $\alpha_1...\alpha_N$. p ist die Anzahl der Permutationen aus der Grundreihenfolge. Der so entstehende Zustand $|\varphi_N^{(\pm)}\rangle$ ist ein vollständig symmetrischer bzw. antisymmetrischer Zustands. Ein solcher Zustand ist Eigenzustand zu jedem Permutationsoperator $\hat{\mathcal{P}}$ und hat entweder Eigenwert 1 oder -1.

*Die Zustände eines gegebenen Systems sind entweder sämtlich **symmetrisch** ($|\varphi_N^{(+)}\rangle$) oder **antisymmetrisch** ($|\varphi_N^{(-)}\rangle$) unter $\hat{\mathcal{P}}$. Dieser Symmetriecharakter ist zeitlich unveränderlich und **nicht änderbar**, also eine feste Teilcheneigenschaft. Sie gehören damit zwei unterschiedliche Hilbert-Räumen $\mathcal{H}_+, \mathcal{H}_-$ an.*

Dieser Satz impliziert eine grundlegende Unterscheidung in zwei Teilchen-Kategorien:

Definition 4.2 (Bosonen) *Der Raum $\mathcal{H}_+$ ist der Raum der symmetrischen Vielteilchen-Zustände $|\varphi_N^{(+)}\rangle$. Das sind identische Teilchen mit ganzzahligem Spin ($S = 0, 1, 2, ...$), die **Bosonen** genannt werden. Beispiele sind etwa Photonen, Phononen, α-Teilchen ...*

Alle Bosonzustände sind symmetrisch unter beliebigen Permutationen $\mathcal{P}$:

$$\forall\mathcal{P}: \quad \hat{\mathcal{P}}|\varphi_N^{(+)}\rangle = |\varphi_N^{(+)}\rangle$$

Definition 4.3 (Fermionen) *Der Raum $\mathcal{H}_-$ ist der Raum der antisymmetrischen Vielteilchen-Zustände $|\varphi_N^{(-)}\rangle$. Das sind identische Teilchen mit halbzahligem Spin ($S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, ...$), die **Fermionen** genannt werden. Beispiele sind etwa Elektronen, Protonen, Neutronen ...*

Die Fermionzustände verhalten sich unter beliebigen Permutationen $\mathcal{P}$:

$$\forall\mathcal{P}: \quad \hat{\mathcal{P}}|\varphi_N^{(-)}\rangle = (\pm 1)|\varphi_N^{(-)}\rangle$$

Wobei $+1$ für gerade und -1 für ungerade Permutationen gilt.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Das Auftreten der $-$-Zeichen in (4.10.3) für Fermionen ist analog demjenigen bei einer Determinante. Darum lassen sich die möglichen N-Teilchen-Fermionen-Zustände als sog. Slater-Determinante schreiben:

Satz 4.16 (Slater-Determinante und Pauli-Prinzip) *Die Zustände $|\varphi_N^{(-)}\rangle$ eines Systems aus N ununterscheidbaren Fermionen lassen sich folgendermaßen formulieren:*

$$|\varphi_N^{(-)}\rangle = \frac{1}{N!}\begin{vmatrix} |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle & |\varphi_{\alpha_1}^{(2)}\rangle & \cdots & |\varphi_{\alpha_1}^{(N)}\rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ |\varphi_{\alpha_N}^{(1)}\rangle & |\varphi_{\alpha_N}^{(2)}\rangle & \cdots & |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle \end{vmatrix} \tag{4.10.4}$$

In der i-ten Spalte stehen alle möglichen Einteilchenwellenfunktionen des i-ten Teilchens. Dabei ist die Reihenfolge der Wellenfunktionen in jeder Spalte gleich. Vertauscht man zwei Teilchen, so entspricht das dem Tausch zweier Spalten und führt zu einem Vorzeichen -1 vor der Determinante.

*Betrachtet man nun nur zwei Teilchen und können diese Teilchen nur einen Quantenzustand α haben, so sind alle Einträge der 2×2-Determinante gleich und sie wird 0. Dies führt zu folgender Aussage (**Pauli-Prinzip**):*

Zwei identische Fermionen können nie in allen Quantenzahlen übereinstimmen.

Das Pauli-Prinzip gilt natürlich nur, wenn die Teilchen räumlich benachbart sind. Befinden sich z.B. zwei Elektronen an räumlich getrennten Orten, so sind sie natürlich unterscheidbar. Unterscheidbare Teilchen müssen also unter anderem überlappende Wellenfunktionen im Ortsraum haben.

Um nun einen total symmetrischen/antisymmetrischen N-Teilchenzustand zu konstruieren, legt man zunächst die N Quantenzustände $\alpha_1, ..., \alpha_N$ fest, in denen sich die Teilchen befinden können. Danach summiert man gemäß (4.10.3) über alle möglichen Permutationen dieser Zustände.

Beispiel: zwei Elektronen mit möglichen Energien ϵ_1, ϵ_2 (z.B. zwei Energieniveaus im Atom). Man kann dann die folgenden möglichen Zustände konstruieren:

(1) $|\epsilon_1\epsilon_2\rangle$: Elektron 1 im unteren Energiezustand, Elektron 2 im oberen Zustand

(2) $|\epsilon_2\epsilon_1\rangle$: Elektron 2 im unteren Energiezustand, Elektron 1 im oberen Zustand

(3) $|\epsilon_1\epsilon_1\rangle$: beide Elektron im unteren Energiezustand

(4) $|\epsilon_2\epsilon_2\rangle$: beide Elektron im oberen Energiezustand

Dies entspricht insgesamt 3 unterschiedlichen Quantenzuständen, da die Zustände 1, 2 definitionsgemäß nicht zu unterscheiden sind. Man nennt diesen Zustand dann **(12)**. Er lässt sich mit Hilfe der Slater-Determinante zusammenbauen:

$$|(12)\rangle = \begin{vmatrix} |\epsilon_1^{(1)}\rangle & |\epsilon_1^{(2)}\rangle \\ |\epsilon_2^{(1)}\rangle & |\epsilon_2^{(2)}\rangle \end{vmatrix} = \frac{1}{2}\big(|\epsilon_1\rangle|\epsilon_2\rangle - |\epsilon_2\rangle|\epsilon_1\rangle\big)$$

Hier gibt es nur eine mögliche Permutation, sodass gilt:

$$\hat{\mathcal{P}}_{12}|(12)\rangle = \frac{1}{2}\big(|\epsilon_2\rangle|\epsilon_1\rangle - |\epsilon_1\rangle|\epsilon_2\rangle\big) = -\frac{1}{2}\big(|\epsilon_1\rangle|\epsilon_2\rangle - |\epsilon_2\rangle|\epsilon_1\rangle\big) = -|(12)\rangle$$

Die anderen beiden Zustände müssten sich eigentlich auch mit einer Slater-Determinante konstruieren lassen, da hier aber beide Teilchen im selben Zustand sind, sind alle Einträge gleich:

$$|(11)\rangle = \begin{vmatrix} |\epsilon_1^{(1)}\rangle & |\epsilon_1^{(2)}\rangle \\ |\epsilon_1^{(1)}\rangle & |\epsilon_1^{(2)}\rangle \end{vmatrix} = 0$$

Dieser Zustand ist also für Elektronen (Fermionen) nicht erlaubt (Pauli-Prinzip!).

Würde es sich bei den betrachteten Teilchen um Bosonen handeln, so wären auch die Zustände $|11\rangle = |\epsilon_1\rangle|\epsilon_1\rangle$ und $|22\rangle = |\epsilon_2\rangle|\epsilon_2\rangle$ möglich.

Beispiel: Drei ununterscheidbare Teilchen in drei möglichen Energiezuständen $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$. Es gibt dann folgende Möglichkeiten:

	(123)	**(113)**	**(111)**	...
	$\|\epsilon_1,\epsilon_2,\epsilon_3\rangle$	$\|\epsilon_1,\epsilon_1,\epsilon_3\rangle$	$\|\epsilon_1,\epsilon_1,\epsilon_1\rangle$	
	$\|\epsilon_1,\epsilon_3,\epsilon_2\rangle$	$\|\epsilon_1,\epsilon_3,\epsilon_1\rangle$		
	$\|\epsilon_2,\epsilon_1,\epsilon_3\rangle$	$\|\epsilon_3,\epsilon_1,\epsilon_1\rangle$		
	$\|\epsilon_2,\epsilon_3,\epsilon_1\rangle$			
	$\|\epsilon_3,\epsilon_1,\epsilon_2\rangle$			
	$\|\epsilon_3,\epsilon_2,\epsilon_1\rangle$			
Bosonen:	$\|\epsilon_1,\epsilon_2,\epsilon_3\rangle + \|\epsilon_2,\epsilon_1,\epsilon_3\rangle + ...$	$\|\epsilon_1,\epsilon_1,\epsilon_3\rangle + \|\epsilon_1,\epsilon_3,\epsilon_1\rangle + ...$	$\|\epsilon_1,\epsilon_1,\epsilon_1\rangle$	
Fermionen:	$\|\epsilon_1,\epsilon_2,\epsilon_3\rangle - \|\epsilon_2,\epsilon_1,\epsilon_3\rangle + ...$	0	0	

Falls es sich bei den Teilchen um Bosonen handelt, sind alle Zustände möglich. Bei Fermionen ist nur der erste Zustand erlaubt, da sich in allen anderen Zuständen mindestens zwei Teilchen im selben Zustand befinden.

4.10.2 Fock-Zustände

Die Darstellung im Fock-Raum der Mehrteilchenzustände bietet eine übersichtliche und intuitive Darstellung von Mehrteilchen-Problemen. Ein Mehrteilchen-Zustand (4.10.3) ist offensichtlich durch die Angabe der **Besetzungszahlen** $\{n_{\alpha_i}\}$ in diesem Zustand vollkommen definiert. Die Besetzungszahl n_{α_i} gibt dabei an, wie oft das Teilchen mit den Eigenschaften α_i in der Darstellung (4.10.3) vorkommt. Fehlen Ein-teilchen-Zustände $|\varphi_{\alpha_i}^{(j)}\rangle$ vollständig in $|\varphi_N^{(\pm)}\rangle$, so ist deren Besetzungszahl mit 0 anzugeben. So ist auch der nicht-verschwindende Zustand $|0,0,...,0\rangle \neq 0$ (**Vakuum-Zustand**) definiert (diesem wird z.B. beim harmonischen Oszillator eine Grundzustands-Energie zugewiesen). Mit Hilfe von Auf-und Absteigeoperatoren kann man aus ihm die anderen Zustände generieren:

$$|n_{\alpha_i}\rangle = c\cdot(\hat{a}_{\alpha_i}^\dagger)^{n_{\alpha_i}}|0\rangle, \quad (\hat{a}_{\alpha_i})^{n_{\alpha_i}}|n_{\alpha_i}\rangle = c'\cdot|0\rangle, \quad \hat{a}_{\alpha_i}|0\rangle = 0 \tag{4.10.5}$$

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde, können in einem System von Fermionen keine zwei Teilchen den gleichen Zustand inne haben, sodass die Besetzungszahlen für Fermionen auf $n_{\alpha_i} = 0,1$ beschränkt sind. Für Bosonen sind die Besetzungszahlen beliebig $n_{\alpha_i} \geq 0$. Man kann dann beliebige Fock-Zustände aus dem Vakuum-Zustand erzeugen:

$$|N; n_{\alpha_1}...n_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)} = \prod_j \frac{(\hat{a}_{\alpha_j}^\dagger}{\sqrt{n_j!}}(\pm 1)^{N_j}|0\rangle \tag{4.10.6}$$

Dabei steckt die gesamte Symmetrie-Eigenschaft in den folgenden fundamentalen Vertauschungsrelationen:

- für Fermionen:
$$\{\hat{a}_{\alpha_r},\hat{a}_{\alpha_s}\} = \{\hat{a}_{\alpha_r}^\dagger,\hat{a}_{\alpha_s}^\dagger\} = 0; \qquad \{\hat{a}_{\alpha_r},\hat{a}_{\alpha_s}^\dagger\} = \delta_{rs} \tag{4.10.7}$$
- für Bosonen:
$$[\hat{a}_{\alpha_r},\hat{a}_{\alpha_s}] = [\hat{a}_{\alpha_r}^\dagger,\hat{a}_{\alpha_s}^\dagger] = 0; \qquad [\hat{a}_{\alpha_r},\hat{a}_{\alpha_s}^\dagger] = \delta_{rs} \tag{4.10.8}$$

Da z.B. Oszillator-Quanten Bosonen sind werden die Kommutator-Relationen (4.10.8) angewendet. Für Elektronen würden die Antikommutator-Relationen (4.10.7) gelten.

Man definiert nun noch den **Besetzungszahl-Operator**:

$$\hat{n}_{\alpha_r} = \hat{a}_{\alpha_r}^\dagger\hat{a}_{\alpha_r} \quad \text{mit} \quad \hat{n}_{\alpha_r}|N;...n_{\alpha_r}...\rangle^{(\pm)} = n_{\alpha_r}|N;...n_{\alpha_r}...\rangle^{(\pm)} \tag{4.10.9}$$

und den **Teilchenzahl-Operator**:

$$\hat{N} = \sum_r \hat{n}_{\alpha_r} = \sum_r \hat{a}_{\alpha_r}^\dagger\hat{a}_{\alpha_r} \quad \text{mit} \quad \hat{N}|N;...n_{\alpha_r}...\rangle^{(\pm)} = N|N;...n_{\alpha_r}...\rangle^{(\pm)} \tag{4.10.10}$$

Dabei ist $N = \sum_r n_{\alpha_r}$ die Teilchenzahl des Systems. Dies zeigt auch, dass die Teilchenzahl N nicht unbedingt im Fock-Zustand mit angegeben werden muss, da sie aus den Besetzungszahlen berechenbar ist, sie kann aber manchmal sehr nützlich sein.

5 Störungsrechnung und Näherungsverfahren

Man betrachtet ein System, zu dem der Hamilton-Operator $\hat{\mathrm{H}}_0$ gehört, der durch einen Störterm $\hat{\mathrm{W}}$ gestört wird:

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}_0 + \hat{\mathrm{W}}.$$

Die Eigenwerte von $\hat{\mathrm{H}}_0$ werden im Folgenden als E_n^0 und die Eigenvektoren als $|\phi_n^i\rangle$ bezeichnet, wobei der Index i die Entartung anzeigt. Die Vektoren $\{|\phi_n^i\rangle\}$ bilden eine Basis des $\mathcal{H}$ und seien orthonormiert:

$$\langle \phi_{n'}^{i'} | \phi_n^i \rangle = \delta_{nn'} \cdot \delta_{ii'}$$

5.1 Zeitunabhängige Störungstheorie

Man betrachtet nun den Fall, dass $\hat{\mathrm{W}}$ folgende Darstellung hat:

$$\hat{\mathrm{W}} = \lambda \cdot \hat{\mathrm{W}}' \tag{5.1.1}$$

Dabei ist $\hat{\mathrm{W}}'$ ein beliebiger Operator der selben Größenordnung, wie $\hat{\mathrm{H}}_0$. Der Parameter $\lambda \in \mathbb{R}$ ist eine kleine reelle Zahl ($\lambda \ll 1$) und beschreibt die Stärke der Störung.

5.1.1 Näherungslösung der Eigenwertgleichung von $\hat{\mathrm{H}}$

Mit dem Parameter λ schreibt sich die stationäre Schrödingergleichung wie folgt:

$$\hat{\mathrm{H}}(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle \tag{5.1.2}$$

Nun soll angenommen werden, dass sich $E(\lambda)$ und $|\psi(\lambda)\rangle$ in Potenzen von λ entwickeln lassen:

$$E(\lambda) = \epsilon_0 + \lambda\epsilon_1 + \lambda^2\epsilon_2 + ..., \qquad |\psi(\lambda)\rangle = |0\rangle + \lambda|1\rangle + \lambda^2|2\rangle + ... \tag{5.1.3}$$

Dies setzt man in die Schrödingergleichung (5.1.2) ein und erhält:

$$(\hat{\mathrm{H}}_0 + \lambda\hat{\mathrm{W}}) \left(\sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |q\rangle \right) = \left(\sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |q\rangle \right) \cdot \left(\sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |q\rangle \right)$$

oder auch:

$$(\hat{\mathrm{H}}_0 + \lambda\hat{\mathrm{W}}') \left(|0\rangle + \lambda|1\rangle + \lambda^2|2\rangle + ... \right) = \left(\epsilon_0 + \lambda\epsilon_1 + \lambda^2\epsilon_2 + ... \right) \cdot \left(|0\rangle + \lambda|1\rangle + \lambda^2|2\rangle + ... \right)$$

Daraus erhält man sofort durch umsortieren nach Potenzen von λ:

$$\hat{\mathrm{H}}_0|0\rangle + \lambda \cdot (\hat{\mathrm{W}}'|0\rangle + \hat{\mathrm{H}}_0|1\rangle) + \lambda^2(\hat{\mathrm{H}}_0|2\rangle + \hat{\mathrm{W}}'|1\rangle) + ... = \epsilon_0|0\rangle + \lambda \cdot (\epsilon_1|0\rangle + \epsilon_0|1\rangle) + \lambda^2 \cdot (\epsilon_2|0\rangle + \epsilon_2|1\rangle + \epsilon_0|2\rangle) + ... \tag{5.1.4}$$

Damit diese Bedingung (für kleine λ erfüllt ist, findet man aus dem Koeffizientenvergleich der λ^q die folgenden Bedingungen (bis zur 2. Ordnung):

$$\hat{\mathrm{H}}_0|0\rangle - \epsilon_0|0\rangle = 0 \tag{5.1.5a}$$

$$(\hat{\mathrm{H}}_0 - \epsilon_0)|1\rangle + (\hat{\mathrm{W}}' - \epsilon_1)|0\rangle = 0 \tag{5.1.5b}$$

$$(\hat{\mathrm{H}}_0 - \epsilon_0)|2\rangle + (\hat{\mathrm{W}}' - \epsilon_1)|1\rangle - \epsilon_2|0\rangle = 0 \tag{5.1.5c}$$

Dabei drückt (5.1.5a) aus, dass $|0\rangle$ zum Spektrum von $\hat{\mathrm{H}}_0$ (mit dem Eigenwert ϵ_0) gehört. Dies ist auch sinnvoll, da der ungestörte Vektor $|\psi(\lambda = 0)\rangle$ ja ein Eigenvektor von $\hat{\mathrm{H}}_0$ sein sollte.

Die Vektoren $|\psi(\lambda)\rangle$ sind durch die Eigenwertgleichung nur bis auf einen konstanten Faktor $r \cdot e^{i\varphi}$ festgelegt. Um r festzulegen verlangt man, dass die Vektoren normiert sind. Die Phase bleibt aber noch willkürlich. Es gilt:

$$\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = \underbrace{\langle 0|0\rangle}_{=1} + \lambda(\langle 0|1\rangle + \langle 1|0\rangle) + \lambda^2(\langle 2|0\rangle + \langle 0|2\rangle + \langle 1|1\rangle) + ... \stackrel{!}{=} 1$$

Daraus ergibt sich dann:

$$\langle 0|1\rangle = \langle 1|0\rangle = 0, \quad \langle 2|0\rangle = \langle 0|2\rangle = -\frac{1}{2}\langle 1|1\rangle \tag{5.1.6}$$

Im folgenden beachte man, dass sich die Entwicklungskoeffizienten $\{|n\rangle\}$ nach den Eigenvektoren des ungestörten Hamiltonian $\hat{\mathrm{H}}_0$ entwickeln lassen:

$$|i\rangle = \sum_k |\phi_k\rangle\langle\phi_k|1\rangle = \sum_k a_{i,k}|\phi_k\rangle \quad \text{also } a_{i,k} = \langle\phi_k|1\rangle$$

Um also den gestörten Zustand zu ermitteln muss man die Entwicklungszustände $|0\rangle, |1\rangle, ...$ und die Entwicklungsenergien $\epsilon_0, \epsilon_1, ...$ berechnen. Diese möchte man schlussendlich in Abhängigkeit der gegebenen Basis $\{|\phi_n^{(i)}\rangle\}$ des ungestörten Hamiltonian $\hat{\mathrm{H}}_0$ berechnen.

5.1.2 nichtentartete Niveaus

Energie-Korrekturen in 1. Ordnung: Man betrachtet nun ein nicht-entartetes Niveau E_n^0 des ungestörten Hamilton-Operator $\hat{\mathrm{H}}_0$. Aus (5.1.5a) erhält man dann sofort $\epsilon_0 = E_n^0$, wenn man dies mit der ungestörte Hamilton-Gleichung $\hat{\mathrm{H}}_0|\phi_n\rangle = E_n^0|\phi_n\rangle$ vergleicht, die ja für $\lambda = 0$ erfüllt sein soll. Zu diesem Niveau gehört der Eigenvektor $|\phi_n\rangle$ und es folgt ebenfalls sofort $|0\rangle = |\phi_n\rangle$. Nun projiziert man (5.1.5b) auf $|\phi_n\rangle$ und erhält:

$$\langle\phi_n|(\hat{\mathrm{H}}_0 - \epsilon_0)|1\rangle + \langle\phi_n|(\hat{\mathrm{W}}' - \epsilon_1)|0\rangle = 0$$

Daraus ergibt sich durch Einsetzen der bisherigen Ergebnisse ($|0\rangle = |\phi_n\rangle$):

$$\underbrace{\langle 0|\hat{\mathrm{H}}_0|1\rangle}_{=0} - \underbrace{\langle 0|\epsilon_0|1\rangle}_{=0} + \langle\phi_n|\hat{\mathrm{W}}'|0\rangle - \underbrace{\langle 0|\epsilon_1|0\rangle}_{=\epsilon_1} = 0$$

Daraus folgt dann sofort die folgende Bestimmungsgleichung für ϵ_1:

$$\langle 0|\hat{\mathrm{W}}'|0\rangle = \langle\phi_n|\hat{\mathrm{W}}'|0\rangle = \langle\phi_n|\hat{\mathrm{W}}'|\phi_n\rangle = \epsilon_1$$

Eigenvektor-Korrekturen in 1. Ordnung: Aus (5.1.5b) kann man aber noch mehr Information ziehen. Man möchte ja noch die Vektoren $|1, 2, ...\rangle$ berechnen aus denen sich das gestörte Niveau zusammensetzt. Dazu projiziert man sie auch noch auf die anderen Basisvektoren $|\phi_p^i\rangle \neq |\phi_n\rangle$, die durchaus entartet sein können (deswegen auch der Index i) und erhält:

$$\langle\phi_p^i|(\hat{\mathrm{H}}_0 - \epsilon_0)|1\rangle + \langle\phi_p^i|(\hat{\mathrm{W}}' - \epsilon_1)|\phi_n\rangle = 0$$

Mit $\langle\phi_p^i|\phi\rangle_n = 0$ reduziert sich dies auf

$$(E_p^0 - E_n^0)\langle\phi_p^i|1\rangle + \langle\phi_p^i|\hat{\mathrm{W}}'|\phi_n\rangle = 0$$

Daraus erhält man eine Bestimmungsgleichung für die Entwicklungskoeffizienten von $|1\rangle$:

$$\langle\phi_p^i|1\rangle = \frac{1}{E_n^0 - E_p^0}\langle\phi_p^i|\hat{\mathrm{W}}'|\phi_n\rangle$$

Außerdem gilt natürlich $\langle\phi_n|1\rangle = \langle 0|1\rangle = 0$, nach (5.1.6). Dies bedeutet, dass der Ket $|1\rangle$ keinen $|\phi_n\rangle$-Anteil enthält. Darum summiert man im folgenden über $p \neq n$. Man kann mit diesen Koeffizienten $|1\rangle$ nach den $|\phi_q^i\rangle$ entwickeln und erhält:

$$|1\rangle = \sum_{p\neq n}\sum_i \frac{\langle\phi_p^i|\hat{W}|\phi_n\rangle}{E_n^0 - E_p^0}|\phi_p^i\rangle$$

Energie-Korrekturen in 2. Ordnung: Man kann noch einfach die Energie-Korrektur 2. Ordnung ϵ_2 berechnen, Dazu projiziert man nun (5.1.5c) auf den Eigenvektor $|\phi_n\rangle$ und erhält:

$$\langle\phi_n|(\hat{\mathrm{H}}_0-\epsilon_0)|2\rangle+\langle\phi_n|(\hat{\mathrm{W}}'-\epsilon_1)|1\rangle-\langle\phi_n|\epsilon_2|0\rangle=0$$

Nun kann man analog zu oben vereinfachen:

$$\underbrace{\langle\phi_n|\hat{\mathrm{H}}_0|2\rangle}_{=E_n^0\langle 0|2\rangle}-\underbrace{\epsilon_0\langle\phi_n|2\rangle}_{=E_n^0\langle 0|2\rangle}+\langle\phi_n|\hat{\mathrm{W}}'|1\rangle-\epsilon_1\underbrace{\langle\phi_n|1\rangle}_{=\langle 0|1\rangle=0}-\epsilon_2\underbrace{\langle\phi_n|0\rangle}_{=\langle 0|0\rangle=1}=0$$

Daraus ergibt sich dann:

$$\epsilon_2=\langle 0|\hat{\mathrm{W}}'|1\rangle=\langle\phi_n|\hat{\mathrm{W}}'|1\rangle$$

Für den Vektor $|1\rangle$ der hier auftaucht, wurde aber im letzten Abschnitt eine Darstellung berechnet, sodass man erhält:

$$\epsilon_2=\langle\phi_n|\hat{\mathrm{W}}'\cdot\sum_{p\neq n}\sum_i\frac{\langle\phi_p^i|\hat{W}|\phi_n\rangle}{E_n^0-E_p^0}|\phi_p^i\rangle=\sum_{p\neq n}\sum_i\frac{\langle\phi_p^i|\hat{W}|\phi_n\rangle}{E_n^0-E_p^0}\langle\phi_n|\hat{\mathrm{W}}'|\phi_p^i\rangle=\sum_{p\neq n}\sum_i\frac{\left|\langle\phi_p^i|\hat{W}|\phi_n\rangle\right|^2}{E_n^0-E_p^0}$$

Zusammenfassung: Damit hat man Beziehungen gefunden, die einem die Vektoren $|0,1,...\rangle$, sowie die Korrekturterme zur Energie $\epsilon_1,\epsilon_2,...$ geben. Man kann dann zusammenfassen:

Satz 5.1 (Störung eines nicht entarteten Niveaus) *Man betrachte ein System mit der Hamilton-Funktion $\hat{\mathrm{H}}_0$ die durch einen Term $\lambda\hat{\mathrm{W}}$ gestört wird, der vom reellen Parameter $\lambda\ll 1$ abhängt. Die Größenordnung von $\hat{\mathrm{W}}$ ist mit der von $\hat{\mathrm{H}}_0$ vergleichbar. Die Korrekturen der Energie und des Zustandes eines nicht-entarteten Niveaus $|\phi_n\rangle$ (Energie E_n^0) in erster (zweiter) Ordnung Störungsrechnung sind dann:*

$$E_n^{(korr)}=E_n^0+\langle\phi_n|\hat{W}|\phi_n\rangle+\sum_{p\neq n}\sum_i\frac{\left|\langle\phi_p^i|\hat{W}|\phi_n\rangle\right|^2}{E_n^0-E_p^0}+\mathcal{O}(\lambda^3)\tag{5.1.7}$$

$$|\psi_n^{(korr)}\rangle=|\phi_n\rangle+\sum_{p\neq n}\sum_i\frac{\langle\phi_p^i|\hat{W}|\phi_n\rangle}{E_n^0-E_p^0}|\phi_p^i\rangle+\mathcal{O}(\lambda^2)\tag{5.1.8}$$

Dabei ist zu beachten, dass die anderen Eigenniveaus $|\phi_p^i\rangle$ des ungestörten Hamiltonian $\hat{\mathrm{H}}_0$ durchaus entartet sein können, weshalb auch der Entartungsindex i auftritt.

Ein Beispiel findet sich in Abschnitt 8.9.

5.1.3 Ritz'sches Variationsverfahren

Satz 5.2 (Ritz'sches Variationsverfahren) *Man betrachtet ein beliebiges hysikalisches System mit zeitunabhängigem Hamiltonian:*

$$\hat{\mathrm{H}}|\psi_n\rangle=E_n\cdot|\psi_n\rangle,\qquad n=0,1,2,...\tag{5.1.9}$$

Mit dem kleinsten Eigenwert E_0 gilt dann für einen beliebigen Zustand $|\psi\rangle$:

$$\langle\hat{H}\rangle=\frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}\geq E_0\tag{5.1.10}$$

Man verwendet dann ein Schar von Ket-Vektoren $|\psi(\alpha)\rangle$, die vom Parameter α abhängen. Damit berechnet man den Erwartungswert $\langle\hat{H}\rangle(\alpha)$ in Abhängigkeit von α und minimiert diesen mit der Bedingung

$$\frac{\mathrm{d}\langle\hat{H}\rangle(\alpha)}{\mathrm{d}\alpha}\stackrel{!}{=}0.\tag{5.1.11}$$

Das liefert eine Näherung der Grundzustandsenergie dar.

Ein Beispiel wird in 8.7 gegeben.

5.1.4 Näherung über begrenzten Unterraum

Satz 5.3 (Näherung über begrenzten Unterraum) *Man betrachte die Menge der Lösungen zum ungestörten Problem $\hat{\mathrm{H}}_0|\phi_i\rangle = E_i^{(0)} \cdot |\phi_i\rangle$. Aus diesen wählt man dann die ersten k Zustände aus und bildet damit einen k-dimensionalen Vektorraum, in dem $\hat{\mathrm{H}}_0$ Diagonalgestalt hat. Man berechnet dann weiter die Matrixdarstellungen der Operatoren, aus denen $\hat{\mathrm{W}}$ aufgebaut ist in diesem Unterraum, z.B.*

$$X_{i,j} = \langle\phi_i|\hat{X}|\phi_j\rangle, \qquad P_{i,j} = \langle\phi_i|\hat{P}|\phi_j\rangle$$

Daraus kann man dann den Operator $\hat{\mathrm{W}}$ zusammensetzen und erhält so eine Matrixdarstellung für $\hat{\mathrm{H}}$. Es bleibt dann also noch das Eigenwertproblem

$$\hat{\mathrm{H}}|\psi_\nu\rangle = E_\nu \cdot |\psi_\nu\rangle$$

zu lösen. Da dieses Problem aber nun in k-dimensionaler Matrixform vorliegt, kann man es mit numerischen Verfahren lösen. Die Ergebnisse werden umso besser, je größer der betrachtete Unterraum ist, da durch das numerische Lösen die Koeffizienten folgender Entwicklung bestimmt werden:

$$|\psi_\nu\rangle = \sum_{i=0}^{k-1} a_{\nu,i}|\phi_i\rangle$$

Die $a_{\nu,i}$ sind die Einträge des ν-ten Eigenvektors in Spaltenform, der sich in der Matrixschreibweise des Eigenwertproblems ergibt:

$$\left[\begin{pmatrix} E_0^{(0)} & & \mathbf{0} \\ & \ddots & \\ \mathbf{0} & & E_k^{(0)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \langle\phi_0|\hat{W}|\phi_0\rangle & \langle\phi_0|\hat{W}|\phi_1\rangle & \cdots \\ \langle\phi_1|\hat{W}|\phi_0\rangle & \langle\phi_1|\hat{W}|\phi_1\rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}\right] \begin{pmatrix} \vdots \\ a_{\nu,i} \\ \vdots \end{pmatrix} = E_\nu \cdot \begin{pmatrix} \vdots \\ a_{\nu,i} \\ \vdots \end{pmatrix}$$

5.2 Zeitabhängige Störungstheorie

5.2.1 Problemstellung

Bisher wurden Methoden hergeleitet, um stationäre Eigenzustände zu gestörten Hamilton-Operatoren zu finden und die zugehörigen Eigenwerte (Energieniveaus). Es stellt sich aber die Frage, was passiert wenn man von einer bekannten stationären Schrödingergleichung

$$\hat{\mathrm{H}}_0|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \tag{5.2.1}$$

ausgeht, die mit einem zeitabhängigen Term $\hat{\mathrm{W}}(t) = \lambda\hat{\mathrm{W}}'(t)$ gestört wird. Dabei werden sowohl die Eigenenergien E_n, als auch die Zustände $|\phi_n\rangle$ als bekannt vorausgesetzt. Man hat also den neuen Hamiltonian:

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}_0 + \hat{\mathrm{W}}(t) = \hat{\mathrm{H}}_0 + \lambda\hat{\mathrm{W}}'(t), \quad \text{mit} \quad \lambda \ll 1 \text{ und } \hat{\mathrm{W}}(t<0) = 0 \tag{5.2.2}$$

Es stellt sich nun die Frage, wie man die zugehörige zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \left[\hat{\mathrm{H}}_0 + \lambda\hat{\mathrm{W}}'(t)\right]|\psi(t)\rangle, \quad |\psi(t=0)\rangle = |\phi_n\rangle \tag{5.2.3}$$

lösen kann. Die Anfangsbedingung ist dabei, dass sich das System in einem beliebigen Eigenzustand $|\phi_n\rangle$ des ungestörten Systems befindet. Diese DGl (5.2.3) ist leider nicht immer geschlossen lösbar, sodass man auf Näherungsmethoden zurückgreifen muss. Diese werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

5.2.2 Näherungslösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung

Darstellung der Schrödingergleichung: Man geht zuerst zur $\{|\phi_n\rangle\}$-Darstellung der Schrödingergleichung (5.2.3) über. In dieser Darstellung lässt sich der Vektor $|\psi(t)\rangle$ allgemein so entwickeln:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)\cdot|\phi_n\rangle, \quad c_n(t) = \langle\phi_n|\psi(t)\rangle \tag{5.2.4}$$

In dieser Basis hat der ungestörte Hamiltonian $\hat{\mathrm{H}}_0$ natürlich Diagonalgestalt ($\langle\phi_n|\hat{\mathrm{H}}_0|\phi_m\rangle = E_n\delta_{nm}$). Die Matrixelemente des Störoperator $\hat{\mathrm{W}}(t)$ sind dann entsprechend $W_{nm}(t) = \langle\phi_n|\hat{\mathrm{W}}(t)|\phi_m\rangle$. Damit kann man dann (5.2.3) umformen in ein System gekoppelter linearer Differentialgleichungen:

$$i\hbar\frac{d}{dt}c_n(t) = E_n c_n(t) + \lambda\sum_k W_{nk}(t)c_k(t) \tag{5.2.5}$$

Ohne die Störung, also mit $\lambda = 0$ sind diese Gleichungen entkoppelt und man erhält die einfachen Lösungen

$$c_n(t) = b_n\cdot e^{-iE_nt/\hbar}. \tag{5.2.6}$$

Da nun $\lambda \ll 1$ gilt werden die Lösungen $c_n(t)$ nur wenig gestört. Man kann dies darstellen, indem man b_n zeitabhängig macht, also:

$$c_n(t) = b_n(t)\cdot e^{-iE_nt/\hbar}. \tag{5.2.7}$$

Dies setzt man in (5.2.5) ein und rechnet:

$$\begin{aligned}
i\hbar\tfrac{d}{dt}b_n(t)\cdot e^{-iE_nt/\hbar} &= E_nb_n(t)\cdot e^{-iE_nt/\hbar} + \lambda\sum_k W_{nk}(t)b_k(t)\cdot e^{-iE_kt/\hbar}\\
i\hbar\left[\dot{b}_n(t)\cdot e^{-iE_nt/\hbar} - \tfrac{iE_n}{\hbar}b_n(t)\cdot e^{-iE_nt/\hbar}\right] &= E_nb_n(t)\cdot e^{-iE_nt/\hbar} + \lambda\sum_k W_{nk}(t)b_k(t)\cdot e^{-iE_kt/\hbar}\\
i\hbar\tfrac{d}{dt}b_n(t) + E_nb_n(t) &= E_nb_n(t) + \lambda\sum_k W_{nk}(t)b_k(t)\cdot e^{-i(E_k-E_n)t/\hbar}
\end{aligned}$$

Daraus ergibt sich dann mit Hilfe der **Bohr-Frequenz**

$$\boxed{\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}} \tag{5.2.8}$$

die folgende einfache Differentialgleichung:

$$\boxed{i\hbar\frac{d}{dt}b_n(t) = \lambda\sum_k W'_{nk}(t)b_k(t)\cdot e^{i\omega_{nk}t}} \tag{5.2.9}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Da auch diese i.A. keine geschlossene Lösung aufweist versucht man wieder einen Potenzreiehansatz in λ:

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + b_n^{(1)}(t)\lambda + b_n^{(2)}(t)\lambda^2 + ... \tag{5.2.10}$$

Setzt man diesen in (5.2.9) ein, so erhält man:

$$i\hbar\frac{d}{dt}\left[b_n^{(0)}(t) + b_n^{(1)}(t)\lambda + b_n^{(2)}(t)\lambda^2 + ...\right] = \sum_k W'_{nk}(t)\left[b_k^{(0)}(t)\lambda + b_k^{(1)}(t)\lambda^2 + b_k^{(2)}(t)\lambda^3 + ...\right]\cdot e^{i\omega_{nk}t} \tag{5.2.11}$$

Vergleicht man hierin die Terme gleicher Ordnung in λ, so erhält man die folgenden iterativen Bestimmungsgleichungen für die $b_n^{(r)}(t)$:

$$i\hbar\frac{d}{dt}b_n^{(0)}(t) = 0 \tag{5.2.12a}$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}b_n^{(r)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t}W'_{nk}(t)\cdot b_k^{(r-1)}(t) \tag{5.2.12b}$$

5.2.3 Lösung 1. Ordnung

Lösung 0. Ordnung: Zu Anfang befindet sich das System im Eigenzustand $|\phi_n\rangle$ und die Störung ist noch nicht eingeschaltet ($t < 0$). Dann ist $|\psi(t)\rangle = |\phi_n\rangle$ und es folgt sofort $c_n(t) = \delta_{in}$. Da die Lösung der Schrödingergleichung stetig im Punkt $t = 0$ sein muss (obwohl evtl. $\hat{\mathrm{H}}_0 \to \hat{\mathrm{H}}_0 + \lambda\hat{\mathrm{W}}(t)$ unstetig ist) folgt für die Entwicklung der $b_n(t)$:

$$\boxed{b_n^{(0)}(t=0) = \delta_{ni}, \quad \text{und} \quad b_n^{(r\geq 1)}(t=0) = 0} \tag{5.2.13}$$

Dies ist der Entwicklungskoeffizient von $b_n(t)$ in 0. Ordnung.

Lösung 1. Ordnung: Mit den vorherigen Ergebnissen erhält man sofort aus (5.2.12b):

$$i\hbar\frac{d}{dt}b_n^{(1)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t}W'_{nk}(t)\delta_{ki} = e^{i\omega_{nk}t}W'_{ni}(t) \tag{5.2.14}$$

Diese DGl lässt sich aber sofort leicht integrieren und man erhält:

$$\boxed{b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{nk}\tau}W'_{ni}(\tau)\,d\tau} \tag{5.2.15}$$

Damit kann man $b_n(t)$ bis in erster Ordnung in λ angeben:

$$b_n(t) = \delta_{ni} + \frac{1}{i\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{ni}\tau}W_{ni}(\tau)\,d\tau + \mathcal{O}(\lambda^2) \tag{5.2.16}$$

allgemeine *Übergangswahrscheinlichkeit*: Möchte man nun die Wahrscheinlichkeit $\mathbb{P}_{if}(t)$ berechnen, das System zur zeit t im Zustand $|\phi_f\rangle$ ($f \neq i$) anzutreffen, so erhält man:

$$\mathbb{P}_{if}(t) = |\langle\phi_f|\psi(t)\rangle|^2 = |b_f(t)|^2 = \lambda^2\left|b_f^{(1)}(t)\right|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t e^{i\omega_{if}\tau}W_{fi}(\tau)\,d\tau\right|^2 \tag{5.2.17}$$

Dabei wurde von $\lambda\hat{\mathrm{W}}'$ zu $\hat{\mathrm{W}}$ übergegangen. Es macht dann auch Sinn die Funktion $b_{fi}(t) \equiv b_f(t)$ als **Übergangsamplitude** zwischen den Zuständen f und i zu bezeichnen.

5.2.4 Periodische Störungen Fermi's Goldene Regel

Periodische Störungen: Man nehme nun an, dass die Störungen $\hat{\mathrm{W}}'(t)$ eine einfache Form haben und periodische Gestalt:

$$\hat{\mathrm{W}}(t) = \hat{\mathrm{A}}\cdot e^{\pm i\omega t} \tag{5.2.18}$$

Dabei ist $\hat{\mathrm{A}}$ ein i.A. nicht-hermite'scher explizit zeit-unabhängiger Operator. Dann erhält man für die Übergangsamplitude $b_{if}(t)$ im Falle $i \neq f$:

$$b_{fi}(t) \;=\; \frac{1}{i\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{fi}\tau}\langle f|\hat{\mathrm{W}}(\tau)|i\rangle\; d\tau \;=\; \frac{1}{i\hbar}\int_0^t e^{i(\omega_{fi}\pm\omega)\tau}\langle f|\hat{\mathrm{A}}|i\rangle\; d\tau \;=\; \frac{1}{i\hbar}\langle f|\hat{\mathrm{A}}|i\rangle\frac{e^{i(\omega_{fi}\pm\omega)t}-1}{i(\omega_{fi}\pm\omega)} \tag{5.2.19}$$

So ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit $\mathbb{P}_{fi}(t)$:

$$\mathbb{P}_{fi}(t) = |b_{fi}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\langle f|\hat{\mathrm{A}}|i\rangle\right|^2 \frac{4\sin^2\left[\frac{(\omega_{fi}\pm\omega)t}{2}\right]}{(\omega_{fi}\pm\omega)^2} \tag{5.2.20}$$

Die Funktion $\frac{\sin^2(\Delta t)}{\Delta^2}$ ist in Abb. 5.1 aufgetragen.

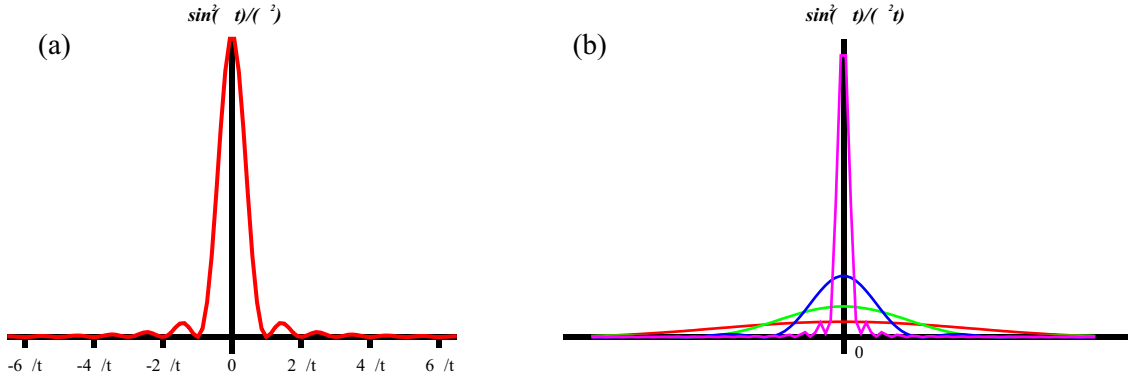


Abb. 5.1: (a) Funktion $\frac{\sin^2(\Delta t)}{\Delta^2}$ (b) $\frac{\sin^2(\Delta t)}{\Delta^2 t}$ für verschiedene, größer werdende t

Man kann sehen, dass sie ein scharfes Maximum bei $\Delta = 0$ aufweist (Resonanz) und zu den Rändern hin schnell und oszillierend abfällt. Es lässt sich zeigen, dass diese Funktion für $t \to \infty$ gegen $t \cdot \delta(\Delta)$ konvergiert. Genauer:

$$\lim_{t\to\infty}\frac{4\cdot\sin^2\left(\frac{\Delta t}{2}\right)}{\Delta^2} = 2\pi t\delta(\Delta) \tag{5.2.21}$$

Dies bedeutet nichts anderes, als dass $\frac{\sin^2(\Delta t)}{\Delta^2 t}$ gegen die δ-Funktion konvergiert. Für größer werdende t fällt sie immer stärker zu den Rändern hin ab, während sie bei $\Delta = 0$ wegen dem $\frac{1}{\Delta^2}$-Term immer höher wird. Dies ist in 5.1 (b) veranschaulicht. Damit erhält man im Grenzfall großer Zeiten t:

$$\lim_{t\to\infty}\mathbb{P}_{fi}(t) = \frac{2\pi t}{\hbar^2}\left|\langle f|\hat{\mathrm{A}}|i\rangle\right|^2\delta(\omega_{fi}\pm\omega) \tag{5.2.22}$$

Dies lässt sich zusammenfassen:

Satz 5.4 (Fermi's Goldene Regel) *Wirkt auf ein bekanntes System mit $\hat{\mathrm{H}}_0|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle$ eine periodische Störung der Form $\hat{\mathrm{W}}(t) = \hat{\mathrm{A}}\cdot e^{\pm i\omega t}$, so ist die **Übergangsrate** W_{fi} (=Übergnagswahrscheinlichkeit pro Zeit) zwischen zwei Eigenzuständen $|\phi_i\rangle \to |\phi_f\rangle$ für große Wechselwirkungszeiten in erster Ordnung gegeben durch:*

$$W_{fi} = \lim_{t\to\infty}\frac{\mathbb{P}_{fi}(t)}{t} = \frac{2\pi}{\hbar^2}\left|\langle f|\hat{\mathrm{A}}|i\rangle\right|^2\delta(\omega_{fi}\pm\omega) \tag{5.2.23}$$

*Dabei ist $\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$ die **Bohrfrequenz** des Überganges. Die δ-Funktion in (5.2.23) enthält den Energieerhaltungssatz, da nur solche Übergänge stattfinden können, für die $\omega = \omega_{fi}$, die also in **Resonanz** sind.*

Teil II

Anwendungen

6 Einfache Systeme

6.1 Freies Teilchen

- **Hamilton-Operator/Schrödingergleichung:** Ein Teilchen der Masse m und der Energie E befindet sich im Potentialfreien Raum. Es hat den Impuls $p = \sqrt{2mE}$:

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{\hat{\mathrm{P}}^2}{2m}; \qquad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x,t) = i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) \tag{6.1.1}$$

- **Lösungen der Schrödingergleichung:** Da es sich hier um eine einfache Wellengleichung handelt kann man sofort eine Lösung ablesen:

$$\psi_{\text{eben}} = C \cdot \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left(px - \frac{p^2}{2m}t\right)\right\} = C \cdot \exp\left\{i\left(kx - \omega t\right)\right\} \tag{6.1.2}$$

Dabei ist $\omega := \frac{E}{\hbar} = \frac{p^2}{2m\hbar}$ und $k := \frac{p}{\hbar}$. Da diese Lösung nicht normierbar ist, verwendet man Superpositionen von ebenen Wellen als Lösungen:

$$\psi(x,t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \int \varphi(p) \cdot \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left(px - \frac{p^2}{2m}t\right)\right\}\, dp. \tag{6.1.3}$$

Mit dieser Superpositon lässt sich die notwendige Bedingung $\psi(x,t) \to 0 (|x| \to \infty)$ für die Normierbarkeit erreichen. Eine spezielle Lösung ist das Gauß'sche Wellenpaket, das aus obiger FOrmel mit der folgenden Setzung hervorgeht:

$$\varphi(p) = A \cdot \exp\left\{-\frac{(p-p_0)^2 d^2}{\hbar^2}\right\} \tag{6.1.4}$$

Daraus erhält man durch einsetzen in obige Beziehungen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit:

$$|\psi(x,t)|^2 = \frac{1}{d\sqrt{2\pi(1+\Delta^2)}} \cdot \exp\left\{-\frac{(x-vt)^2}{2d^2(1+\Delta^2)}\right\} \tag{6.1.5}$$

Dabei ist $v = \frac{p_0}{m}$ die Teilchengeschwindigkeit und $\Delta = \frac{t\hbar}{2md^2}$.

- **Mittelwert und Standardabweichung:**

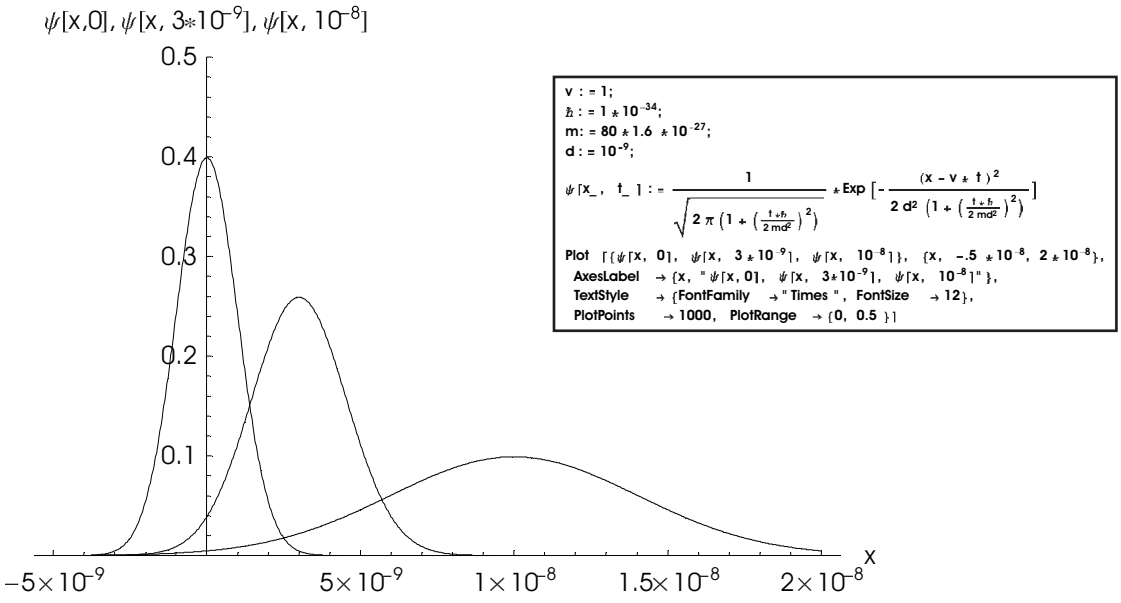
$$\langle \hat{X} \rangle = vt, \qquad \Delta\hat{\mathrm{X}} = d\sqrt{1+\Delta^2} \tag{6.1.6}$$

$$\langle \hat{P} \rangle = p_0, \qquad \Delta\hat{\mathrm{P}} = \frac{\hbar}{2d} \tag{6.1.7}$$

Dies bedeutet, dass sich das Teilchen mit der Geschwindigkeit v bewegt und seine Ortsunschärfe zunimmt, es also zusehends verschmiert. Die Impulsunschärfe bleibt dabei konstant. Als Unschärferelation erhält man eine Beziehung, die für $\Delta(t) = 0$ minimal wird:

$$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{\hbar}{2}\sqrt{1+\Delta^2} \underset{\boxed{t=0}}{=} \frac{\hbar}{2} \tag{6.1.8}$$

Die folgende Zeichnung verdeutlich den Sachverhalt:



6.2 Delta-Potential

Ein Teilchen der Masse m befindet sich in einem eindimensionalen Potential der Form:

$$V(x) = V_1(x) + V_0 \cdot \delta(x - x_0). \tag{6.2.1}$$

Dabei ist $V_0 \in \mathbb{R}$ und $V_1(x)$ ein in einer Umgebung von x_0 stetiges Potential. Dann gilt, dass die Ableitung der Wellenfunktion eine Unstetigkeit an $x = x_0$ aufweist, die folgende Form hat:

$$\lim_{x \to x_0,\ x>0} \psi'(x) - \lim_{x \to x_0,\ x<0} \psi'(x) = \frac{2mV_0}{\hbar^2}\psi(x_0) \tag{6.2.2}$$

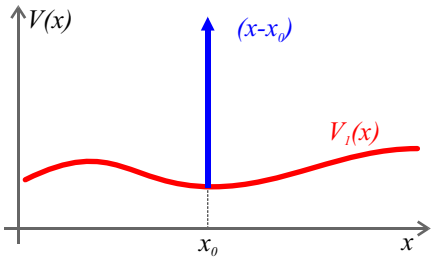


Abb. 6.1: Delta-Potential

Man kann das stationäre Problem dann lösen, indem man die Lösungen der Schrödingergleichung links und rechts der Unstetigkeitstelle bestimmt und obige Beziehung als zweite Anschlussbedingung zusätzlich zu $\psi_I(x_0) = \psi_{II}(x_0)$ verwendet.

Beweis: Die stationäre Schrödingergleichung des Systems lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + \big[V_1(x) + V_0 \cdot \delta(x - x_0)\big] \cdot \psi(x) = E \cdot \psi(x). \tag{6.2.3}$$

Durch Umformen erhält man einen Ausdruck für die zweite Ableitung von ψ in x:

$$\psi''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}\big(E - \big[V_1(x) + V_0 \cdot \delta(x - x_0)\big]\big) \cdot \psi(x). \tag{6.2.4}$$

Für den Ausdruck $\psi'(x_0 + \epsilon) - \psi'(x_0 - \epsilon)$ erhält man aus dem Hauptsatz der Differential- und Integralrechnung:

$$\psi'(x_0 + \epsilon) - \psi'(x_0 - \epsilon) = \int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} \frac{\partial \psi'}{\partial x}\, dx = \int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} \psi''(x)\, dx \tag{6.2.5}$$

Für unseren Fall erhält man damit:

$$\begin{aligned}
\psi'(x_0 + \epsilon) - \psi'(x_0 - \epsilon) &= -\frac{2m}{\hbar^2} \cdot \int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} \big(E - \big[V_1(x) + V_0 \cdot \delta(x - x_0)\big]\big) \cdot \psi(x)\, dx = \\
&= -\frac{2m}{\hbar^2} \cdot \left\{ \int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} (E - V_1(x)) \cdot \psi(x)\, dx + V_0 \cdot \int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} \delta(x - x_0) \cdot \psi(x)\, dx \right\} = \\
&= -\frac{2m}{\hbar^2} \cdot \left\{ V_0 \cdot \psi(x_0) + \int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} (E - V_1(x)) \cdot \psi(x)\, dx \right\}
\end{aligned} \tag{6.2.6}$$

Für das verbleibende Integral gilt (falls $V_1(x)$ stetig in der ϵ-Umgebung um x_0 ist:

$$\lim_{\epsilon \to 0} \int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} (E - V_1(x)) \cdot \psi(x)\, dx = 0 \tag{6.2.7}$$

Damit ist aber die Aussage (6.2.2) bewiesen (Umformulieren!).

(6.2.8)

6.3 Teilchen im Kastenpotential und an Potentialstufen

6.3.1 Stückweise konstante Potentiale

Die Schrödingergleichung in einem konstanten Potential $V(x) = V_0$ lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) + (V_0 - E)\psi(x) = 0 \tag{6.3.1}$$

Dafür kann man folgende Lösung ansetzen:

$$\boxed{\psi(x) = A \cdot e^{-ikx} + B \cdot e^{ikx}} \tag{6.3.2}$$

Diese entspricht einer nach rechts und einer nach links laufenden Welle. Die Parameter A, B, k sind freie Parameter. Nun setzt man diese Lösung in die Schrödingergleichung ein und erhält ($\psi''(x) = -k^2 A e^{ikx} - k^2 B e^{-ikx} = -k^2\psi(x)$):

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' + (V_0 - E)\psi &= 0 \\ \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi + (V_0 - E)\psi &= 0 \end{aligned}$$

Daraus erhält man dann eine Bedingung für den Parameter k:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E - V_0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{k = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}} \tag{6.3.3}$$

Ist $E < V_0$, also im verbotenen Bereich, so wird k rein komplex, sodass aus der komplexen Exponentialfunktion (Schwingung) ein exponentielles Abklingen wird.

Die weiteren Parameter A, B sind frei und können erst durch zusätzliche Bedingungen festgesetzt werden. So kann man etwa an Unstetigkeitsstellen des Potentials Stetigkeitsbedingungen für die Wellenfunktion $\psi(x)$ aufstellen. Diese lauten:

$$\boxed{\psi_I(x) = \psi_{II}(x) \qquad \psi_I'(x) = \psi_{II}'(x)} \tag{6.3.4}$$

6.3.2 Potentialstufe

In diesem Kapitel betrachtet man eine Welle, die von links auf eine Potentialstufe zu läuft. Die hier betrachtete Lösung ist teilweise nicht normierbar, sodass sie kein Element des Hilbertraumes darstellt. Aus den Lösungen kann aber eine andere Lösung (z.B. ein Wellenpaket) konstruiert werden, die dann normierbar ist. Abb. 6.2 zeigt das betrachtete Potential.

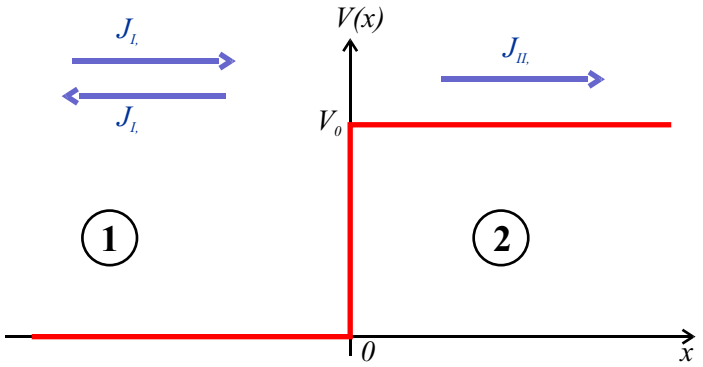


Abb. 6.2: Potentialstufe

Nach dem im vorherigen Abschnitt gesagten wird das Potential in zwei stückweise konstante Abschnitte ①, ②, in denen die Wellenfunktionen $\psi_I(x)$ und $\psi_{II}(x)$ definiert werden. Allgemein gilt hier $E > 0$. Es gilt hier zwei Fälle zu unterscheiden:

Partielle Reflexion $E > V_0$: In diesem Fall liegt die Energie des Teilchens/der Welle über der Potentialstufe. Im klassischen Fall würde ein solches Teilchen nichts vom Potential merken. Im QM-Fall gilt aber:

$$\psi_I(x) = A_I \cdot e^{-ikx} + B_I \cdot e^{ikx}, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \in \mathbb{R} \tag{6.3.5a}$$

$$\psi_{II}(x) = A_{II} \cdot e^{-ik'x} + B_{II} \cdot e^{ik'x}, \quad k' = \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar} \in \mathbb{R} \tag{6.3.5b}$$

Es gelten die zwei Stetigkeitsbedingungen $\psi_I(0) = \psi_{II}(0)$ und $\psi_I'(0) = \psi_{II}'(0)$. Da man so nur zwei Bedingungen für vier freie Parameter hat und ein Parameter frei festlegbar ist, muss der letzte Parameter ebenfalls vorgegeben werden, damit die Gleichungen eindeutig lösbar sind. Man betrachtet deswegen nur Teilchen, die aus der negativen x-Richtung kommen. An der Potentialstufe können Teilchen reflektiert werden. Nur rechts von der Stufe kann nur eine auslaufende Welle auftreten. Darum setzt man $A_{II} = 0$. Danach kann man dann mit den zwei Stetigkeitsbedingungen rechnen:

$$A_I e^{-ik0} + B_I e^{ik0} = B_{II} e^{ik'0} \qquad \Rightarrow A_I + B_I = B_{II} \tag{6.3.6a}$$

$$-ikA_I e^{-ik0} + ikB_I e^{ik0} = ik' B_{II} e^{ik'0} \qquad \Rightarrow k(A_I + B_I) = k' B_{II} \tag{6.3.6b}$$

Addiert man die zwei rechten Beziehungen in (6.3.6a) und (6.3.6b), so erhält man:

$$A_I + B_I - \frac{k}{k'}(B_I - A_I) = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(1 + \frac{k}{k'}\right) A_I = -\left(1 - \frac{k}{k'}\right) B_I \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{A_I}{B_I} = \frac{k-k'}{k+k'}} \tag{6.3.7}$$

... und analog:

$$2B_I = \left(1 + \frac{k}{k'}\right) B_{II} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{B_{II}}{B_I} = \frac{2k}{k+k'}} \tag{6.3.8}$$

Außerdem kann man die Wahrscheinlichkeitsströme an der Stufe berechnen (beide gehen nur in x-Richtung):

$$\begin{aligned} J_I(x) &= \frac{\hbar}{2mi}\left[\psi^* \cdot \vec{\nabla}\psi - \psi \cdot \vec{\nabla}\psi^*\right] = \\ &= \frac{i\hbar k}{2mi}\left[(A_I^2 e^0 + B_I^2 e^0 + A_I B_I e^{2ikx} - A_I B_I e^{-2ikx}) + (A_I^2 e^0 + B_I^2 e^0 + A_I B_I e^{-2ikx} - A_I B_I e^{2ikx})\right] = \\ &= \frac{\hbar k}{m}\left[|B_I|^2 - |A_I|^2\right] = J_{I\rightarrow}(x) + J_{I\leftarrow}(x) \end{aligned} \tag{6.3.9}$$

$$J_{II}(x) = \frac{\hbar k'}{m}|B_{II}|^2 . \tag{6.3.10}$$

Der Strom auf der rechten Seite setzt sich aus einem nach links $J_{I\leftarrow}(x)$ und einem nach rechts $J_{I\rightarrow}(x)$ zusammen. Das Verhältnis dieser Ströme ergibt den **Reflexionskoeffizienten** R:

$$R = \frac{J_{I\leftarrow}(x)}{J_{I\rightarrow}(x)} = \left|\frac{A_I}{B_I}\right|^2 \underset{\text{mit (6.3.7)}}{=} \left|\frac{k-k'}{k+k'}\right|^2 = 1 - \frac{4kk'}{(k+k')^2} \tag{6.3.11}$$

Der **Transmissionskoeffizient** T ergibt sich aus den einfließenden Strom $J_{I\rightarrow}(x)$ und dem ausfließenden Strom $J_{II}(x)$:

$$T = \frac{J_{II}(x)}{J_{I\rightarrow}(x)} = \frac{k'}{k} \cdot \left|\frac{B_{II}}{B_I}\right|^2 \underset{\text{mit (6.3.8)}}{=} \left|\frac{2k}{k+k'}\right|^2 = \frac{4kk'}{(k+k')^2} = 1 - R. \tag{6.3.12}$$

Totalreflexion $E < V_0$: Nun betrachtet man die Situation, in der die Teilchenenergie E unter der Energie $V_=$ des Potentiales liegt. Man setzt die selben Lösungen (6.3.5a) und (6.3.5b) an. Nun ist $k' = i\dot{\alpha}, \quad \alpha \in \mathbb{R}$ aber rein komplex, sodass sich für den Bereich ②ein exponentielles Abklingen ergibt. Damit die Lösung für $x \rightarrow \infty$ beschränkt bleibt muss man $B_{II} = 0$ setzen. Für den Reflexionskoeffizienten ergibt sich dann:

$$R = \frac{J_{I\leftarrow}(x)}{J_{I\rightarrow}(x)} = \left|\frac{A_I}{B_I}\right|^2 = \left|\frac{k-i\alpha}{k+i\alpha}\right|^2 = 1 \tag{6.3.13}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Physikalische Interpretation: Das Teilchen verhält sich absolut unklassisch. Sein Verhalten ist aber mit dem einer Lichtwelle vergleichbar. Ein Potential, das klassisch für ein Teilchen nicht spürbar wäre hat eine verlangsamende Wirkung auf das Teilchen ($k' < k$). Im falle der Reflektion wird das Teilchen zwar auch vollständig reflektiert, es gibt aber eine nicht-verschwindende Wahrscheinlichkeit es im klassisch verbotenen Bereich anzutreffen (verhinderte Totalreflexion). Senkt man das Potential nach einer kurzen Strecke x_0 wieder auf 0 ab, so erhält man eine nicht-verschwindende Wahrscheinlichkeit das Teilchen rechts von dieser Potentialbarriere anzutreffen (Tunneleffekt). Außerdem kann man für einen solchen Potentialwall noch Resonanzen erhalten (Fabry-Perot-Interferometer).

6.3.3 Kastenpotential

Hier wird nur der einfache Fall eines Kastenpotentials mit unendlich hohen Wänden betrachtet. Es ist in Abb. 6.3 abgebildet.

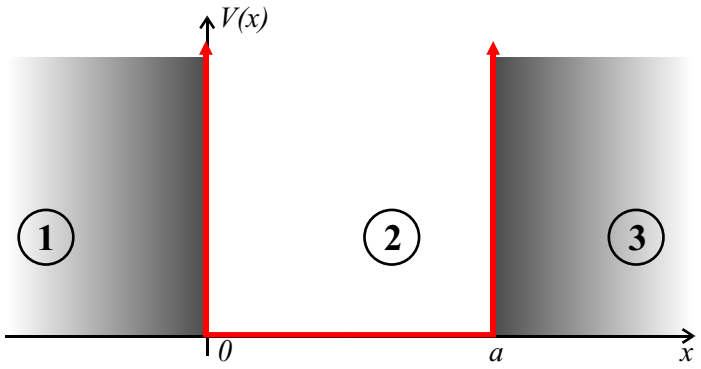


Abb. 6.3: Kastenpotential

In den Bereichen mit $V = \infty$ rechts von $x = a$ und links von $x = 0$ kann keine Wellenfunktion existieren, sodass man nur Lösungen für $x \in [0, a]$ suchen muss. An den Rändern der Potentialstufe muss die Wellenfunktion auf 0 abfallen, also gilt:

$$\psi(a) = \psi(0) = 0 \tag{6.3.14}$$

Als allgemeinen Ansatz für die Schrödingergleichung verwendet man dann wieder:

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \tag{6.3.15}$$

Dies setzt man in die Schrödingergleichung ein und erhält (mit $\psi'' = -k^2\psi$):

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi - E\psi = 0 \tag{6.3.16}$$

und daraus wieder $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$. Es sind aber nicht alle Werte für k erlaubt, da die Lösungen auch der Bedingung (6.3.14) genügen müssen:

$$Ae^{ika} + Be^{-ika} = A + B = 0 \tag{6.3.17}$$

Daraus erhält man sofort $A = -B$. Außerdem wird benötigt, dass $Ae^{ika} + Be^{-ika} = (A + B)\cos(ka) + i(A - B)\sin(ka) = 0$ gelten muss. Dies lässt sich für $A = -B$ nur mit $\sin(ka) = 0$ erfüllen. Daraus erhält man dann die Quantisierungsbedingung

$$\boxed{k_n = \frac{n\pi}{a},\ n \in \mathbb{N} \quad \Rightarrow \quad E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \cdot n^2.} \tag{6.3.18}$$

Die Wellenfunktion reduziert sich damit auf

$$\boxed{\psi(x) = 2iA \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{a} \cdot x\right)} \tag{6.3.19}$$

Ist der kasten symmetrisch um 0, so werden nicht alle Eigenfunktionen durch $\sin(\ldots)$ beschrieben, da $\sin$ streng antisymmetrisch ist, aber z.B. der Grundzustand streng symmetrisch ist. Es müssen dann noch $\cos$-Lösungen hinzugenommen werden.

6.4 Zwei-Zustandssysteme

Das Zwei-Niveau- oder Zwei-Zustands-System ist ein oft angewandtes Modellsystem der Quantenmechanik. Es spielt z.B. bei Atom-Licht-Wechselwirkung eine große Rolle (siehe Abschnitt 14). Darum soll es hier in voller Allgemeinheit gelöst werden. Eine Anwendung der Ergebnisse diese Abschnittes findet sich in vielen der folgenen Kapitel (siehe z.B. Abschnitte 14 und 15.3.2).

6.4.1 Diagonalisierung einer hermite'schen 2×2-Matrix

Für die Beschreibung von Zweizustands-Systemen werden die Tools aus den folgenden Abschnitten benötigt werden. Darum seien sie hier vorangestellt. Jedes Zwei-Zustands-System zeichnet sich dadurch aus, dass sein Hamiltonian nur zwei Eigenzustände hat. Eine Basis des zugehörigen Hilbertraumes ist also immer zwei-dimensional. In einer solchen Basis lässt sich der Hamiltonian dann als 2×2-Matrix darstellen. Eine solche orthonormale Basis sei im folgenden mit $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ bezeichnet. In dieser Basis lässt sich der Hamiltonian dann so schreiben:

$$(\hat{\mathrm{H}}) = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}, \quad H_{ij} = \langle i|\hat{H}|j\rangle, \quad H_{12} = H_{21}^*.$$

Berechnung der Eigenwerte

Im folgenden soll nun allgemein eine solche Matritzen diagonalisiert werden. Dazu sucht man eine Basis von Eigenvektoren $|\pm\rangle$, in der $\hat{\mathrm{H}}$ diagonal ist. Sind $E_\pm$ die Eigenwerte zu $|\pm\rangle$, so hat dann in der $\{|\pm\rangle\}$-Darstellung $\hat{\mathrm{H}}$ die Form:

$$(\hat{\mathrm{H}}) = \begin{pmatrix} E_+ & 0 \\ 0 & E_- \end{pmatrix}.$$

Man löst also die Eigenwertgleichung $\det(H - E_\pm \mathbb{1}) = 0$ und erhält (es wurde die hermitezität der Matris benutzt, sodass gilt: $H_{12}H_{21} = H_{21}^* H_{21} = |H_{12}|^2 = |H_{21}|^2$):

$$\boxed{E_\pm = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4\,|H_{12}|^2}} \tag{6.4.1}$$

Berechnung der Eigenzustände

Um auch die Eigenzustände zu berechnen, whält man einen etwas anderen Weg, auf dem die Berechnung etwas einfacher wird: Hierzu schreibt man zuerst $(\hat{\mathrm{H}})$ in folgender Form:

$$(\hat{\mathrm{H}}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(H_{11} - H_{22}) & H_{12} \\ H_{21} & -\frac{1}{2}(H_{11} - H_{22}) \end{pmatrix}.$$

Damit kann man also den Operator $\hat{\mathrm{H}}$ auch schreiben, als:

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \cdot \mathbb{1} + \frac{1}{2}(H_{11} - H_{22}) \cdot \hat{\mathrm{K}}, \quad (\hat{\mathrm{K}}) = \begin{pmatrix} 1 & \frac{2H_{12}}{H_{11} - H_{22}} \\ \frac{2H_{21}}{H_{11} - H_{22}} & -1 \end{pmatrix}. \tag{6.4.2}$$

Dabei ist $\hat{\mathrm{K}}$ wieder ein hermite'scher Operator, was sofort aus der Definition hervorgeht. Aus (6.4.2) folgt sofort, dass es gemeinsame Eigenvektoren von $\hat{\mathrm{H}}$ und $\hat{\mathrm{K}}$ geben muss, die man mit $|+\rangle, |-\rangle$ bezeichnet. Man schreibt dann die folgenden Eigenwertgleichungen

$$\hat{\mathrm{H}}|\pm\rangle = E_\pm \cdot |\pm\rangle, \quad \hat{\mathrm{K}}|\pm\rangle = \kappa_\pm \cdot |\pm\rangle, \tag{6.4.3}$$

und erhält durch Anwenden von (6.4.2) auf $|\pm\rangle$:

$$E_\pm = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) + \frac{1}{2}(H_{11} - H_{22}) \cdot \kappa_\pm. \tag{6.4.4}$$

Damit genügt es also die Eigenwerte $\kappa_\pm$ von $\hat{\mathrm{K}}$ zu bestimmen, um $E_\pm$ zu berechnen. man erhält:

$$\kappa_\pm = \pm \frac{\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4\,|H_{12}|^2}}{H_{11} - H_{22}}.$$

Nun führt man die Winkel θ, φ ein, die über die Matrixelemente H_{ij} definiert werden:

- $\tan\theta = \frac{2|H_{21}|}{H_{11}-H_{22}}, \quad$ mit $0 \le \theta < \pi$
- $H_{12} = |H_{12}|\, e^{-i\varphi},\ H_{21} = |H_{21}|\, e^{i\varphi} \quad$ mit $0 \le \varphi < 2\pi$

Der Winkel φ ist also das Argument der komplexen Zahl H_{21} ($|H_{12}| = |H_{21}|$). Damit wird dann aus der Matrix $(\hat{\mathrm{K}})$:

$$(\hat{\mathrm{K}}) = \begin{pmatrix} 1 & \tan\theta\, e^{-i\varphi} \\ \tan\theta\, e^{i\varphi} & -1 \end{pmatrix}$$

Wie oben berechnet man dann über die charakteristische Gleichung von $(\hat{\mathrm{K}})$ die Eigenwerte:

$$-(1-\kappa_\pm)(1+\kappa_\pm) - \tan^2\theta = 0 \quad \Rightarrow \quad \kappa_\pm = \pm\frac{1}{\cos\theta}$$

Aus dem Vergleich mit (6.4.1) erhält man dann:

$$\kappa_\pm = \frac{\pm\sqrt{(H_{11}-H_{22})^2 + 4\,|H_{12}|^2}}{H_{11}-H_{22}}.$$

Nun sollen die Eigenvektoren $|\pm\rangle$ von $\hat{\mathrm{H}}$ berechnet werden. Da sie nach (6.4.3) die Eigenwertgleichung von $\hat{\mathrm{K}}$ erfüllen, kann man in der $\{|1\rangle, |2\rangle\}$-Darstellung mit $|+\rangle = c_1 \cdot |1\rangle + c_2 \cdot |2\rangle$ schreiben (man benutze in (6.4.9), dass $1-\cos\theta = 2\sin^2\frac{\theta}{2}$):

$$\begin{pmatrix} 1 & \tan\theta\, e^{-i\varphi} \\ \tan\theta\, e^{i\varphi} & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\cos\theta} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \tag{6.4.5}$$

In diesem Gleichungssystem hat man einen freien Parameter c_1 oder c_2. Man erhält (benutze in (6.4.9), dass $1-\cos\theta = 2\sin^2\frac{\theta}{2}$ und $\sin\theta = 2\cdot\sin\frac{\theta}{2}\cdot\cos\frac{\theta}{2}$):

$$c_1 + c_2 \cdot \tan(\theta) \cdot e^{-i\varphi} = \frac{c_1}{\cos\theta} \tag{6.4.6}$$

$$-c_1 \cdot (1-\cos\theta) + c_2 \cdot \sin(\theta) \cdot e^{-i\varphi} = 0 \tag{6.4.7}$$

$$c_2 \frac{\sin\theta \cdot e^{-i\varphi}}{1-\cos\theta} = c_1 \tag{6.4.8}$$

$$c_2 \frac{2\sin\frac{\theta}{2}\cdot\cos\frac{\theta}{2}\cdot e^{-i\varphi/2}}{2\sin^2\frac{\theta}{2}} = c_1 \cdot e^{i\varphi/2} \tag{6.4.9}$$

$$c_2 \cdot \cos\frac{\theta}{2} \cdot e^{-i\varphi/2} = c_1 \cdot \sin\frac{\theta}{2} \cdot e^{i\varphi/2} \tag{6.4.10}$$

Eine Möglichkeit, (6.4.10) zu erfüllen und dabei die Normierungsbedingung $c_1^2 + c_2^2 = 1$ einzuhalten ist der folgende Zustand $|+\rangle$. Durch analoge Rechnung erhält man auch $|-\rangle$:

$$\boxed{|+\rangle = \cos\frac{\theta}{2}\cdot e^{-i\varphi/2}\cdot|1\rangle + \sin\frac{\theta}{2}\cdot e^{i\varphi/2}\cdot|2\rangle, \quad |-\rangle = -\sin\frac{\theta}{2}\cdot e^{-i\varphi/2}\cdot|1\rangle + \cos\frac{\theta}{2}\cdot e^{i\varphi/2}\cdot|2\rangle} \tag{6.4.11}$$

Der Winkel θ kann als „Mischungswinkel“ betrachtet werden. Er gibt an, zu welchen Anteilen die Zustände $|1\rangle, |2\rangle$ in den Zuständen $|\pm\rangle$ enthalten sind. Der Winkel φ ist ein zusätzlicher Phasenwinkel.

Interessant ist dann natürlich auch die Darstellung von $|1\rangle, |2\rangle$ in der $\{|\pm\rangle\}$-Basis. Aus (6.4.11) erhält man:

$$\begin{aligned}
|+\rangle &= \cos\frac{\theta}{2}\cdot e^{-1\varphi/2}\cdot|1\rangle + \sin\frac{\theta}{2}\cdot e^{1\varphi/2}\cdot|2\rangle \\
&\Rightarrow \quad |2\rangle = \frac{|+\rangle - \cos\frac{\theta}{2}\cdot e^{-1\varphi/2}\cdot|1\rangle}{\sin\frac{\theta}{2}\cdot e^{1\varphi/2}} \\
|-\rangle &= -\sin\frac{\theta}{2}\cdot e^{-1\varphi/2}\cdot|1\rangle + \cos\frac{\theta}{2}\cdot e^{i\varphi/2}\cdot|2\rangle = \\
&= -\sin\frac{\theta}{2}\cdot e^{-1\varphi/2}\cdot|1\rangle + \cos\frac{\theta}{2}\cdot e^{i\varphi/2}\cdot\frac{|+\rangle - \cos\frac{\theta}{2}\cdot e^{-1\varphi/2}\cdot|1\rangle}{\sin\frac{\theta}{2}\cdot e^{1\varphi/2}} \\
&\Rightarrow \quad \sin\frac{\theta}{2}\cdot e^{1\varphi/2}\cdot|-\rangle = -\sin^2\frac{\theta}{2}\cdot|1\rangle + \cos\frac{\theta}{2}\cdot e^{i\varphi/2}\cdot|+\rangle - \cos^2\frac{\theta}{2}\cdot|1\rangle
\end{aligned}$$

Aus der letzten Zeile folgt sofort (und durch Einsetzen für $|2\rangle$):

$$\boxed{|1\rangle = e^{i\varphi/2}\cdot\left(\cos\frac{\theta}{2}\cdot|+\rangle - \sin\frac{\theta}{2}\cdot|-\rangle\right), \quad |2\rangle = e^{-i\varphi/2}\cdot\left(\sin\frac{\theta}{2}\cdot|+\rangle + \cos\frac{\theta}{2}\cdot|-\rangle\right)} \tag{6.4.12}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

6.4.2 Physikalische Interpretation der Ergebnisse

Man betrachtet hier ein System mit zwei Zuständen $|1\rangle \neq |2\rangle$, die zu unterschiedlichen Energieeigenwerten $E_1 \neq E_2$ gehört. Damit hat man also die folgenden zwei Eigenwertgleichungen für den *ungestörten Hamiltonoperator* $\hat{\mathrm{H}}_0$ des Systems:

$$\hat{\mathrm{H}}_0|1\rangle = E_1 \cdot |1\rangle, \qquad \hat{\mathrm{H}}_0|2\rangle = E_2 \cdot |2\rangle.$$

Befindet sich das System zur Zeit $t = 0$ im Zustand $|1\rangle$, so ist die Wahrscheinlichkeit $\mathbb{P}_{12}(t)$ ihn zum Zeitpunkt $t > 0$ im Zustand Eigenzustand $|2\rangle$ anzutreffen immer 0. Ein im Eigenzustand präpariertes System bleibt also für alle Zeiten in diesem und kann nicht in einen anderen Eigenzustand wechseln.

Nun führt man eine hermite'sche *Störung* $\hat{\mathrm{W}}$ des Systems ein. Dabei kann es sich sowohl um eine externe Störung, als auch um eine innere *Kopplung* handeln. Ein Beispiel für ein solches System können etwa zwei Niveaus in einem Atom sein, zwischen denen ein optischer Übergang existiert. Die Störung könnte dann etwa ein eingestrahlter Laser-Puls sein. Mit der Störung $\hat{\mathrm{W}}$ hat das System dann den neuen Hamiltonian

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}_0 + \hat{\mathrm{W}}.$$

Dessen Eigenzustände sind dann $|+\rangle, |-\rangle$ mit den zugehörigen Eigenenergien E_+, E_-:

$$\hat{\mathrm{H}}|+\rangle = E_+ \cdot |+\rangle, \qquad \hat{\mathrm{H}}|-\rangle = E_- \cdot |-\rangle.$$

Aus der Kopplung des Systems durch $\hat{\mathrm{W}}$ erhält man folgende Konsequenzen:

1. E_1, E_2 sind keine möglichen Energien des Systems mehr. Die Energieniveaus des Systems werde zu $E_\pm$ verschoben.
2. Die Zustände $|1\rangle, |2\rangle$ sind i.A. keine Eigenzustände des Systems $\hat{\mathrm{H}}$ mehr. Damit kann ein System, das im Zustand $|1\rangle$ präpariert wurde, mit einer Wahrscheinlichkeit $\mathbb{P}(t) > 0$ im Zustand $|2\rangle$ gemessen werden. Man nennt die Störung $\hat{\mathrm{W}}$ auch Kopplung, weil sie einen Übergang zwischen den Zuständen ermöglicht.

In der $\{|1\rangle, |2\rangle\}$-Basis lautet die Darstellung des ungestörten und gestörten Hamiltonian:

$$(\hat{\mathrm{H}}_0) = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}, \quad (\hat{\mathrm{H}}) = \begin{pmatrix} E_1 + W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & E_2 + W_{22} \end{pmatrix}, \quad W_{12} = W_{21}^*$$

Statische Aspekte

In Abschnitt 6.4.1 wurden die Eigenwerte $E_\pm$ und Eigenzustände $|\pm\rangle$ für diesen Hamiltonian berechnet. Sind die Off-Diagonal-Elemente $W_{12} = W_{21} = 0$, so verschieben sich lediglich die Eigenwerte ($E_+ = E_1 + W_{11}$, E_- analog) und die Eigenzustände bleiben gleich. Darum kann man hier die Vereinfachung vornehmen, dass $W_{11} = W_{22} = 0$, wobei $W_{12} \neq 0$. Zusätzlich führt man dann noch die folgenden Größen ein:

$$E_m = \frac{E_1 + E_2}{2}, \qquad \Delta = \frac{E_1 - E_2}{2} \tag{6.4.13}$$

Dabei ist E_m der Mittelwert der Energie der zwei Ausgangszustände und Δ gibt den halben Abstand der Zustände an. Mit diesen Größen gilt $E_1 = E_m + \Delta$ und $E_2 = E_m - \Delta$. Damit erhält man für die Eigenwerte und -energien des gestörten Systems aus den Ergebnissen der Abschnitte 6.4.1 und 6.4.1:

$$E_\pm = E_m \pm \sqrt{\Delta^2 + |W_{12}|^2} \tag{6.4.14}$$

$$|+\rangle = \cos\frac{\theta}{2} \cdot e^{-\mathrm{i}\varphi/2} \cdot |1\rangle + \sin\frac{\theta}{2} \cdot e^{\mathrm{i}\varphi/2} \cdot |2\rangle \tag{6.4.15}$$

$$|-\rangle = -\sin\frac{\theta}{2} \cdot e^{-\mathrm{i}\varphi/2} \cdot |1\rangle + \cos\frac{\theta}{2} \cdot e^{\mathrm{i}\varphi/2} \cdot |2\rangle \tag{6.4.16}$$

$$\tan\theta = \frac{|W_{12}|}{\Delta}. \tag{6.4.17}$$

Abb. 6.4(a) zeigt die Energieniveaus (6.4.14) in Abhängigkeit von der Größe W_{12} der Störung. Ohne Störung $W_{12} = 0$ haben die Niveaus den Abstand 2Δ. Dies ist in der Mitte der Abbildung gezeigt. Je größer die Störung wird, desto weiter entfernen sich die Zustände voneinander. Dies bedeutet, dass sich entartete Zustände ($\Delta = 0$) voneinander entfernen, wenn die Störung eingeschaltet wird. Bei nicht-entarteten Niveaus E_1, E_2 erhöht die Störung den Abstand der Niveaus; es gilt immer:

$$\hbar\omega_\pm = |E_+ - E_-| > |E_1 - E_2| = \hbar\omega_{12}.$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

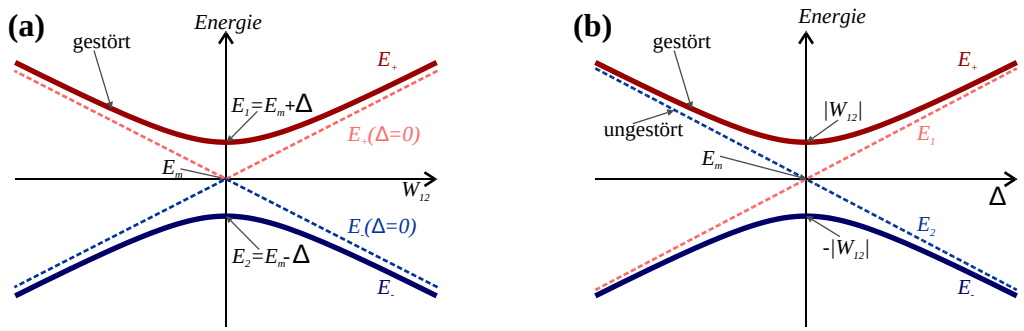


Abb. 6.4: Energieterme des Zwei-Niveau-Systems. **(a)** zeigt die Abhängigkeit von der Größe W_{12} der Störung und **(b)** zeigt die Abhängigkeit der gestörten und ungestörten Niveaus vom Ursprünglichen Niveauabstand 2Δ

In Abb. 6.4(b) sind die Energieterme (6.4.14) in Abhängigkeit des ursprüngliche Niveausabstandes 2Δ aufgetragen. Hier sieht man, dass sie die Energieniveaus nicht mehr kreuzen, wenn eine Störung aktiv ist. Dies nennt man auch *avoided level crossing*.

Beispielsystem für avoided crossing: Ein physikalisches Beispiel ist etwa der Feinstruktur-Zeeman-Effekt (siehe auch 13.3.1). Bei $J = \frac{1}{2}$ existieren zwei entartete Unterniveaus $m_J = \pm\frac{1}{2}$, die sich durch eine Störung $W_{12}(B) = \mu_B m_J B/\hbar$ mit einem Magnetfeld B voneinander entfernen. Hier gilt $\Delta = 0$. Berücksichtig man nun noch die Hyperfeinstrukturaufspaltung, so hebt diese die Entartung bei $B = 0$ auf und es gilt $\Delta > 0$. Nun treffen sich die Niveaus nicht mehr beim Nulldurchgang des Magnetfeldes B, bzw. der Störung W_{12}.

Dynamische Aspekte

Man nehme nun an, dass das System zur Zeit $t = 0$ im Zustand $|\psi(0)\rangle = |1\rangle$ präpariert wird. Wird nun eine Störung eingeschaltet, so ist $|\psi(t)\rangle$ i.A. kein Eigenzustand des Systems mehr und mithin nicht mehr stationär. Aus (6.4.12) folgt dann zusammen mit dem zeitlichen Propagator $\hat{\mathrm{P}}(t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\hat{\mathrm{H}}t}$:

$$|\psi(t)\rangle = e^{i\varphi/2}\left(\cos\frac{\theta}{2}\cdot e^{-iE_+t/\hbar}|+\rangle - \sin\frac{\theta}{2}\cdot e^{-iE_-t/\hbar}|-\rangle\right)$$

Damit ergibt sich dann die Wahrscheinlichkeit $\mathbb{P}_{12}(t)$, das System zum Zeitpunkt $t \geq 0$ im Zustand $|2\rangle$ anzutreffen (verwende: $\sin 2\theta = 2\sin\theta\cdot\cos\theta$):

$$\begin{aligned}
\langle 2|\psi(t)\rangle &= e^{i\varphi/2}\left(\cos\frac{\theta}{2}\cdot e^{-iE_+t/\hbar}\langle 2|+\rangle - \sin\frac{\theta}{2}\cdot e^{-iE_-t/\hbar}\langle 2|-\rangle\right)\\
&= e^{i\varphi}\cdot\cos\frac{\theta}{2}\cdot\sin\frac{\theta}{2}\cdot\left(e^{-iE_+t/\hbar} - e^{-iE_-t/\hbar}\right)\\
\Rightarrow \mathbb{P}_{12}(t) &= |\langle 2|\psi(t)\rangle|^2 = \frac{1}{4}\sin^2\theta\cdot\left(e^{-iE_+t/\hbar} - e^{-iE_-t/\hbar}\right)^2 =\\
&= \sin^2\theta\cdot\sin^2\left(\frac{E_+ - E_-}{2\hbar}\cdot t\right)
\end{aligned}$$

Damit erhält man unter Verwendung der Matrixelemente von $\hat{\mathrm{H}}$:

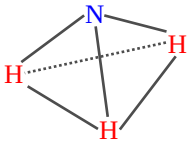
$$\boxed{\mathbb{P}_{12}(t) = \frac{|W_{12}|^2}{|W_{12}|^2 + \Delta^2}\cdot\sin^2\left[\frac{t\cdot\sqrt{|W_{12}|^2 + \Delta^2}}{\hbar}\right]} \tag{6.4.18}$$

Die folgende Abb. 6.5 zeigt die Oszillationen der Wahrscheinlichkeit. Dieses Ergebnis bedeutet, dass eine Kopplung/Störung im Zweizustandssystem zu einer Oszillation zwischen den ursprünglichen Zuständen führt. Ist das System anfangs in $|1\rangle$ präpariert, so kann man es nach einer gewissen Zeit mit hoher Wahrscheinlichkeit in Zustand $|2\rangle$ antreffen. Danach wechselt es wieder in $|1\rangle$ usw. Sowohl die Frequenz, als auch die Amplitude der Oszillationen hängt von der Stärke der Kopplung $|W_{12}|$ ab.

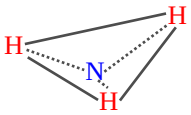
In atomaren Systemen gibt es das ähnliche Phänomen der Rabi-Oszillationen, die in Abschnitt 14 näher erläutert werden.

Ammoniakmolekül als Beispielsystem: Das Ammoniak-Molekül NH_3 besteht aus drei Wasserstoff-Atomen, die eine Ebene aufspannen. Das Stickstoff-Atom befindet sich dann entweder ober- oder unterhalb dieser Ebene. Das so beschriebene System kann als Zwei-Niveau-System betrachtet werden, bei dem zwei entartete Zustände $|1\rangle, |2\rangle$ vorliegen ($\Delta = 0$). Die folgende Abbildung zeigt das:

Zustand 1, Stickstoff oberhalb H-Ebene:



Zustand 2, Stickstoff unterhalb H-Ebene:



Da Wasser- und Stickstoff unterschiedliche Elektronegativität haben ist Ammoniak leicht polar mit einem Dipolmoment $\vec{p}_e$. Eine Störung dieses Systems kann somit durch ein statisches, elektrisches Feld $\vec{E}$ erfolgen. Die Wechselwirkungsenergie ist dann $W_{12}(E) = -\vec{p}_e \cdot \vec{E}$. Aus (6.4.18) lässt sich damit schließen, dass das Ammoniak-Molekül ständig zwischen den Beiden möglichen Konformationen (N oben/unten) hin- und herschwingt. Dies nennt man Inversionsschwinung.

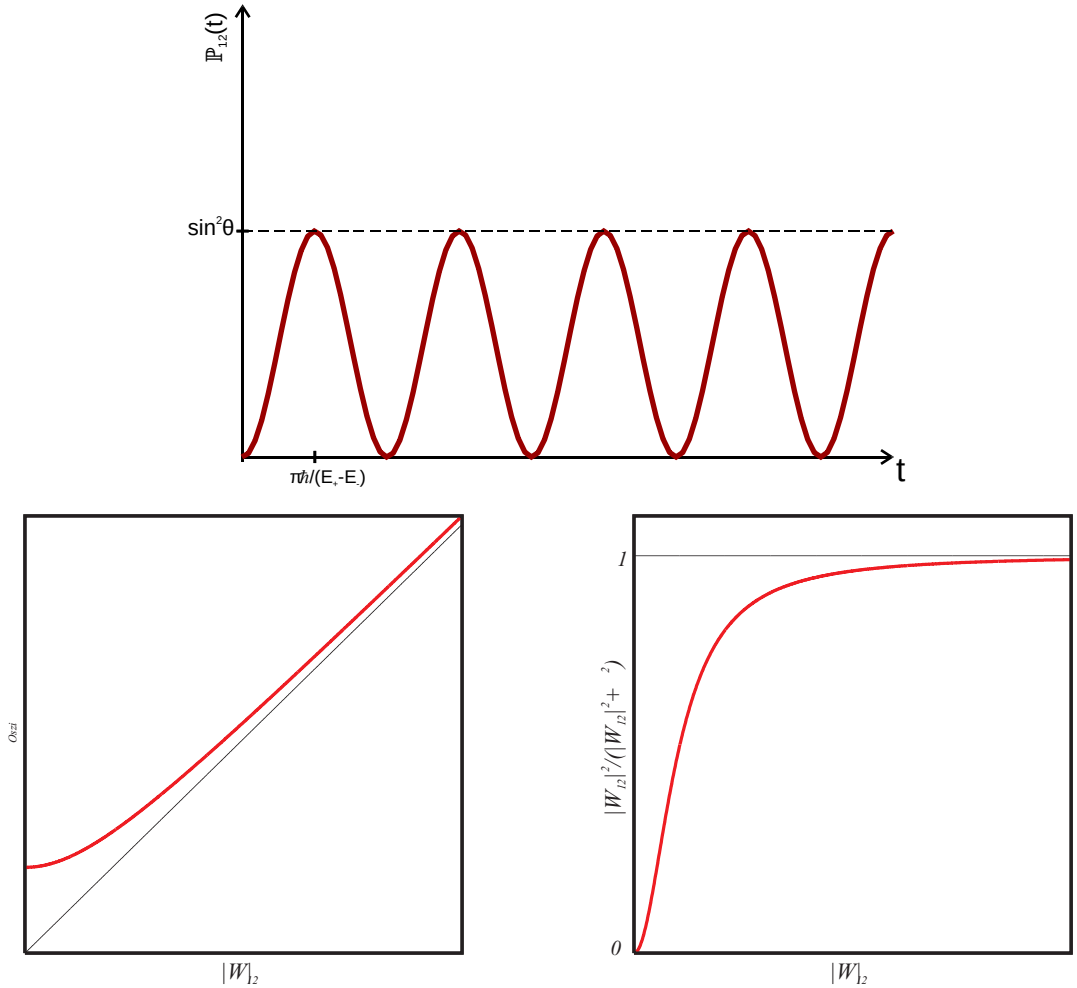


Abb. 6.5: Oszillationen im gestörten Zweizustandssystem. Unten sieht man die Abhängigkeit der Frequenz $\omega_{\text{Oszi}} = \frac{\sqrt{|W_{12}|^2+\Delta^2}}{\hbar}$ und der Amplitude $\frac{|W_{12}|^2}{|W_{12}|^2+\Delta^2}$ der Oszillationen von der Stärke der Störung.

7 Interferenzeffekte

In 4.1.2 wurden Superpositions- und Interferenzeffekte der Lösungen der Schrödingergleichung besprochen. Hier sollen nun einige Beispiele dazu folgen.

7.1 Polarisierte Photonen

Man betrachte Photonen, die parallel zur Winkelhalbierenden zwischen den Basiskets $|e_x\rangle, |e_y\rangle$ polarisiert sind (siehe Abb. 7.1):

$$|e\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e_x\rangle + |e_y\rangle). \tag{7.1.1}$$

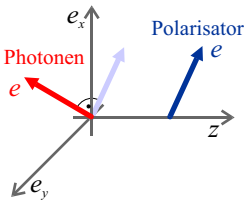


Abb. 7.1: Polarisierte Photonen

Nun analysiert man diese Photonen mit einem Polarisator, der unter $90°$ zu $|e\rangle$ steht:

$$|e'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e_x\rangle - |e_y\rangle). \tag{7.1.2}$$

Nun kann man sich zwei Interpretationen des Zustandes $|e\rangle$ vorstellen:

1. **statistisches Gemisch** mit $\frac{N}{2} \times |e_x\rangle$ und $\frac{N}{2} \times |e_y\rangle$. Der Analysator $|e'\rangle$ lässt dann 50% der Photonen passieren. Dies entrpicht der Interpetation der Gleichung (4.1.6) ohne die Interferenzterme:

$$\mathbb{P}(e') = |\lambda_1|^2 \mathbb{P}_x(e') + |\lambda_2|^2 \mathbb{P}_y(e') = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2}. \tag{7.1.3}$$

2. **Superpositionszustand:** Hier werden die Interferenzterme nicht 0 gesetzt, sodass man erhält:

$$\begin{aligned}\mathbb{P}(e') = |\langle e'|e\rangle|^2 = \frac{1}{4}\left|(\langle e_x| - \langle e_y|) \cdot (|e_x\rangle + |e_y\rangle)\right|^2 = \\ = \frac{1}{4}\left|\langle e_x|e_x\rangle - \langle e_y|e_y\rangle + \langle e_x|e_y\rangle - \langle e_y|e_x\rangle\right|^2 = \frac{1}{4}|1 - 1 + 0 - 0|^2 = 0\end{aligned} \tag{7.1.4}$$

   Der Polarisator lässt also kein Licht passieren, da er unter $90°$ auf der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes steht.

7.2 Dichtematrix-Darstellung

Man kann diese zwei Zustände auch im Dichtematrix-Formalismus darstellen:

1. **statistisches Gemisch:** In der $\{|e_x\rangle, |e_y\rangle\}$-Basis erhält man dann folgende Dichtematrix:

$$\rho \hat{=} |e_x\rangle p \langle e_x| + |e_y\rangle p \langle e_y| = \begin{pmatrix} p & 0 \\ 0 & p \end{pmatrix}, \qquad p = \frac{1}{2}$$

   Die Entropie dieses Zustandes ist (berechnet in der Diagonalbasis $\{|e_x\rangle, |e_y\rangle\}$):

$$S = -k_B \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot \ln\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \ln\frac{1}{2}\right) \approx 0.693 \cdot k_B.$$

Nun misst man wieder mit dem Polarisator in $|e'\rangle$-Stellung:

$$\begin{aligned}\mathbb{P}(e') &= \text{Spur}\{\hat{\rho}\hat{\text{P}}_{e'}\} = \text{Spur}\{\hat{\rho}|e'\rangle\langle e'|\} = \\ &= \text{Spur}\left\{\left(|e_x\rangle\frac{1}{2}\langle e_x| + |e_y\rangle\frac{1}{2}\langle e_y|\right)\cdot\frac{1}{2}\cdot(|e_x\rangle - |e_y\rangle)\cdot(\langle e_x| - \langle e_y|)\right\} = \\ &= \text{Spur}\left\{\left(|e_x\rangle\frac{1}{2}\langle e_x| + |e_y\rangle\frac{1}{2}\langle e_y|\right)\cdot\frac{1}{2}\cdot(|e_x\rangle\langle e_x| - |e_y\rangle\langle e_x| - |e_x\rangle\langle e_y| + |e_y\rangle\langle e_y|)\right\} = \\ &= \text{Spur}\left\{\frac{1}{4}\cdot\left(|e_x\rangle\langle e_x| - |e_x\rangle\langle e_y| - |e_y\rangle\langle e_x| + |e_y\rangle\langle e_y|\right)\right\} = \frac{1}{2}\end{aligned}$$

Dabei verschwinden die Terme $\langle e_x|e_y\rangle$, da die Polarisationen orthogonal sind.

2. **Superpositionszustand:** Der Dichteoperator zum Superpositionszustand $|e\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e_x\rangle + |e_y\rangle)$ ist:

$$\hat{\rho} = |e\rangle\langle e| = \frac{1}{2}\big(|e_x\rangle\langle e_x| + |e_y\rangle\langle e_y| + |e_x\rangle\langle e_y| + |e_y\rangle\langle e_x|\big)$$

In der $\{|e_x\rangle, |e_y\rangle\}$-Basis entspricht dies:

$$\hat{\rho}\hat{=}\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & 1\\ 1 & 1\end{pmatrix}$$

Nun sind also auch die Off-Diagonal-Elemente besetzt. Dies bedeutet, dass dieser Zustand aus einer Superposition (Interferenz) der Basiszustände besteht. Der Projektionsoperator auf den Zustand $|e'\rangle$ hat folgende Matrix-Darstellung:

$$\hat{\text{P}}_{e'}\hat{=}\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & -1\\ -1 & 1\end{pmatrix}$$

Damit gilt:

$$\hat{\rho}\hat{\text{P}}_{e'}\hat{=}\begin{pmatrix}0 & 0\\ 0 & 0\end{pmatrix}$$

Die Spur ist also ebenfalls Null und damit auch der Erwartungswert bei der Messung von $|e'\rangle$. Für eine beliebige Superposition $|\psi\rangle = \lambda_1|e_x\rangle + \lambda_2|e_y\rangle$ hat der Projektor folgende Matrixdarstellung:

$$\hat{\text{P}}_\psi = |\psi\rangle\langle\psi| = (\lambda_1|e_x\rangle + \lambda_2|e_y\rangle)\cdot(\lambda_1^*\langle e_x| + \lambda_2^*\langle e_y|)\hat{=}\begin{pmatrix}|\lambda_1|^2 & \lambda_1\lambda_2^*\\ \lambda_1^*\lambda_2 & |\lambda_2|^2\end{pmatrix}$$

7.3 Aufeinanderfolgende Messungen

Man präpariere ein System im Zustand $|a\rangle$ durch Messung von $\hat{\text{A}}$. Sofort danach messe man den Operator $\hat{\text{C}}$, der mit $\hat{\text{A}}$ nicht vertauscht ($[\hat{A}, \hat{C}] \neq 0$). Man erhält dann die Wahrscheinlichkeit den $\mathbb{P}_a(c)$ den Eigenwert c zu messen, wenn das System im Zustand $|a\rangle$ ist zu:

$$\mathbb{P}_a(c) = |\langle c|a\rangle|^2 \tag{7.3.1}$$

Nun wird der gleiche Versuch wie oben durchgeführt. Zwischen der Messung von $\hat{\text{A}}$ und $\hat{\text{C}}$ wird aber noch der Operator $\hat{\text{B}}$ gemessen, der weder mit $\hat{\text{A}}$ noch mit $\hat{\text{C}}$ vertauscht. Nach der Messung von $\hat{\text{B}}$ befindet sich das System im Eigenzustand $|b\rangle$. Für die Wahrscheinlichkeit zuerst b und danach c zu messen gilt also:

$$\mathbb{P}_a(b,c) = \mathbb{P}_a(b)\cdot\mathbb{P}_b(c) = |\langle b|a\rangle|^2\cdot|\langle c|b\rangle|^2 \tag{7.3.2}$$

Nun stellt sich die Frage, wie sich hieraus $\mathbb{P}_a(c)$ berechnen lässt. Ein Ansatz wäre sicher die Summation über die Wahrscheinlichkeiten aller möglicher Zwischenzustände $|b\rangle$:

$$\mathbb{P}_a(c) \stackrel{?}{=} \sum_b \mathbb{P}_a(b,c) \tag{7.3.3}$$

Dieser Versuch würde aber die Interferenzeffekte nicht berücksichtigen. Geht man also streng nach den Axiomen der Quantenmechanik vor, so erhält man:

$$\mathbb{P}_a(c) \quad = \quad \left|\sum_b \langle c|b\rangle\langle b|a\rangle\right|^2 \quad = \quad \sum_b |\langle c|b\rangle\langle b|a\rangle|^2 \;+\; \text{Re}\quad\left\{\sum_b\sum_{b'\neq b}\langle c|b\rangle\langle b|a\rangle\langle c|b'\rangle^*\langle b'|a\rangle^*\right\} \tag{7.3.4}$$

Man erhält die auch durch einfaches Einschieben der Vollständigkeitsrelation $\mathbb{1} = \sum_b |b\rangle\langle b|$. Man kommt also zu folgendem Schluss:

> Das System besetzt alle Zwischenzustände $|b\rangle$ gleichzeitig. Alle diese Zustände interferieren miteinander und erzeugen so das Endergebnis. Durch Messen der Observablen $\hat{\mathrm{B}}$ legt man aber den Zwischenzustand fest (gewinnt also Information über das System) und die Wahrscheinlichkeit den Eigenwert c zu messen ändert sich ((7.3.1) → (7.3.2)). Dies nennt man dann auch Kollaps der Wellenfunktion. Streng genommen misst man aber nicht mehr die gleiche Wahrscheinlichkeit wie in (7.3.1), da man mehr Information berücksichtigt.

7.4 Mach-Zehnder-Interferometer

Die Ergebnisse des letzten Abschnitt 7.3 lassen sich auf ein Mach-Zehnder-Interferometer anwenden (siehe Abb. 7.2).

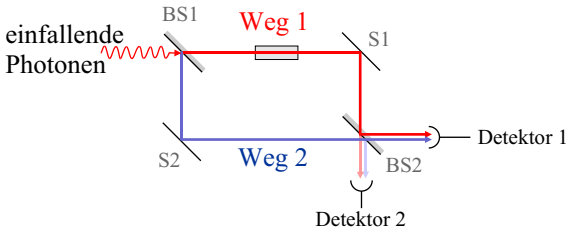


Abb. 7.2: Mach-Zehnder-Interferometer. In einem der Wege ist eine Probe, die zu einer Phasenverzögerung um $\Delta\varphi$ führt.

Bei diesem ist es wichtig zu wissen, dass Licht/Photonen einen Phasensprung von $\pi/2 = 90°$ machen, wenn sie reflektiert werden. Der Durchgang durch einen halbdurchlässigen Spiegel ohne Reflektion führt zu keiner Phasenverzögerung (idealisiert!). Man nehme an, das eingestrahlte Licht sei im Zustand $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|r\rangle + |b\rangle)$. Der erste Strahlteiler (BS1) teilt das Licht in zwei Strahlen, die mit $|r\rangle$ (roter/oberer Weg) und $|b\rangle$ (blauer/unterer Weg) bezeichnet werden. Im oberen (roten) Weg befindet sich ein zusätzliches Objekt, das eine Phasenverzögerung von $\Delta\varphi$ hinzufügt. Die Wege im Interferometer sind ansonsten gleich lang. Dies führt zu den in Phasen in Abb. 7.3.

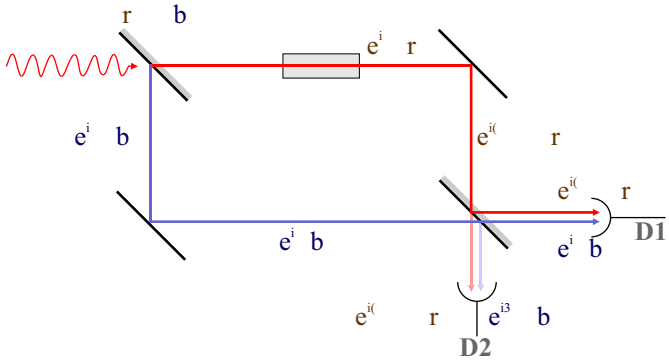


Abb. 7.3: Mach-Zehnder-Interferometer mit eingetragenen Phasen

In den Detektoren kommt es zur Interferenz der Strahlen aus den zwei Teilwegen. Man erhält also:

$$\text{D1}: \quad |\psi_1\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left((e^{i\pi}|b\rangle + e^{i(\pi+\Delta\varphi)}|r\rangle\right) = \frac{-1}{\sqrt{2}}\left(e^{i\Delta\varphi}|r\rangle + |b\rangle\right) \tag{7.4.1}$$

$$\text{D2}: \quad |\psi_2\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left((e^{i3\pi/2}|b\rangle + e^{i(\pi/2+\Delta\varphi)}|r\rangle\right) = \frac{i}{\sqrt{2}}\left(e^{i\Delta\varphi}|r\rangle - |b\rangle\right) \tag{7.4.2}$$

Dies bedeutet, dass es im Detektor D1 zu konstruktiver und im Detektor D2 zu destruktiver Interferenz kommt. Im realen Aufbau hat man nie exakt Linienförmige Lichtstrahlen, sondern leicht divergente Strahlenbündel, was zu Interferenzringen in den Detektoren führt. Die Ringmuster in D1 und D2 sind aufgrund der obigen Ergebnisse komplementär. Es soll nun die Wahrscheinlichkeit für eine Messung an den Detektoren berechnet werden.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Die Messung in den Detektoren lässt sich folgendermaßen beschreiben: Die Frage, ob Licht ankommt oder nicht enstpricht der Messung des Zustandes $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|r\rangle + |b\rangle)$:

$$\mathbb{P}_{D1}(\psi) = |\langle\psi|\psi_1\rangle|^2 = \left|\frac{1}{\sqrt{2}}(\langle r| + \langle b|) \cdot \frac{-1}{\sqrt{2}}\left(e^{i\Delta\varphi}|r\rangle + |b\rangle\right)\right|^2 =$$
$$= \frac{1}{2}\left|e^{i\Delta\varphi}\langle r|r\rangle + e^{i\Delta\varphi}\langle b|r\rangle + \langle r|b\rangle + \langle b|b\rangle\right| = \frac{1}{2}\left|1 + e^{i\Delta\varphi}\right|^2 = \frac{1}{2}(1 + e^{i\Delta\varphi})(1 + e^{-i\Delta\varphi}) =$$
$$= 1 + \cos\Delta\varphi = \underline{\underline{2\cos^2\frac{\Delta\varphi}{2}}} \tag{7.4.3}$$

Entsprechend ergibt sich für den Detektor D2:

$$\mathbb{P}_{D2}(\psi) = |\langle\psi|\psi_2\rangle|^2 = \left|\frac{1}{\sqrt{2}}(\langle r| + \langle b|) \cdot \frac{i}{\sqrt{2}}\left(e^{i\Delta\varphi}|r\rangle - |b\rangle\right)\right|^2 =$$
$$= \frac{1}{2}\left|e^{i\Delta\varphi}\langle r|r\rangle + e^{i\Delta\varphi}\langle b|r\rangle - \langle r|b\rangle - \langle b|b\rangle\right| = \frac{1}{2}\left|e^{i\Delta\varphi} - 1\right|^2 = \frac{1}{2}(e^{i\Delta\varphi} - 1)(e^{-i\Delta\varphi} - 1) =$$
$$= 1 - \cos\Delta\varphi = \underline{\underline{2\sin^2\frac{\Delta\varphi}{2}}} \tag{7.4.4}$$

Für ein idealisiertes System mit $\Delta\varphi = 0$ misst man also nur am Ausgang D1 Photonen, während keine Photonen am Ausgang D2 ankommen. Stellt man nun eine Störquelle in einen der Wege, sodass man die Information erhält welchen Weg ein Photon genommen hat (ein Absorber im blauen Weg führt zur Sicheren Information, dass ein gemessene Photon den roten Weg genommen hat), so bricht die Interferenz zusammen. Die Zustände in den Detektoren sind dann:

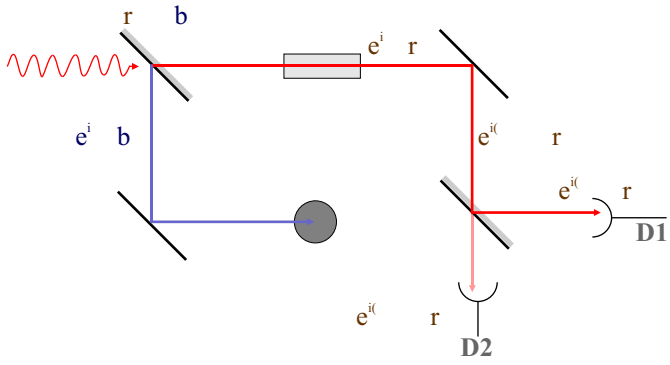


Abb. 7.4: Mach-Zehnder-Interferometer mit Wegmessung/Absorber in einem Teilstrahl

Mathematisch ergibt sich also aus Abb. 7.4:

$$\text{D1}: \quad |\psi_1'\rangle = e^{i(\pi+\Delta\varphi)}|r\rangle \tag{7.4.5}$$
$$\text{D2}: \quad |\psi_2'\rangle = e^{i(\pi/2+\Delta\varphi)}|r\rangle \tag{7.4.6}$$

Die Messung ergibt damit:

$$\text{D1}: \quad \mathbb{P}_{D1}(\psi) = |\langle\psi|\psi_1'\rangle|^2 = \tfrac{1}{2} \tag{7.4.7}$$
$$\text{D2}: \quad \mathbb{P}_{D2}(\psi) = |\langle\psi|\psi_2'\rangle|^2 = \tfrac{1}{2} \tag{7.4.8}$$

Die Interferenz wird also zerstört. Die Phase des Zustandes ist nicht mehr messbar, weil absolute Phasen im Betragsquadrat verschwinden. Nur relative Phasen zwischen Zuständen sind messbar und von Bedeutung.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

8 Harmonischer Oszillator

8.1 Grundlagen

Hamilton-Operator: Ein Teilchen der Masse m befindet sich in einem harmonischen Potential und schwingt mit der Frequenz ω. Der Hamiltonian lautet:

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{\hat{\mathrm{P}}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{\mathrm{X}}^2 \tag{8.1.1}$$

Setzt man für $\hat{\mathrm{X}}$ und $\hat{\mathrm{P}}$ die einheitelosen Operatoren

$$\hat{\mathrm{P}}' := \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} \cdot \hat{\mathrm{P}} \quad \text{und} \quad \hat{\mathrm{X}}' := \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \cdot \hat{\mathrm{X}} \tag{8.1.2a}$$

ein, so erhält man:

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{\hbar\omega}{2}\hat{\mathrm{H}}_0 = \frac{\hbar\omega}{2}\left(\hat{\mathrm{P}'}^2 + \hat{\mathrm{X}'}^2\right); \qquad [\hat{X}', \hat{P}'] = i \tag{8.1.2b}$$

Damit erhält man die Schrödungergleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\right]\psi_n(x) = E_n \cdot \psi_n(x) \tag{8.1.3}$$

Diese Differentialgleichung zweiter Ordnung lässt sich analytisch Lösen und man erhält die Hermite'schen Polynome mit einem zusätzlichen Phasenfaktor als Ergebnis. Es gibt aber noch einen zweiten Lösungsweg, der „algebraische Methode" genannt wird. Noch eine Bemerkung zur Notation. Im folgenden werden an einigen Stellen die Striche bei den Operatoren (8.1.2a) weggelassen. Aus den Vorfaktoren ergibt sich ja eindeutig, um welche Operatoren es sich handelt.

8.2 Lösung mit Hilfe der algebraischen Methode

Im ganzen folgenden Abschnitt geht man von der dimensionslosen Gleichung aus:

$$\frac{\hbar\omega}{2}\left(\hat{\mathrm{P}'}^2 + \hat{\mathrm{X}'}^2\right)|\psi\rangle = E_n|\psi\rangle \quad \text{mit:} \quad \hat{\mathrm{P}}' := \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} \cdot \hat{\mathrm{P}}, \quad \hat{\mathrm{X}}' := \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \cdot \hat{\mathrm{X}}$$

Zunächst führt man neue Operatoren $\hat{\mathrm{a}}, \hat{\mathrm{a}}^\dagger$ ein:

Definition 8.1 (Auf-/Absteigeoperatoren)

$$\hat{\mathrm{a}} := \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{\mathrm{X}}' + i\hat{\mathrm{P}}'\right) \tag{8.2.1a}$$

$$\hat{\mathrm{a}}^\dagger := \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{\mathrm{X}}' - i\hat{\mathrm{P}}'\right) \tag{8.2.1b}$$

Aus diesen Operatoren erhält man sofort auch:

$$\hat{\mathrm{X}}' = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{\mathrm{a}}^\dagger + \hat{\mathrm{a}}\right) \tag{8.2.2a}$$

$$\hat{\mathrm{P}}' = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{\mathrm{a}}^\dagger - \hat{\mathrm{a}}\right) \tag{8.2.2b}$$

Die Operatoren $\hat{\mathrm{a}}, \hat{\mathrm{a}}^\dagger$ sind nicht hermite'sch und erfüllen die folgende Vertauschungsrelation:

$$[\hat{\mathrm{a}}, \hat{\mathrm{a}}^\dagger] = \frac{1}{2} \cdot [\hat{\mathrm{X}}' + i\hat{\mathrm{P}}', \hat{\mathrm{X}}' - i\hat{\mathrm{P}}'] = \frac{i}{2} \cdot [\hat{\mathrm{P}}', \hat{\mathrm{X}}'] - \frac{i}{2} \cdot [\hat{\mathrm{X}}', \hat{\mathrm{P}}'] = 1 \tag{8.2.3}$$

Definition 8.2 (Besetzungszahloperator)

$$\hat{n} := \hat{a}^\dagger \cdot \hat{a} \tag{8.2.4}$$

Mit ihm kann man den Kommutator $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]$ aus (8.2.3) noch anders ausdrücken:

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a} \cdot \hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \cdot \hat{a} = \hat{a} \cdot \hat{a}^\dagger - \hat{n} = 1 \tag{8.2.5}$$

Zusätzlich gelten die folgenden Vertauschungsrelationen zwischen Auf- und Absteigeoperatoren und dem Besetzungszahloperator:

$$[\hat{n}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}] = \hat{a}^\dagger \hat{a}\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^\dagger \hat{a} = \underbrace{[\hat{a}^\dagger, \hat{a}]}_{=-1} \hat{a} = -\hat{a}$$

$$[\hat{n}, \hat{a}^\dagger] = [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} = \hat{a}^\dagger \underbrace{[\hat{a}^\dagger, \hat{a}]}_{=1} = \hat{a}^\dagger$$

Die letzten Ergebnisse kann man zusammenfassen:

Korollar 8.1 (Kommutatorrelationen am harmonischen Oszillator)

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1, \quad [\hat{n}, \hat{a}] = -\hat{a}, \quad [\hat{n}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \tag{8.2.6}$$

Für den Besetzungszahloperator $\hat{n}$ erhält man:

$$\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a} = \frac{1}{2}(\hat{X}' + i\hat{P}')(\hat{X}' - i\hat{P}') = \frac{1}{2}(\hat{X}'^2 + \hat{P}'^2 + i\hat{P}'\hat{X}' - i\hat{X}'\hat{P}') = \frac{1}{2}(\hat{X}'^2 + \hat{P}'^2 - 1) \tag{8.2.7}$$

Daraus ergibt sich $\hat{n} + \frac{1}{2} = \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}(\hat{X}'^2 + \hat{P}'^2)$. Vergleicht man dies mit dem Hamiltonian des Systems $\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{X}'^2 + \hat{P}'^2)$, so findet man die neue Darstellung:

$$\boxed{\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{X}'^2 + \hat{P}'^2) = \hbar\omega \cdot \left(\hat{n} + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega \cdot \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2}\right)} \tag{8.2.8}$$

Außerdem gilt auch: $\hat{H} = \hbar\omega \cdot \left(\hat{a}\hat{a}^\dagger - \frac{1}{2}\right)$. Bisher war das Problem das Auffinden der Eigenwerte und Eigenzustände der Schrödingergleichung in der Form (8.1.3). Diese Aufgabenstellung lässt sich jetzt umformulieren: Es genügt nämlich die Eigenwerte ν und die Eigenzustände $|\nu^i\rangle$ des Operators $\hat{n}$ zu finden. Mit diesen ergibt sich die Eigenwertgleichung:

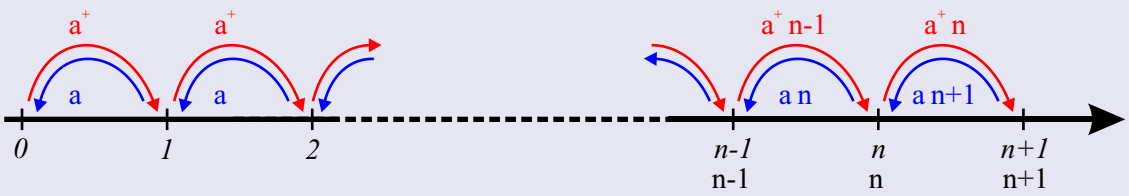
$$\boxed{\hat{n}|\nu^i\rangle = \nu|\nu^i\rangle} \tag{8.2.9}$$

Dabei ist i die Entartung des Zustandes. Für die bisher eingeführten Operatoren kann man folgende Eigenschaften ableiten:

Korollar 8.2 (Eigenschaften der Operatoren $\hat{a}, \hat{a}^\dagger$ und $\hat{n}$)

1. *Für alle Eigenwerte ν des Operators $\hat{n}$ gilt: $\nu \geq 0$.*
2. *Der Vektor $\hat{a}|\nu^i\rangle$ ist der Nullvektor für $\nu = 0$ und Eigenvektor von $\hat{n}$ zum Eigenwert $\nu - 1$ für $\nu > 0$. Man schreibt deswegen $|(\nu-1)^i\rangle := \hat{a}|\nu^i\rangle$.*
3. *Der Vektor $\hat{a}^\dagger|\nu^i\rangle$ ist nie der Nullvektor. Er ist aber Eigenvektor von $\hat{n}$ zum Eigenwert $\nu + 1$ für $\nu > 0$. Man schreibt deswegen $|(\nu+1)^i\rangle := \hat{a}^\dagger|\nu^i\rangle$.*
4. *Das Spektrum des Operators $\hat{n}$ ist diskret und die Eigenwerte sind ganze Zahlen $\nu \in \mathbb{N}$.*

Dadurch wird das Spektrum des Operators $\hat{n}$ festgelegt. Am besten veranschaulicht man das in der folgenden Abbildung:



Das eben eingeführte Korollar 8.2 lässt sich leicht **beweisen**:

1. Die Norm eines QM-Zustandes ist sicher positiv semidefinit, also:

$$\left\|\hat{a}|\nu^i\rangle\right\|^2 \geq 0 \tag{8.2.10}$$

Damit gilt dann auch:

$$0 \leq \left\|\hat{a}|\nu^i\rangle\right\|^2 = \langle\nu^i|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\nu^i\rangle = \langle\nu^i|\hat{n}|\nu^i\rangle = \nu\langle\nu^i|\nu^i\rangle$$

Da $\langle\nu^i|\nu^i\rangle \geq 0$ sicher gilt, muss sofort $\nu \geq 0$ folgen. □

2. Für $\nu = 0$ gilt sicher auch (8.2.10). Analog zu oben rechnet man dann

$$\left\|\hat{a}|\nu^i\rangle\right\|^2 = \nu\langle\nu^i|\nu^i\rangle = 0.$$

Daraus folgt sofort $|\nu^i\rangle = 0$.Für $\nu > 0$ gilt sicher auch $\left\|\hat{a}|\nu^i\rangle\right\|^2 \neq 0$. Mit den Kommutatorrelationen (8.2.6) gilt nun:

$$\hat{a}|\nu^i\rangle = -[\hat{n},\hat{a}]|\nu^i\rangle = -(\hat{n}\hat{a} - \hat{a}\hat{n})|\nu^i\rangle = \hat{a}\hat{n}|\nu^i\rangle - \hat{n}(\hat{a}|\nu^i\rangle)$$

Daraus erhält man:

$$\hat{n}(\hat{a}|\nu^i\rangle) = -\hat{a}|\nu^i\rangle + \hat{a}(\hat{n}|\nu^i\rangle) = \hat{a}(-1+\nu)|\nu^i\rangle = (\nu-1)(\hat{a}|\nu^i\rangle) \qquad \square$$

3. Der Beweis zu Punkt 3 läuft fast analog zu Punkt 2. Man rechnet wieder mit der Vektornorm:

$$0 \leq \left\|\hat{a}^\dagger|\nu^i\rangle\right\|^2 = \langle\nu^i|\hat{a}\hat{a}^\dagger|\nu^i\rangle = \langle\nu^i|\hat{n}+1|\nu^i\rangle = (\nu+1)\underbrace{\langle\nu^i|\nu^i\rangle}_{\geq 0}$$

Damit gilt wegen $\nu \geq 0$ auch $\nu + 1 \geq 1$. Daraus erhält man $|\nu^i\rangle \neq 0$. Außerdem erhält man wieder mit (8.2.6):

$$\hat{a}^\dagger|\nu^i\rangle = [\hat{n},\hat{a}^\dagger]|\nu^i\rangle \quad \Rightarrow \quad \hat{n}\hat{a}^\dagger|\nu^i\rangle = \hat{a}^\dagger\hat{n}|\nu^i\rangle + \hat{a}^\dagger|\nu^i\rangle = (\nu+1)(\hat{a}^\dagger|\nu^i\rangle) \qquad \square$$

4. Angenommen es gibt einen Eigenwert $\nu \notin \mathbb{N}$, der aber streng größer 0 ist. Dann kann man mit Hilfe von Punkt 3 und dem Operator $\hat{a}$ durch p-fache Anwendung ($p \geq \nu$) einen Eigenwert zu $\hat{n}$ konstruiert werden der negativ ist. Nach Punkt 2 ist nämlich $\hat{a}^p|\nu^i\rangle$ ein Eigenvektor zum Eigenwert $\nu - p < 0$. Dies ist aber nach Punkt 1 verboten, sodass die Behauptung durch Widerspruch folgt. □

Damit ergeben sich nach dem oben gesagten die Eigenwerte des harmonischen Oszillators:

Korollar 8.3 (Lösung des harmonischen Oszillators)

1. *Der Hamilton-Operator des quantenharmonischen Oszillators* $\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{n}} + \frac{1}{2} = \frac{\hat{\mathrm{P}}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\hat{\mathrm{X}}^2$ *hat die folgenden, sämtlich nicht-entarteten Eigenwerte:*
$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{8.2.11a}$$

2. *Der Grundzustand* $|0\rangle$ *ist in der Ortsdarstellung:*
$$\varphi_0(x) = \langle x|0\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \cdot e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2} \tag{8.2.11b}$$

3. *Das* n*-te Niveau des harmonischen Oszillators lautet in der Ortsdarstellung*
$$\varphi_n(x) = \langle x|n\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \cdot H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \cdot x\right) \cdot e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2} \tag{8.2.11c}$$
Dabei sind die $H_n(x)$ *die sog. Hermite'schen Polynome, die in 8.4 eingeführt werden. Die Lösungen können durch* n*-fache Anwendung des Aufsteigeoperators* $\hat{\mathrm{a}}^\dagger$ *aus dem Grundzustand* $|0\rangle$ *gewonnen werden:*
$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{\mathrm{a}}^\dagger)^n|0\rangle \tag{8.2.11d}$$
Der Faktor $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ *sorgt für die Normierung dieses Zustandes.*

4. *Da die Hermite'schen Polynome orthonormiert sind, bilden auch die Zustände* $\{|n\rangle\}$ *eine (unendliche) orthonormierte Eigenbasis des Operators* $\hat{\mathrm{H}}$*:*
$$\langle n|m\rangle = \delta_{n,m} \tag{8.2.11e}$$

5. *Man erhält noch folgende Beziehungen für die Auf- und Absteiger:*
$$\hat{\mathrm{a}}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \qquad \hat{\mathrm{a}}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \tag{8.2.11f}$$

Beweis:

2. Nach Korollar 8.2, Punkt 2 gilt für den Grundzustand $\hat{\mathrm{a}}|0\rangle = 0$. Zusammen mit (8.2.1a) ergibt sich daraus die folgende Differentialgleichung:
$$\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\varphi_0(x) = -\frac{d\varphi_0(x)}{dx} \tag{8.2.12}$$
Diese DGl. zweiten Grades wird durch eine Gauß-Funktion gelöst. Die Lösung lautet gerade (8.2.11b). Da es keine weiteren Lösungen dieser DGl gibt, die nicht linear von (8.2.12) abhängen ist dieser Eigenzustand auch nicht entartet. □

3. Die Richtigkeit der Lösung (8.2.11c) beweist man durch Einsetzen. Dass alle Eigenwerte nicht-entartet sind kann man auch algebraisch zeigen: Dazu verwendet man ein Induktionsargument. Den Anfang bildet der nicht-entartete Zustand $|0\rangle$. Danach geht man von einem nicht-entarteten Niveau $|n\rangle$ aus und betrachtet $\hat{\mathrm{n}}|n+1\rangle = (n+1)|n+1\rangle$. Man weis, dass $\hat{\mathrm{a}}|n+1\rangle$ nicht Null ist und Eigenvektor zum Eigenwert n. Da er nicht-entartet ist, gibt es sicher eine Zahl c^i, mit der $\hat{\mathrm{a}}|n+1\rangle = c^i|n\rangle$ gilt. Wendet man auf beiden Seiten dieser Gleichung $\hat{\mathrm{a}}^\dagger$ an, so erhält man:
$$\hat{\mathrm{a}}^\dagger\hat{\mathrm{a}}|(n+1)^i\rangle = \hat{\mathrm{n}}|(n+1)^i\rangle = c^i\hat{\mathrm{a}}^\dagger|n\rangle = c^i|n+1\rangle.$$
Damit gilt $|(n+1)^i\rangle = \frac{c^i}{n+1}\hat{\mathrm{a}}^\dagger|n\rangle$ und alle Eigenvektoren zum Eigenwert $n+1$ sind proportional zu $\hat{\mathrm{a}}^\dagger|n\rangle$. Damit sind sie auch alle nicht-entartet. □

Die folgende Abb. 8.1 zeigt ersten Grundzustände des harmonischen Oszillators. Außerdem sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten abgebildet, die sich als Betragsquadrat $\mathbb{P}_n(x) = |\langle x|n\rangle|^2$ ergeben.

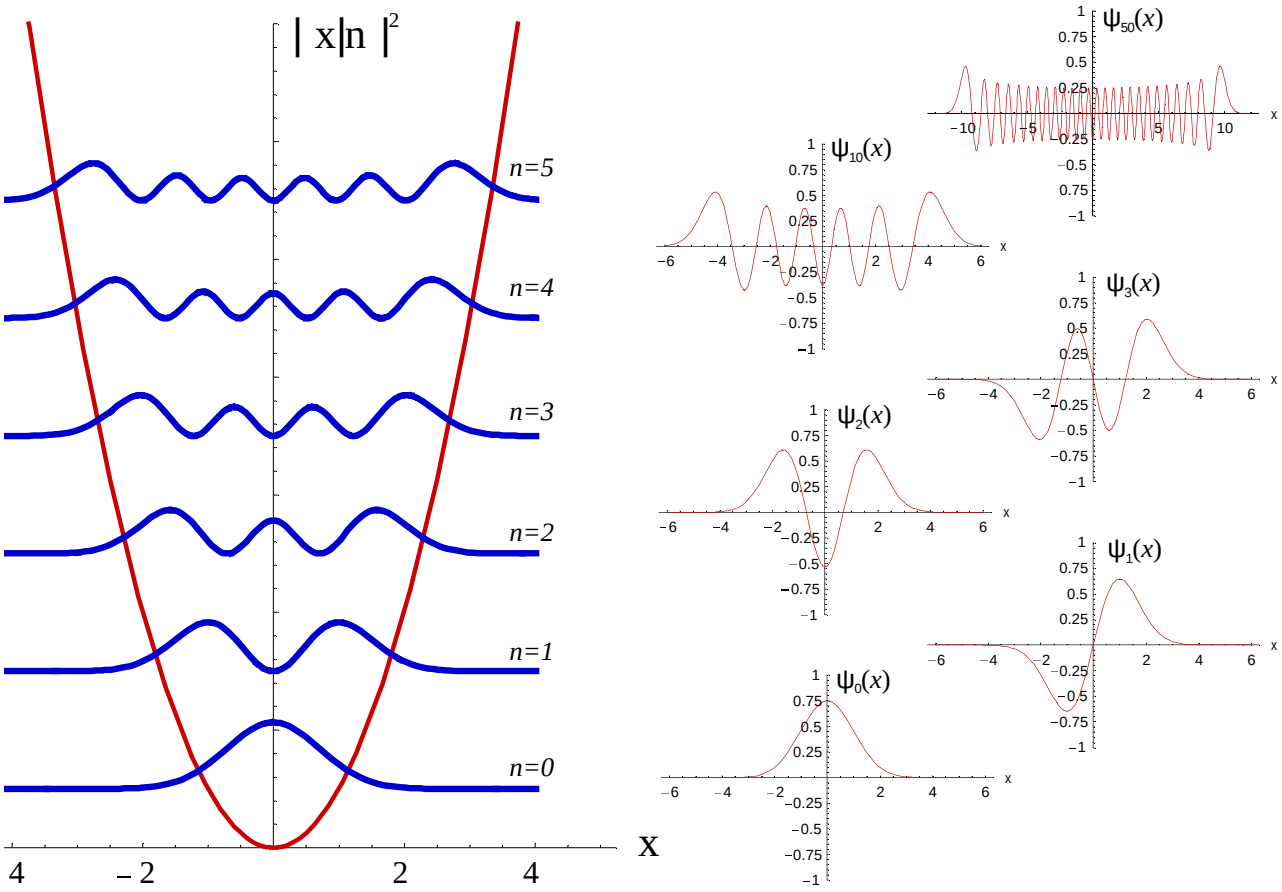


Abb. 8.1: Eigenzustände des harmonischen Oszillators, sowie deren Betragsquadrat (Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Zum Schluss erhält man noch die Matrix-Darstellung der verwendeten Operatoren in der Eigenbasis des Hamilton-Operators $\hat{H}$ aus (8.2.1a), (8.2.1b), (8.2.2a) und (8.2.2b) in Verbindung mit (8.2.11e):

$$\begin{aligned}
\langle m|\hat{a}|n\rangle &= \sqrt{n+1}\,\delta_{m,n+1} \\
\langle m|\hat{a}^\dagger|n\rangle &= \sqrt{n}\,\delta_{m,n-1} \\
\langle m|\hat{X}|n\rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left[\sqrt{n+1}\,\delta_{m,n+1} + \sqrt{n}\,\delta_{m,n-1}\right] \\
\langle m|\hat{P}|n\rangle &= i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\left[\sqrt{n+1}\,\delta_{m,n+1} - \sqrt{n}\,\delta_{m,n-1}\right]
\end{aligned} \tag{8.2.13a}$$

Oder als Matrizen geschrieben:

$$(\hat{a}) = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \end{pmatrix} \qquad (\hat{a}^\dagger) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \end{pmatrix}$$

$$(\hat{X}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \end{pmatrix} \qquad (\hat{X}) = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{1} & 0 & 0 & \dots & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & -\sqrt{2} & 0 & \dots & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{3} & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \end{pmatrix}$$

8.3 Physikalische Diskussion

Aufgrund der Matrixelemente in (8.2.11d) sind alle Orts- und Impulsmittelwerte 0:

$$\boxed{\left\langle \hat{X} \right\rangle = \langle \hat{P} \rangle = 0}$$

Die Standardabweichungen werden umso größer, je höher die Energie des Systems ist. Dies kann man leicht berechnen. Zunächst berechnet man dazu:

$$\hat{\mathrm{X}}^2 = \frac{\hbar}{2m\omega}((\hat{\mathrm{a}}^\dagger)^2 + \hat{\mathrm{a}}\hat{\mathrm{a}}^\dagger + \hat{\mathrm{a}}^\dagger\hat{\mathrm{a}} + \hat{\mathrm{a}}^2), \qquad \hat{\mathrm{P}}^2 = \frac{-m\hbar\omega}{2}((\hat{\mathrm{a}}^\dagger)^2 - \hat{\mathrm{a}}\hat{\mathrm{a}}^\dagger - \hat{\mathrm{a}}^\dagger\hat{\mathrm{a}} + \hat{\mathrm{a}}^2)$$

Daraus erhält man dann die Standardabweichungen:

$$(\Delta\hat{\mathrm{X}})^2 = \left(\langle n|\hat{\mathrm{X}}^2|n\rangle - \langle n|\hat{\mathrm{X}}|n\rangle^2\right)^2 = \langle n|\hat{\mathrm{X}}^2|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right) m\hbar\omega$$

und

$$(\Delta\hat{\mathrm{P}})^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{\hbar}{m\omega}.$$

Der klassische harmonische Oszillator hat die Hamilton-Funktion $H = T + V = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$. Seine Bewegungsgleichung wird durch $x(t) = x_0 \cdot \cos(\omega t)$ gelöst. Für $t = 0$ ist $x(0) = x_0$ sowie $p(0) = 0$ und man erhält aus der Hamiltonfunktion, die gleich der Gesamtenergie E sein muss, einen Ausdruck für die Amplitude der Schwingung x_0:

$$x_0 = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}.$$

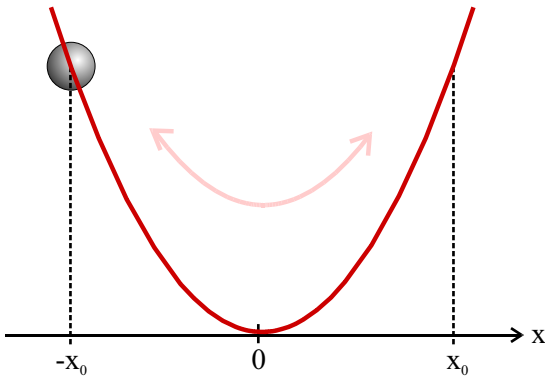


Abb. 8.2: Teilchen im harmonischen Potential

Die Abb. 8.2 veranschaulicht die Bewegung. Man überlegt sich leicht, dass das Teilchen die längste Zeit eine Periode in der Umgebung der Punkt $\pm x_0$ verbringt, da diese gerade die Umkehrpunkt darstellen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit wird also dort einem Maximum zustreben. Dieses Verhalten sieht man auch bei $|\langle x|n\rangle|^2$ für sehr große n (klassischer Grenzfall, siehe Abb. 8.3). Die Schwankungen der Aufenthaltswahrscheinlichkeit werden dann bedeutungslos. Drückt man die Schwankungsquadrate mit der Energie E_n des Zustandes aus, so erhält man:

$$\Delta\hat{\mathrm{X}} = \sqrt{E_n m} \propto \sqrt{E_n}$$

Dieser Wert skaliert genau wie der klassische Wert mit $\sqrt{E}$ und befindet sich in der selben Größenordnung.

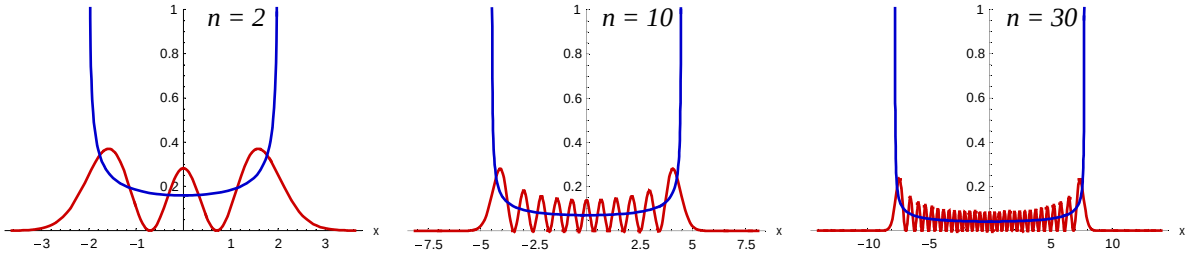


Abb. 8.3: Klassischer Grenzfall des harmonischen Oszillators. Dargestellt ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den quantenmechanischen Oszillator (rot) und für einen äquivalenten klassischen Oszillator (blau) für verschiedene Quantenzahlen $n = 2, 10, 30$.

8.4 Die Hermite'schen Polynome

In der Lösung des quantenmechanische harmonischen Oszillators treten die Polynome $H_n(x)$ auf, die als hermite'sche Polynome bezeichnet werden. Sie lassen sich folgendermaßen darstellen:

$$\boxed{H_n(x) = (-1)^n e^{x^2/2}\frac{d^n}{dx^n}e^{-x^2/2}} \tag{8.4.1}$$

Außerdem gilt die folgende einfache Rekursionsformel:

$$\boxed{H_{n+1}(x) = x \cdot H_n(x) - nH_{n-1}(x)} \tag{8.4.2}$$

Die Hermite'schen Polynome erfüllen die folgende Orthogonalitätsrelation:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2} H_n(x) H_m(x)\, dx = n!\sqrt{2\pi}\delta_{n,m}. \tag{8.4.3}$$

Zusätzlich gelten die folgenden „Rechenregeln" für Differentiation und Integration:

$$\frac{dH_n(x)}{dx} = 2n \cdot H_{n-1}(x), \qquad \int H_n(x)\, dx = \frac{1}{2n+2} \cdot H_{n+1}(x) \tag{8.4.4}$$

Außerdem sind sie partikuläre Lösungen der linearen Differentialgleichung

$$y'' - 2xy' + 2ny = 0 \tag{8.4.5}$$

In der folgenden Abb. 8.4 sind einige Hermite'sche Polynome als Grafik und explizit dargestellt. Man sieht hier leicht, dass die Polynome abwechselnd symmetrisch und antisymmetrisch sind, da jedes olynom zu geradem n nur gerade Potenzen von x un jedes Polynom zu ungeradem n nur ungerade Potenzen in x enthält. Außerdem ist das n-te Hermite'sche Polynom ein Polynom n-ten Grades.

n	$H_n(x)$
1	$2x$
2	$-2 + 4x^2$
3	$-12x + 8x^3$
4	$12 - 48x^2 + 16x^4$
5	$120x - 160x^3 + 32x^5$
6	$-120 + 720x^2 - 480x^4 + 64x^6$
7	$-1680x + 3360x^3 - 1344x^5 + 128x^7$
8	$1680 - 13440x^2 + 13440x^4 - 3584x^6 + 256x^8$

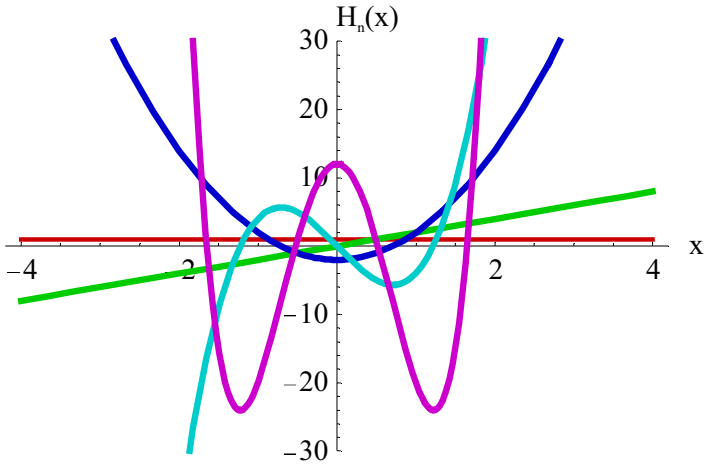


Abb. 8.4: Die Hermite'schen Polynome für $n = 0..4$ als Zeichnung und für $n = 1..8$ in expliziter Form.

8.5 Dreidimensionaler harmonischer Oszillator

Ein Teilchen befinde sich in einem dreidimensionalen harmonischen Potential, das in alle Richtungen gleich aussieht (gleiches ω). Der Hamilton-Operator hat dann folgende Form:

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{1}{2m}(\hat{\mathrm{P}}_x^2 + \hat{\mathrm{P}}_y^2 + \hat{\mathrm{P}}_z^2) + \frac{m\omega^2}{2}(\hat{\mathrm{X}}^2 + \hat{\mathrm{Y}}^2 + \hat{\mathrm{Z}}^2) \tag{8.5.1}$$

Die Lösung lässt sich auch als Tensorprodukt im Zustandsraum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_x \otimes \mathcal{H}_y \otimes \mathcal{H}_z$ darstellen, was einen Produktansatz nahe legt:

$$|\varphi\rangle = |\varphi_x\rangle|\varphi_y\rangle|\varphi_z\rangle, \qquad \varphi(x,y,z) = \varphi_x(x) \cdot \varphi_y(y) \cdot \varphi_z(z) \tag{8.5.2}$$

Damit zerfällt die Schrödingergleichung aber in drei einzeln zu lösenden Schrödingergleichungen, die dem 1-dim. Oszillator entsprechen. Man erhält dann mit (8.5.2) die entsprechenden Lösungen aus dem bisher gesagten. Nur das Spektrum von $\hat{\mathrm{H}}$ ist nun (im Gegensatz zum harm. Oszillator) entartet. Das Teilchen kann also in x-, y- und z-Richtung unterschiedlich stark schwingen. Für die Eigenwerte n gilt die folgende Gleichung:

$$n = n_x + n_y + n_z \tag{8.5.3}$$

Damit ist der Grundzustand nicht-entartet (hier ist zwingend $n_x = n_y = n_z = 0$). Der Zustand $n = 1$ ist dreifach entartet, weil $(n_x, n_y, n_z) \in \{(1,0,0); (0,1,0); (0,0,1)\}$ gelten muss. Der Zustand $n = 2$ ist dann schon 6-fach entartet ($(n_x, n_y, n_z) \in \{(2,0,0); (0,2,0); (0,0,2); (1,1,0); (0,1,1); (1,0,1)\}$) usw.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

8.6 Harmonischer Oszillator im Heisenberg-Bild

Man betrachte den eindimensionalen harmonischen Oszillator:

$$\hat{\mathrm{H}}_H = \frac{1}{2m}\hat{\mathrm{P}}_H^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{\mathrm{Q}}_H^2$$

Orts- und Impuls-Operator sind beide explizit zeitunabhängig, also folgt aus der Heisenberg-Gleichung für die beiden Operatoren (Das tiefgestellte H für Heisenberg-Operatoren wird im folgenden weggelassen. Schrödinger-Operatoren werden durch ein tiefgestelltes S gekennzeichnet):

$$\frac{dQ(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{Q}, \hat{H}]; \qquad \frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{P}, \hat{H}]$$

Daraus erhält man dann:

$$\frac{d\hat{\mathrm{Q}}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\left(\hat{\mathrm{Q}}\hat{\mathrm{H}} - \hat{\mathrm{H}}\hat{\mathrm{Q}}\right) = \frac{1}{i\hbar}\left(\frac{1}{2m}\hat{\mathrm{Q}}\hat{\mathrm{P}}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{\mathrm{Q}}^3 - \frac{1}{2m}\hat{\mathrm{P}}^2\hat{\mathrm{Q}} - \frac{1}{2}m\omega^2\hat{\mathrm{Q}}^3\right)$$

Hier entfallen dann die Terme $\frac{1}{2}m\omega^2\hat{\mathrm{Q}}^3$. Mit der Kommutatorrelation $[\hat{Q}, \hat{P}] = i\hbar$ folgert man, dass $\hat{\mathrm{Q}}\hat{\mathrm{P}} = i\hbar + \hat{\mathrm{P}}\hat{\mathrm{Q}}$ und dass $\hat{\mathrm{P}}\hat{\mathrm{Q}} = \hat{\mathrm{Q}}\hat{\mathrm{P}} - i\hbar$. Damit ergibt sich dann weiter

$$\frac{d\hat{\mathrm{Q}}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\left(\frac{1}{2m}(\hat{\mathrm{P}}\hat{\mathrm{Q}} + i\hbar)\hat{\mathrm{P}} - \frac{1}{2m}\hat{\mathrm{P}}(\hat{\mathrm{Q}}\hat{\mathrm{P}} - i\hbar)\right) = \frac{1}{i\hbar \cdot 2m} \cdot \hat{\mathrm{P}} \cdot 2i\hbar = \frac{\hat{\mathrm{P}}}{m}$$

Auf analoge Weise erhält man aus der zweiten Gleichung ein Ergebnis. Man hat also insgesamt:

$$\frac{d\hat{\mathrm{Q}}(t)}{dt} = \frac{\hat{\mathrm{P}}}{m} \quad \text{und} \quad \frac{d\hat{\mathrm{P}}(t)}{dt} = -m\omega^2\hat{\mathrm{Q}}$$

Durch einmaliges Ableiten einer Gleichung kann man dieses System entkoppeln und erhält zwei Schwingungsgleichungen:

$$\frac{d^2\hat{\mathrm{Q}}(t)}{dt^2} = -\omega^2\hat{\mathrm{Q}} \quad \text{und} \quad \frac{d^2\hat{\mathrm{P}}(t)}{dt^2} = -\omega^2\hat{\mathrm{P}}$$

Für diese setzt man die allgemeine Lösung an:

$$\hat{\mathrm{Q}}(t) = \hat{\mathrm{A}}_1 e^{i\omega t} + \hat{\mathrm{B}}_1 e^{-i\omega t} \quad \text{und} \quad \hat{\mathrm{P}}(t) = \hat{\mathrm{A}}_2 e^{i\omega t} + \hat{\mathrm{B}}_2 e^{-i\omega t}$$

Durch Einsetzen dieser Lösungen in die ursprünglichen Gleichungen für $d\hat{\mathrm{Q}}/dt$ und $d\hat{\mathrm{P}}/dt$ erhält man:

$$\hat{\mathrm{A}}_2 = im\omega\hat{\mathrm{A}}_1 \quad \text{und} \quad \hat{\mathrm{B}}_2 = -im\omega\hat{\mathrm{B}}_1$$

Unter Verwendung der Anfangsbedingungen für $t = 0$

$$\hat{\mathrm{Q}}(t=0) = \hat{\mathrm{Q}}_S \quad \text{und} \quad \hat{\mathrm{P}}(t=0) = \hat{\mathrm{P}}_S$$

ergibt sich dann für die Heisenberg-Operatoren:

$$\hat{\mathrm{Q}}(t) = \hat{\mathrm{Q}}_S\cos(\omega t) + \frac{1}{m\omega}\hat{\mathrm{P}}_S\sin(\omega t) \quad \text{und} \quad \hat{\mathrm{P}}(t) = \hat{\mathrm{P}}_S\cos(\omega t) - m\omega\hat{\mathrm{Q}}_S\sin(\omega t).$$

8.7 Anwendung des Ritz'schen Variationsverfahrens auf den harmonischen Oszillator

Es ist der Hamilton-Operator für den eindimensionalen harmonischen Oszillator gegeben

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

und die Funktionenschar

$$u(x, \alpha) = \frac{1}{\alpha^2 + x^2}, \qquad x \in \mathbb{R}, \alpha > 0.$$

Für diese gilt:

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial x} &= -(\alpha^2+x^2)\cdot 2x = \frac{-2x}{(x^2+\alpha^2)^2}\\ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} &= 8x^2(\alpha^2+x^2)^{-3} - \frac{2}{(x^2+\alpha^2)^2}\end{aligned}$$

Der Erwartungswert des Hamiltonians ist:

$$\langle\hat{H}\rangle = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq E_0$$

Dies gilt für beliebige $|\psi\rangle$. E_0 ist also der kleinste Erwartungswert von $\hat{\mathrm{H}}$, also gerade die Grundzustandsenergie. Man nimmt nun an, dass sich $|\psi\rangle$, wie $u(x,\alpha)$ verhält und minimiert $\langle\hat{H}\rangle(\alpha)$:

$$\begin{aligned}\langle u|\hat{H}|u\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} u^*\left(\frac{m\omega^2x^2}{2} - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)u\,dx =\\ &\overset{\boxed{\text{Symm. von } u}}{=} m\omega^2\int_0^{\infty} x^2u^2\,dx - \frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{\alpha^2+x^2}\left(\frac{8x^2}{(\alpha^2+x^2)^3} - \frac{2}{(x^2+\alpha^2)^2}\right)dx =\\ &= m\omega^2\int_0^{\infty}\frac{x^2}{(\alpha^2+x^2)^2}\,dx - \frac{16\hbar^2}{2m}\int_0^{\infty}\frac{x^2}{(\alpha^2+x^2)^4}\,dx + \frac{4\hbar^2}{2m}\int_0^{\infty}\frac{dx}{(\alpha^2+x^2)^3} =\\ &= m\omega^2\frac{\pi}{4\alpha} - \frac{8\hbar^2}{m}\frac{\pi}{32\alpha^5} + \frac{2\hbar^2}{m}\frac{3\pi}{16\alpha^5} = \underline{m\omega^2\frac{\pi}{4\alpha} + \frac{\hbar}{2m}\frac{\pi}{4\alpha^5}}\\ \langle u|u\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} u^*u\,dx = 2\cdot\int_0^{\infty}u^2\,dx = 2\cdot\int_0^{\infty}\frac{dx}{(\alpha^2+x^2)^2} = \underline{\frac{\pi}{2\alpha^3}}\end{aligned}$$

Daraus erhält man dann:

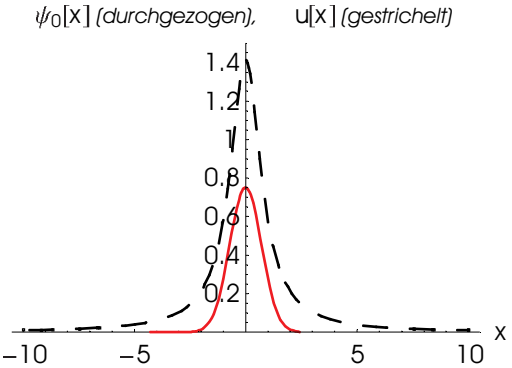
$$\langle\hat{H}\rangle = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{m\omega^2\frac{\pi}{4\alpha} + \frac{\hbar}{2m}\frac{\pi}{4\alpha^5}}{\frac{\pi}{2\alpha^3}} = \frac{m\omega^2}{2}\alpha^2 + \frac{\hbar^2}{4m}\cdot\frac{1}{\alpha^2}$$

Nun bildet man die erste Ableitung, um das Minimum α_0 zu finden:

$$\frac{\partial}{\partial\alpha}\langle\hat{H}\rangle(\alpha) = m\omega^2\alpha - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\alpha^3} \overset{!}{=} 0 \quad\Leftrightarrow m\omega^2\alpha = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\alpha^3} \quad\Leftrightarrow \alpha^4 = \frac{\hbar^2}{2m^2\omega^2} \quad\Rightarrow \underline{\underline{\alpha_0^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{2}m\omega}}}$$

Für die Funktion $u(x,\alpha_0)$ wird also der Mittelwert der Energie minimal. Dies ist die angestrebte Approximation durch das Ritzsche Variationsverfahren. Die folgende Graphik zeigt den Vergleich der so gefundenen approximativen Lösung mit der exakten Lösung des Grundzustandes des Quantenharmonischen Oszillators:

$$\psi_0(x) = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}\exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right)$$



Man sieht, dass die Lösung erheblich von der exakten Lösung abweicht. Für den Erwartungswert der Grundzustandsenergie ergibt sich:

$$\langle\hat{H}\rangle(\alpha_0) = \frac{m\omega^2}{2}\frac{\hbar}{\sqrt{2}m\omega} + \frac{\hbar^2}{4m}\frac{\sqrt{2}m\omega}{\hbar} = \frac{1}{\sqrt{2}}\hbar\omega = \sqrt{2}\cdot E_0^{\text{exakt}}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

8.8 Geladener harmonischer Oszillator

Das Teilchen der Masse m bewege sich in einem harmonischen Potential $V(x) = \frac{m\omega^2}{2}x^2$. Zusätzlich trage es die Ladug q und es liegt ein konstantes elektrisches Feld $\mathcal{E} \equiv \mathcal{E}_x$ parallel zur x-Achse an. In diesem Feld hat das Teilchen dann klassisch die zusätzlich potentielle Energie $w(x) = -q \cdot U = -q \cdot \mathcal{E}x$. Damit muss der Hamilton-Operator abgewandelt werden und man erhält:

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{1}{2m}\hat{\mathrm{P}}^2 + \frac{m\omega^2}{2}\hat{\mathrm{X}}^2 - q\mathcal{E}\hat{\mathrm{X}}. \tag{8.8.1}$$

Es lässt sich nun zeigen, dass dieses Feld nur eine Verschiebung der Energiewerte der Oszillation zur Folge hat, aber keine neuen physikalischen Effekte liefert. Dazu ergänzt man den Operator quadratisch:

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{1}{2m}\hat{\mathrm{P}}^2 + \frac{m\omega^2}{2}\left(\hat{\mathrm{X}} - \frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2}\right)^2 - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}. \tag{8.8.2}$$

Nun führt man einen neuen (und zu $\hat{\mathrm{X}}$ verschobenen) Operator $\hat{\Xi}$ ein:

$$\hat{\Xi} := \hat{\mathrm{X}} - \frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2} \quad \Rightarrow \quad \hat{\mathrm{H}} = \frac{1}{2m}\hat{\mathrm{P}}^2 + \frac{m\omega^2}{2}\hat{\Xi}^2 - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}. \tag{8.8.3}$$

Im Ortsraum entspricht dies der Variablentransformation $x \to \xi := x - \frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2}$ und man erhält die folgende Differentialgleichung in ξ:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\xi^2\right]\varphi(\xi) = E'\varphi(\xi) \tag{8.8.4}$$

Die neuen Eigenfunktionen sind also lediglich um $\frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2}$ auf der x-Achse verschoben. Die neuen Eigenwerte lauten $E' = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2} \propto \mathcal{E}^2$. Damit hat man z.B. eine einfache Möglichkeit geladene Atomwolken in harmonischen Fallenpotentialen im Raum zu verschieben, indem man einfach ein elektrisches Feld $\mathcal{E}$ anlegt.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

8.9 Gestörter harmonischer Oszillator

Mit Hilfe der in Kapitel 5.1 entwickelten zeitunabhängigen Störungstheorie kann man anharmonische Oszillatoren behandeln. Das harmonische Potential $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ wird nun durch einen Term $\hat{\mathrm{W}} = \sigma\hbar\omega\hat{\mathrm{X}}^3$ (mit $\sigma \in \mathbb{R}$) gestört, wobei $\sigma \ll 1$ gelten soll (siehe Abb. 8.5).

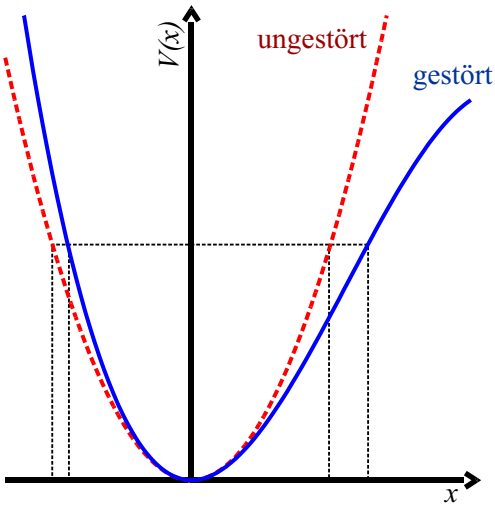


Abb. 8.5: Harmonisches Potential, gestört durch einen Term $\propto x^3$. Dabei ist $\sigma < 0$.

Setzt man in den Störterm $\hat{\mathrm{X}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mathrm{a}}^\dagger + \hat{\mathrm{a}})$ ein, so ergibt sich (unter Verwendung der Kommutatoren $[\hat{n}, \hat{a}] = \hat{\mathrm{n}}\hat{\mathrm{a}} - \hat{\mathrm{a}}\hat{\mathrm{n}} = -\hat{\mathrm{a}}$, $[\hat{n}, \hat{a^\dagger}] = \hat{\mathrm{n}}\hat{\mathrm{a}}^\dagger - \hat{\mathrm{a}}^\dagger\hat{\mathrm{n}} = \hat{\mathrm{a}}^\dagger$, $[\hat{a}, \hat{a^\dagger}] = \hat{\mathrm{a}}\hat{\mathrm{a}}^\dagger - \hat{\mathrm{a}}^\dagger\hat{\mathrm{a}} = 1$):

$$\begin{aligned}
(\hat{\mathrm{a}}^\dagger + \hat{\mathrm{a}})^3 &= (\hat{\mathrm{a}}^\dagger + \hat{\mathrm{a}})\left[(\hat{\mathrm{a}}^\dagger)^2 + \hat{\mathrm{a}}^2 + \hat{\mathrm{a}}^\dagger\hat{\mathrm{a}} + \hat{\mathrm{a}}\hat{\mathrm{a}}^\dagger\right] = \\
&= \Big[(\hat{\mathrm{a}}^\dagger)^3 + \hat{\mathrm{a}}^3 + \underbrace{\hat{\mathrm{n}}\hat{\mathrm{a}}}_{=\hat{\mathrm{a}}\hat{\mathrm{n}}-\hat{\mathrm{a}}} + \underbrace{\hat{\mathrm{a}}^\dagger\hat{\mathrm{n}}}_{=\hat{\mathrm{n}}\hat{\mathrm{a}}^\dagger-\hat{\mathrm{a}}^\dagger} + \hat{\mathrm{n}}\hat{\mathrm{a}}^\dagger + \underbrace{\hat{\mathrm{a}}\hat{\mathrm{a}}^\dagger\hat{\mathrm{a}}^\dagger}_{=(1+\hat{\mathrm{a}}^\dagger\hat{\mathrm{a}})\hat{\mathrm{a}}^\dagger} + \hat{\mathrm{a}}\hat{\mathrm{n}} + \underbrace{\hat{\mathrm{a}}\hat{\mathrm{a}}\hat{\mathrm{a}}^\dagger}_{=\hat{\mathrm{a}}(1+\hat{\mathrm{a}}^\dagger\hat{\mathrm{a}})}\Big] = \\
&= (\hat{\mathrm{a}}^\dagger)^3 + \hat{\mathrm{a}}^3 + \hat{\mathrm{a}}\hat{\mathrm{n}} - \hat{\mathrm{a}} + \hat{\mathrm{n}}\hat{\mathrm{a}}^\dagger - \hat{\mathrm{a}}^\dagger + (1 + \hat{\mathrm{a}}^\dagger\hat{\mathrm{a}})\hat{\mathrm{a}}^\dagger + \hat{\mathrm{a}}\hat{\mathrm{n}} + \hat{\mathrm{a}}(1 + \hat{\mathrm{a}}^\dagger\hat{\mathrm{a}}) = \\
&= (\hat{\mathrm{a}}^\dagger)^3 + \hat{\mathrm{a}}^3 + 3(\hat{\mathrm{n}}\hat{\mathrm{a}} + \hat{\mathrm{a}}) + 3\hat{\mathrm{n}}\hat{\mathrm{a}}^\dagger
\end{aligned}$$

Insgesamt also:

$$\hat{\mathrm{W}} = \sigma\hbar\omega\hat{\mathrm{X}}^3 = \frac{\sigma\hbar\omega}{2^{3/2}}(\hat{\mathrm{a}}^\dagger + \hat{\mathrm{a}})^3 = \frac{\sigma\hbar\omega}{2^{3/2}}\left[(\hat{\mathrm{a}}^\dagger)^3 + \hat{\mathrm{a}}^3 + 3\hat{\mathrm{n}}\hat{\mathrm{a}}^\dagger + 3(\hat{\mathrm{n}} + 1)\hat{\mathrm{a}}\right] \tag{8.9.1}$$

Damit kann man die folgenden Matrixelemente von $\hat{\mathrm{W}}$ mit den Zuständen $|\psi_{n-3}\rangle ... |\psi_{n+3}\rangle$:

$$\langle n-1|\hat{\mathrm{W}}|n\rangle = \frac{\sigma\hbar\omega}{2^{3/2}}\left[0 + 0 + 0 + 3(n+1)\sqrt{n}\right] = 3\sigma\left(\frac{n}{2}\right)^{3/2}\hbar\omega \tag{8.9.2a}$$

$$\langle n+1|\hat{\mathrm{W}}|n\rangle = \frac{\sigma\hbar\omega}{2^{3/2}}\left[0 + 0 + 3(n+1)^{3/2} + 0\sqrt{n}\right] = 3\sigma\left(\frac{n+1}{2}\right)^{3/2}\hbar\omega \tag{8.9.2b}$$

$$\langle n-3|\hat{\mathrm{W}}|n\rangle = \frac{\sigma\hbar\omega}{2^{3/2}}\left[0 + \sqrt{n(n-1)(n-2)} + 0 + 0\right] = \sigma\left(\frac{n(n-1)(n-2)}{8}\right)^{1/2}\hbar\omega \tag{8.9.2c}$$

$$\langle n+3|\hat{\mathrm{W}}|n\rangle = \sigma\left(\frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{8}\right)^{1/2}\hbar\omega \tag{8.9.2d}$$

Alle anderen Matrixelemente sind 0. Die Korrekturen erster Ordnung sind 0. Damit kann man die Korrektur der Energieeigenwerte mit (5.1.7) berechnen:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \frac{15}{4}\sigma^2\left(n + \frac{1}{2}\right)^2\hbar\omega - \frac{7}{16}\sigma^2\hbar\omega + ... \tag{8.9.3}$$

Daraus erhält man für den Abstand zweier Niveaus:

$$\Delta E_n = E_n - E_{n-1} = \hbar\omega\left(1 - \frac{15}{2}\sigma^2 n\right) \tag{8.9.4}$$

Dieser ist also nicht mehr von n unabhängig. Der Abstand zweier Niveaus sinkt linear mit n und alle Niveaus werden unabhängig vom Vorzeichen von σ erniedrigt.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

8.10 Kohärente Zustände

In Abschnitt 8.3 wurde bereits der klassische Grenzfall großer Quantenzahlen n diskutiert (siehe auch Abb. 8.3). Es gibt noch eine zweite Verbindung des quantenmechanischen Oszillators mit dem klassischen: die sog. **kohärenten** oder auch **quasiklassischen Zustände**. Dabei handelt es sich im wesentlichen um Zustände mit gleichbleibender, begrenzter Breite Δx. Man kann sie als Wellenpakete auffassen, die im Oszillatorpotential hin- und herlaufen (siehe Abb. 8.6). Es wird sich zeigen, dass sie dabei ihre Breite erhalten, also nicht auseinanderlaufen, wie etwa ein freies Wellenpaket. Daher stammt auch der Name kohärent. Diese Zustände haben auch grundlegende Bedeutung in der Quantenoptik, beim quantisieren des elektromagnetischen Feldes (siehe Kapitel 16).

Es stellt sich heraus, dass die Eigenzustände des nicht-hermiteschen Absteigeoperators $\hat{a}$ gerade diese oben erwähnten Eigenschaften aufweisen. Sie seien im Folgenden mit $|\alpha\rangle$ bezeichnet und es gelte:

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha \cdot |\alpha\rangle, \qquad \alpha \in \mathbb{C} \tag{8.10.1}$$

Die Zahl α die den Zustand charakterisiert ist also nicht notwendigerweise reell. Zunächst sucht man eine Darstellung der $|\alpha\rangle$ in der $\{|n\rangle\}$-Basis der bereits bekannten Eigenzustände des harmonischen Oszillators (also seine Hamiltonians):

$$|\alpha\rangle = \sum_n \langle n|\alpha\rangle \cdot |n\rangle \tag{8.10.2}$$

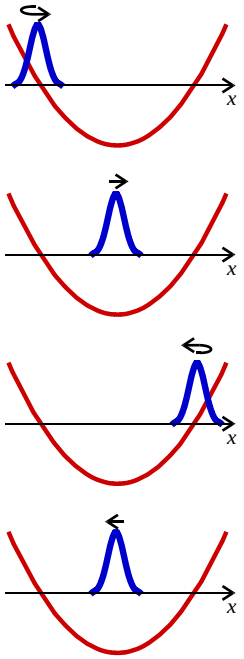


Abb. 8.6: Skizzierte Zeitentwicklung eines quasiklassischen Zustandes im harmonischen Potential

Es bleibt also noch das Skalarprodukt $\langle n|\alpha\rangle$, also die Vorfaktoren, zu bestimmen. Dazu betrachtet man folgenden Ausdruck:

$$\langle n|\hat{a}|\alpha\rangle = \langle n|\alpha\rangle \cdot \alpha = \langle \alpha|\hat{a}^\dagger|n\rangle^* = \langle \alpha|n+1\rangle^* \cdot \sqrt{n+1}$$

Daraus kann man nun leicht eine Rekursionsbeziehung für die Koeffizienten $\langle n|\alpha\rangle$ ableiten:

$$\langle n+1|\alpha\rangle = \frac{\alpha}{\sqrt{n+1}}\langle n|\alpha\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle n|\alpha\rangle = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}\langle 0|\alpha\rangle \tag{8.10.3}$$

Für eine vollständige Darstellung der Zustände fehlt also nur noch die Zahl $\langle 0|\alpha\rangle \in \mathbb{C}$. Dazu nutzt man die Forderung aus, dass die Zustände $|\alpha\rangle$ normiert sein sollen, also $1 \stackrel{!}{=} \langle\alpha|\alpha\rangle$. Damit gilt dann:

$$1 \stackrel{!}{=} \langle\alpha|\alpha\rangle = \left(\sum_n \frac{(\alpha^n)^*}{\sqrt{n!}}\langle 0|\alpha\rangle^*\langle n|\right) \cdot \left(\sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}\langle 0|\alpha\rangle|n\rangle\right) \underset{\langle n|m\rangle=\delta_{nm}}{=} |\langle 0|\alpha\rangle|^2 \cdot \underbrace{\sum_n \frac{|\alpha^n|^2}{n!}}_{=\exp(|\alpha|^2)}$$

Setzt man nun für $\langle 0|\alpha\rangle$ eine allgemeine komplexe Zahl $\langle 0|\alpha\rangle = r \cdot e^{i\vartheta}$ an, so erhält man weiter:

$$1 \stackrel{!}{=} r \cdot e^{i\vartheta} \cdot e^{|\alpha|^2}$$

Dies lässt sich erfüllen, wenn man die Phase ϑ des Zustandes oBdA zu 0 setzt und nach r auflöst:

$$r = |\langle 0|\alpha\rangle| = \sqrt{e^{-|\alpha|^2}}$$

Mit der Darstellung $|n\rangle = \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} \cdot |0\rangle$ (siehe (8.2.11d)) der Zustände $|n\rangle$ erhält man folgende Darstellung der kohärenten Zustände:

$$|\alpha\rangle = \sum_n \langle n|\alpha\rangle \cdot |n\rangle = \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}\langle 0|\alpha\rangle \cdot \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} \cdot |0\rangle = \sum_n \frac{\alpha^n(\hat{a}^\dagger)^n}{n!} r \cdot e^{i\vartheta} \cdot |0\rangle = \sum_n \frac{\alpha^n(\hat{a}^\dagger)^n}{n!}\sqrt{e^{-|\alpha|^2}} \cdot |0\rangle$$

Endgültig ergibt sich also:

$$\boxed{|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_n \frac{(\alpha\hat{a}^\dagger)^n}{n!} \cdot |0\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2 + \alpha\hat{a}^\dagger}\,|0\rangle} \tag{8.10.4}$$

Für den letzten Teil in (8.10.4) wurde die hintere Summe als Exponentialfunktion geschrieben, in deren Argument der Aufsteigeoperator $\hat{a}^\dagger$ steht (Exponentialreihe). Man betrachte nun weiter den Ausdruck $e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \cdot e^{\alpha\hat{a}^\dagger} \cdot e^{-\alpha^*\hat{a}}$. Als weitere Zutat berechnet man den Kommutator

$$[\alpha\hat{a}^\dagger, -\alpha^*\hat{a}] = -\alpha\alpha^*\hat{a}^\dagger\hat{a} + \alpha^*\alpha\hat{a}\hat{a}^\dagger = -\alpha\alpha^*(\hat{a}^\dagger\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^\dagger) = -|\alpha|^2 \underbrace{[\hat{a}^\dagger, \hat{a}]}_{=-1 \text{ nach (8.2.6)}} = |\alpha|^2$$

Nun kann man $e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \cdot e^{\alpha\hat{a}^\dagger} \cdot e^{-\alpha^*\hat{a}}$ mit der Baker-Hausdorff-Identität $e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{-\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]} \cdot e^{\hat{A}} \cdot e^{\hat{B}}$ (siehe (2.3.21)) vergleichen. Setzt man obiges Ergebnis für den Kommutator ein, so kann man weiter schreiben:

$$e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \cdot e^{\alpha\hat{a}^\dagger} \cdot e^{-\alpha^*\hat{a}} = e^{-\frac{1}{2}[\alpha\hat{a}^\dagger, -\alpha^*\hat{a}]} \cdot e^{\alpha\hat{a}^\dagger} \cdot e^{-\alpha^*\hat{a}} = e^{\alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a}}$$

Um das Ergebnis aus (8.10.4) um den Faktor $e^{-\alpha^*\hat{a}}$ zu erweitern kann man die Tatsache ausnutzen, dass $|0\rangle = e^{-\alpha^*\hat{a}}|0\rangle$ gilt. Dies sieht man leicht ein, wenn man die Exponentialreihe zusammen mit der Grundbeziehung $\hat{a}|0\rangle = 0$ nutzt:

$$e^{-\alpha^*\hat{a}}|0\rangle = \sum_n \frac{(-\alpha^*\hat{a})^n}{n!}|0\rangle = e^{-\alpha^*\hat{a}}|0\rangle = \sum_n \frac{(-\alpha^*\hat{a})^n}{n!}|0\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\alpha^*)^n}{n!}\hat{a}^n|0\rangle = \hat{a}^0|0\rangle = |0\rangle$$

Somit kann man (8.10.4) unter Einführung eines neuen Operators $\hat{D}(\alpha)$ so schreiben:

$$\boxed{|\alpha\rangle = \hat{D}(\alpha)|0\rangle \quad \text{mit} \quad \hat{D}(\alpha) = e^{\alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a}}} \tag{8.10.5}$$

9 Drehimpuls und Drehungen in der Quantenmechanik

9.1 Grundlagen und Definitionen

Analog zum klassischen Drehimpuls $\vec{\mathcal{L}} = \vec{r} \times \vec{p}$ definiert man den Drehimpuls-Operator:

Definition 9.1 (Bahndrehimpulsoperator $\hat{\vec{\mathrm{L}}}$)

$$\hat{\vec{\mathrm{L}}} = \hat{\vec{\mathrm{R}}} \times \hat{\vec{\mathrm{P}}} = \begin{pmatrix} \hat{\mathrm{Y}}\hat{\mathrm{P}}_z - \hat{\mathrm{Z}}\hat{\mathrm{P}}_y \\ \hat{\mathrm{Z}}\hat{\mathrm{P}}_x - \hat{\mathrm{X}}\hat{\mathrm{P}}_z \\ \hat{\mathrm{X}}\hat{\mathrm{P}}_y - \hat{\mathrm{Y}}\hat{\mathrm{P}}_x \end{pmatrix}. \tag{9.1.1}$$

Dabei ist $\hat{\vec{\mathrm{R}}}$ der Ortsoperator und $\hat{\vec{\mathrm{P}}} = -i\hbar\vec{\nabla}$ der Impulsoperator. Da die jeweils zwei Operatoren in den Produkten in (9.1.1) vertauschen ist auch der Gesamtoperator $\hat{\vec{\mathrm{L}}}$ hermite'sch ($\hat{\vec{\mathrm{L}}}^\dagger = \hat{\vec{\mathrm{L}}}$). Man kann nun die Vertauschungsrelationen zwischen den Komponenten berechnen:

$$\begin{aligned}
[\hat{\mathrm{L}}_x, \hat{\mathrm{L}}_y] &= [\hat{\mathrm{Y}}\hat{\mathrm{P}}_z - \hat{\mathrm{Z}}\hat{\mathrm{P}}_y, \hat{\mathrm{Z}}\hat{\mathrm{P}}_x - \hat{\mathrm{X}}\hat{\mathrm{P}}_z] = [\hat{\mathrm{Y}}\hat{\mathrm{P}}_z - \hat{\mathrm{Z}}\hat{\mathrm{P}}_y, \hat{\mathrm{Z}}\hat{\mathrm{P}}_x] - [\hat{\mathrm{Y}}\hat{\mathrm{P}}_z - \hat{\mathrm{Z}}\hat{\mathrm{P}}_y, \hat{\mathrm{X}}\hat{\mathrm{P}}_z] = \\
&= [\hat{\mathrm{Y}}\hat{\mathrm{P}}_z, \hat{\mathrm{Z}}\hat{\mathrm{P}}_x] - [\hat{\mathrm{Z}}\hat{\mathrm{P}}_y, \hat{\mathrm{Z}}\hat{\mathrm{P}}_x] - [\hat{\mathrm{Y}}\hat{\mathrm{P}}_z, \hat{\mathrm{X}}\hat{\mathrm{P}}_z] + [\hat{\mathrm{Z}}\hat{\mathrm{P}}_y, \hat{\mathrm{X}}\hat{\mathrm{P}}_z] = \\
&= [\hat{\mathrm{Y}}\hat{\mathrm{P}}_z, \hat{\mathrm{Z}}\hat{\mathrm{P}}_x] - \underbrace{(\hat{\mathrm{Z}}\hat{\mathrm{P}}_y\hat{\mathrm{Z}}\hat{\mathrm{P}}_x - \hat{\mathrm{Z}}\hat{\mathrm{P}}_x\hat{\mathrm{Z}}\hat{\mathrm{P}}_y)}_{=\hat{\mathrm{Z}}^2[\hat{\mathrm{P}}_y,\hat{\mathrm{P}}_x]=0} - \underbrace{[\hat{\mathrm{Y}},\hat{\mathrm{X}}]}_{=0}\hat{\mathrm{P}}_z^2 + [\hat{\mathrm{Z}}\hat{\mathrm{P}}_y, \hat{\mathrm{X}}\hat{\mathrm{P}}_z] = [\hat{\mathrm{Y}}\hat{\mathrm{P}}_z, \hat{\mathrm{Z}}\hat{\mathrm{P}}_x] + [\hat{\mathrm{Z}}\hat{\mathrm{P}}_y, \hat{\mathrm{X}}\hat{\mathrm{P}}_z] = \\
&= \hat{\mathrm{Y}}[\hat{\mathrm{P}}_z, \hat{\mathrm{Z}}]\hat{\mathrm{P}}_x + \hat{\mathrm{X}}[\hat{\mathrm{Z}}, OPP_z]\hat{\mathrm{P}}_y = -i\hbar\hat{\mathrm{Y}}\hat{\mathrm{P}}_x + i\hbar\hat{\mathrm{X}}\hat{\mathrm{P}}_y = i\hbar\hat{\mathrm{L}}_z.
\end{aligned}$$

Die Vertauschungen im obigen Ausdruck sind erlaubt, weil die Operatoren zu verschiedenen Dimensionen natürlich miteinander vertauschen. Die Beziehung $[\hat{X}, \hat{P}_x] = i\hbar$ gilt jeweils nur in einer Dimension. Die so hergeleiteten Beziehungen (analog für die anderen Dimensionen) lassen sich zusammenfassen:

Satz 9.1 (Vertauschungsrelationen der Operatoren $\hat{\mathrm{L}}_x, \hat{\mathrm{L}}_y$ und $\hat{\mathrm{L}}_z$)

$$[\hat{\mathrm{L}}_x, \hat{\mathrm{L}}_y] = i\hbar\hat{\mathrm{L}}_z; \qquad [\hat{\mathrm{L}}_y, \hat{\mathrm{L}}_z] = i\hbar\hat{\mathrm{L}}_x; \qquad [\hat{\mathrm{L}}_z, \hat{\mathrm{L}}_x] = i\hbar\hat{\mathrm{L}}_y \tag{9.1.2}$$

*Jede quantenmechanische Observable $\hat{\vec{\mathrm{J}}}$, die die Relationen (9.1.2) erfüllen wird **Drehmoment** genannt.*

Diesen Satz kann man aber auch als Definition verstehen. Alle Operatoren, die den Vertauschungsrelationen (9.1.2) genügen stellen einen irgendwie gearteten Drehimpuls dar. Die Beweise in den folgenden Abschnitten, besonders die Berechnung des Spektrums der Operatoren, beruhen nur auf diesen Beziehungen, sodass die Definition über den klassischen Drehimpuls eigentlich nur einen Spezialfall darstellt (dies wird später noch deutlicher). Man kann nun noch einen weiteren Operator definieren, nämlich das Betragsquadrat des Drehimpulses $\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2$:

Definition 9.2 (Drehimpuls-Betragsquadrat $\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2$)

$$\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2 := \hat{\mathrm{L}}_x^2 + \hat{\mathrm{L}}_y^2 + \hat{\mathrm{L}}_z^2 \tag{9.1.3}$$

Dieser Operator vertauscht mit allen Komponenten von $\hat{\vec{\mathrm{L}}}$:

$$[\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2, \hat{\vec{\mathrm{L}}}] = 0 \tag{9.1.4}$$

Die Gleichung (9.1.4) ist natürlich noch zu **beweisen**:

$$[\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2, \hat{\mathrm{L}}_x] = [\hat{\mathrm{L}}_x^2 + \hat{\mathrm{L}}_y^2 + \hat{\mathrm{L}}_z^2, \hat{\vec{\mathrm{L}}}] = \underbrace{[\hat{\mathrm{L}}_x^2, \hat{\mathrm{L}}_x]}_{=0} + [\hat{\mathrm{L}}_y^2, \hat{\mathrm{L}}_x] + [\hat{\mathrm{L}}_z^2, \hat{\mathrm{L}}_x] = [\hat{\mathrm{L}}_y^2, \hat{\mathrm{L}}_x] + [\hat{\mathrm{L}}_z^2, \hat{\mathrm{L}}_x]$$

Für die zwei übrigen Kommutatoren ergibt sich:

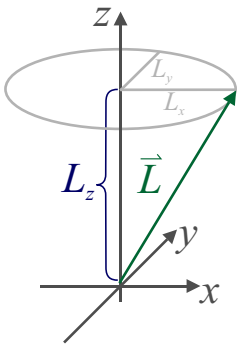
$$[\hat{\mathrm{L}}_y^2, \hat{\mathrm{L}}_x] = \hat{\mathrm{L}}_y\hat{\mathrm{L}}_y\hat{\mathrm{L}}_x + \hat{\mathrm{L}}_y\hat{\mathrm{L}}_x\hat{\mathrm{L}}_y - \hat{\mathrm{L}}_y\hat{\mathrm{L}}_x\hat{\mathrm{L}}_y - \hat{\mathrm{L}}_x\hat{\mathrm{L}}_y\hat{\mathrm{L}}_y = \hat{\mathrm{L}}_y[\hat{\mathrm{L}}_y, \hat{\mathrm{L}}_x] + [\hat{\mathrm{L}}_y, \hat{\mathrm{L}}_x]\hat{\mathrm{L}}_y = -i\hbar(\hat{\mathrm{L}}_y\hat{\mathrm{L}}_z + \hat{\mathrm{L}}_z\hat{\mathrm{L}}_y)$$

und

$$[\hat{\mathrm{L}}_z^2, \hat{\mathrm{L}}_x] = \hat{\mathrm{L}}_z[\hat{\mathrm{L}}_z, \hat{\mathrm{L}}_x] + [\hat{\mathrm{L}}_z, \hat{\mathrm{L}}_x]\hat{\mathrm{L}}_z = i\hbar(\hat{\mathrm{L}}_y\hat{\mathrm{L}}_z + \hat{\mathrm{L}}_z\hat{\mathrm{L}}_y)$$

und somit ist (9.1.4) bewiesen (es wurden die Vertauschungsrelationen (9.1.2) verwendet). □

Zusammen mit Satz 9.1 sieht man also, dass die einzelnen Komponenten eines Drehimpulses in der Quantenmechanik nicht gleichzeitig messbar sind. Dafür können aber $\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2$ und eine beliebige Komponente $\hat{\mathrm{L}}_i$ gleichzeitig gemessen werden. Um eine Basis des Zustandsraumes zusammen mit dem Hamiltonian $\hat{\mathrm{H}}$ zu konstruieren, muss man also die Eigenzustände des Hamiltonians suchen, die gleichzeitig Eigenzustände von $\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2$ und einer Komponente – im folgenden immer $\hat{\mathrm{L}}_z$ – sind. Eine Basis aus dem Hamiltonian und den drei Komponenten von $\hat{\vec{\mathrm{L}}}$ ist nicht möglich, da die Komponenten untereinander nicht vertauschen. Die Wahl einer Komponente $\hat{\mathrm{L}}_z$ bestimmt die sog. **Quantisierungsachse** des Systems. Im Vektorbild des Drehimpulses kann man sich das so vorstellen: Die Länge des Drehimpulsvektors, sowie seine Projektion auf die z-Achse sind Erhaltungsgrößen. Für die x/y-Komponenten ist nur $\hat{\mathrm{L}}_x^2 + \hat{\mathrm{L}}_y^2 = \hat{\mathrm{L}}^2 - \hat{\mathrm{L}}_z^2$ eine Erhaltunsggröße, sodass der Vektor auf einem Kreis um die z-Achse umläuft (siehe Abbildung rechts).



Als nächstes soll das Spektrum der Operatoren $\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2$ und $\hat{\mathrm{L}}_z$ berechnet werden. Dazu definiert man analog zum harmonischen Oszillator (siehe 8.2) Auf- und Absteigeoperatoren:

Definition 9.3 (Auf- und Absteiger $\hat{\mathrm{L}}_+, \hat{\mathrm{L}}_-$)

$$\hat{\mathrm{L}}_- := \hat{\mathrm{L}}_x - i\hat{\mathrm{L}}_y \qquad \textit{Absteiger} \tag{9.1.5a}$$

$$\hat{\mathrm{L}}_+ := \hat{\mathrm{L}}_-^\dagger = \hat{\mathrm{L}}_x + i\hat{\mathrm{L}}_y \qquad \textit{Aufsteiger} \tag{9.1.5b}$$

Es gelten die folgenden Vertauschungsrelationen:

$$[\hat{\mathrm{L}}_z, \hat{\mathrm{L}}_+] = \hbar\hat{\mathrm{L}}_+, \quad [\hat{\mathrm{L}}_z, \hat{\mathrm{L}}_-] = -\hbar\hat{\mathrm{L}}_-, \quad [\hat{\mathrm{L}}_+, \hat{\mathrm{L}}_-] = 2\hbar\hat{\mathrm{L}}_z, \quad [\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2, \hat{\mathrm{L}}_+] = [\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2, \hat{\mathrm{L}}_-] = 0 \tag{9.1.5c}$$

Zusätzlich berechnet man noch die Operatorprodukte:

$$\hat{\mathrm{L}}_+\hat{\mathrm{L}}_- = (\hat{\mathrm{L}}_x + i\hat{\mathrm{L}}_y)(\hat{\mathrm{L}}_x - i\hat{\mathrm{L}}_y) = \hat{\mathrm{L}}_x^2 + \hat{\mathrm{L}}_y^2 + i[\hat{\mathrm{L}}_y, \hat{\mathrm{L}}_x] = \hat{\mathrm{L}}_x^2 + \hat{\mathrm{L}}_y^2 + \hbar\hat{\mathrm{L}}_z = \hat{\vec{\mathrm{L}}}^2 - \hat{\mathrm{L}}_z^2 + \hbar\hat{\mathrm{L}}_z \tag{9.1.6a}$$

$$\hat{\mathrm{L}}_-\hat{\mathrm{L}}_+ = (\hat{\mathrm{L}}_x - i\hat{\mathrm{L}}_y)(\hat{\mathrm{L}}_x + i\hat{\mathrm{L}}_y) = \hat{\mathrm{L}}_x^2 + \hat{\mathrm{L}}_y^2 + i[\hat{\mathrm{L}}_x, \hat{\mathrm{L}}_y] = \hat{\mathrm{L}}_x^2 + \hat{\mathrm{L}}_y^2 - \hbar\hat{\mathrm{L}}_z = \hat{\vec{\mathrm{L}}}^2 - \hat{\mathrm{L}}_z^2 - \hbar\hat{\mathrm{L}}_z \tag{9.1.6b}$$

Außerdem gilt damit:

$$\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2 = \frac{1}{2}(\hat{\mathrm{L}}_+\hat{\mathrm{L}}_- + \hat{\mathrm{L}}_+\hat{\mathrm{L}}_-) + \hat{\mathrm{L}}_z^2. \tag{9.1.6c}$$

9.2 Das Spektrum der Operatoren $\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2, \hat{\mathrm{L}}_z$

Zunächst soll eine Notation für die Eigenwerte und Vektoren der Operatoren $\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2, \hat{\mathrm{L}}_z$ eingeführt werden. Die Eigenwerte des Operator $\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2$ sind sämtlich positiv, was eigentlich noch zu beweisen wäre.

Definition 9.4 (Eigenwertgleichung zu $\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2, \hat{\mathrm{L}}_z$)

$$\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2|nlm\rangle = l(l+1)\hbar^2|nlm\rangle \tag{9.2.1a}$$

$$\hat{\mathrm{L}}_z|nlm\rangle = m\hbar|nlm\rangle \tag{9.2.1b}$$

Der Ket $|nlm\rangle$ bezeichnet den gemeinsamen Eigenvektor des Operatoren $\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2, \hat{\mathrm{L}}_z$ und des Hamilton-Operators $\hat{\mathrm{H}}$. Dabei bezeichnet n das Energieniveau (also den Eigenwert des Hamilton-Operators); l verweist auf den Eigenwert $l(l+1)\hbar^2$ von $\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2$ und m korrespondiert zum Eigenwert $m\hbar$ des Operators $\hat{\mathrm{L}}_z$. Es gilt die Konvention $j \geq 0$.

Analog zu Korollar 8.2 beim harm. Oszillator beginnt man mit den Eigenschaften der Operatoren:

Korollar 9.1 (Eigenschaften der Operatoren $\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{L}_+, \hat{L}_-$) *Im folgenden sei $|n,l,m\rangle$ ein gemeinsamer Eigenvektor von $\hat{\vec{L}}^2$ und $\hat{L}_z$, mit den Eigenwerten $l(l+1)\hbar^2$ und $m\hbar$.*

1. *Es gilt:*
$$-l \leq m \leq l \tag{9.2.2a}$$
2. *Für die Eigenschaften des Vektors $\hat{L}_-|n,l,m\rangle$ gilt:*
   a) $m = -l \quad \Rightarrow \quad \hat{L}_-|n,l,-l\rangle = 0$
   b) $m > -l \quad \Rightarrow \quad \hat{L}_-|n,l,m\rangle$ *ist ein Eigenvektor ungleich null zu den Eigenwerten $l(l+1)\hbar^2$ und $(m-1)\hbar$.*
3. *Für die Eigenschaften des Vektors $\hat{L}_+|n,l,m\rangle$ gilt:*
   a) $m = l \quad \Rightarrow \quad \hat{L}_+|n,l,l\rangle = 0$
   b) $m < l \quad \Rightarrow \quad \hat{L}_+|n,l,m\rangle$ *ist ein Eigenvektor ungleich null zu den Eigenwerten $l(l+1)\hbar^2$ und $(m+1)\hbar$.*
4. *l kann nur ganz- oder halbzahlige, positive Werte annehmen. Ist l ganz(halb-)zahlig, dann ist auch m ganz(halb-)zahlig.*

Beweis:

1. Zum Beweis dieser ersten Aussage greift man wieder auf die positive Demi-Definitheit der Norm eines Kets zurück. Es gilt nämlich:
$$\left\|\hat{L}_+|n,l,m\rangle\right\|^2 = \langle n,l,m|\hat{L}_-\hat{L}_+|n,l,m\rangle \quad \text{und} \quad \left\|\hat{L}_-|n,l,m\rangle\right\|^2 = \langle n,l,m|\hat{L}_+\hat{L}_-|n,l,m\rangle$$
Aus den Gleichungen (9.1.6a) und (9.1.6b) erhält man dann:
$$\langle n,l,m|\hat{L}_-\hat{L}_+|n,l,m\rangle = \langle n,l,m|\hat{\vec{L}}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z|n,l,m\rangle = l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2 \geq 0$$
und analog:
$$\langle n,l,m|\hat{L}_+\hat{L}_-|n,l,m\rangle = \langle n,l,m|\hat{\vec{L}}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z|n,l,m\rangle = l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 + m\hbar^2 \geq 0$$
Diese zwei Ungleichungen lassen sich umformen:
$$l(l+1) - m(m+1) \geq 0 \quad \text{und} \quad l(l+1) - m(m-1) \geq 0$$
Aus der folgenden Abb. 9.1, die die Zahlenräume der Ungleichungen zeigt liest man dann leicht die Gültigkeit der Ungleichung (9.2.2a) ab:

2a)/3a) Zunächst Aussagen 2a) und 3a). Dazu betrachtet man wieder die Norm des Vektor $\hat{L}_\pm|n,l,m\rangle$. Es gilt (siehe Punkt 1):
$$\left\|\hat{L}_\pm|n,l,m\rangle\right\|^2 = \langle n,l,m|\hat{L}_\mp\hat{L}_\pm|n,l,m\rangle = l(l+1)\hbar^2 - m(m\pm1)\hbar^2$$
Für $m = \pm j$ wird dieser Ausdruck 0. Da aber nur der Nullvektor die Norm 0 besitzt, folgen die Aussagen 2a) und 3a) sofort.

2b)/3b) Für 2b) und 3b) geht man von $m > -l$, bzw. $m < l$ aus. Der Beweis erfolgt hier exemplarisch für 2b). Es sei also $m > -l$. Zunächst zeigt man, dass $\hat{L}_-|n,l,m\rangle$ ein Eigenvektor von $\hat{\vec{L}}^2$ und von $\hat{L}_z$ ist. Die Operatoren $\hat{\vec{L}}^2$ und $\hat{L}_-$ vertauschen, also erhält man $[\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_-]|n,l,m\rangle = 0$. Dies bedeutet aber die Gleichung
$$\hat{\vec{L}}^2\hat{L}_-|n,l,m\rangle = \hat{L}_-\hat{\vec{L}}^2|n,l,m\rangle = l(l+1)\hbar^2\hat{L}_-|n,l,m\rangle$$
Also ist $\hat{L}_-|n,l,m\rangle$ ein Eigenvektor von $\hat{\vec{L}}^2$ zum Eigenwert $l(l+1)\hbar^2$. Mit $[\hat{L}_z, \hat{L}_-] = -\hbar\hat{L}_-$ rechnet man für $\hat{L}_z$:
$$-\hbar\hat{L}_-|n,l,m\rangle = [\hat{L}_z, \hat{L}_-]|n,l,m\rangle$$
Daraus erhält man:
$$\hat{L}_z\hat{L}_-|n,l,m\rangle = \hat{L}_-\hat{L}_z|n,l,m\rangle - \hbar\hat{L}_-|n,l,m\rangle = m\hbar\hat{L}_-|n,l,m\rangle - \hbar\hat{L}_-|n,l,m\rangle = (m-1)\hbar$$
Damit ist $\hat{L}_-|n,l,m\rangle$ Eigenvektor von $\hat{L}_z$ zum Eigenwert $(m-1)\hbar$.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

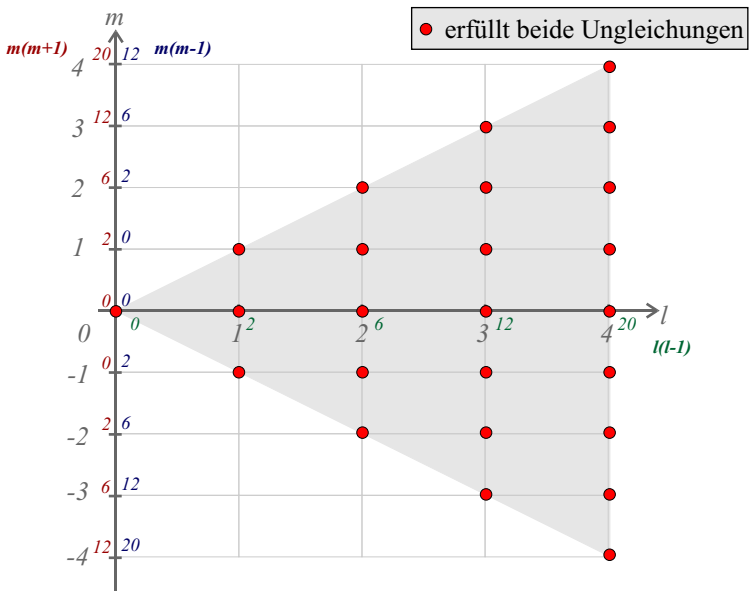


Abb. 9.1: Veranschaulichung zum Beweis der Ungleichung (9.2.2a).

4) Nach Aussage 1) gibt es für ein bestimmtes m sicher eine Zahl $p \in \mathbb{N}_0$ mit der gilt (siehe Abb. 9.2):

$$-l \leq m - p \leq -l + 1.$$

Dieses p verschiebt also den Eigenwert m in das Intervall $[-l, -l+1]$, also das unterste Intervall möglicher Werte für m.

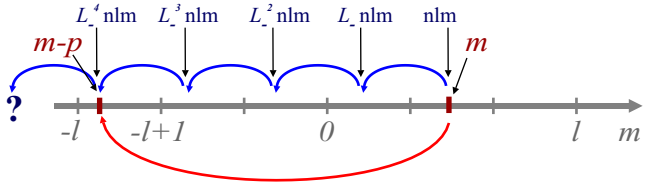


Abb. 9.2: Veranschaulichung des Beweises zum Spektrum von $\hat{\mathrm{L}}_z, \hat{\vec{\mathrm{L}}}^2$

Dann sind die Kets

$$|nlm\rangle, \hat{\mathrm{L}}_-|nlm\rangle, ..., (\hat{\mathrm{L}}_-)^p|nlm\rangle$$

auch alle Eigenvektoren von $\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2$ und $\hat{\mathrm{L}}_z$. Wie man in Abb. 9.2 sieht verschieben sie gerade den Eigenvektor um p Schritte nach unten, sodass der Eigenwert m' von $|nlm'\rangle = (\hat{\mathrm{L}}_-)^p|nlm\rangle$ auch in $[-l, -l+1]$ liegt. Für einen beliebigen Vektor zu $n = 0, 1, ..., p$ aus dieser Folge sind die Eigenwerte $l(l+1)\hbar^2$ und $(m-n)\hbar$. Dies folgt durch Iteration vom $|nlm\rangle$ ausgehend aus Aussage 2). Für den Eigenwert des Zustandes $|nlm'\rangle = (\hat{\mathrm{L}}_-)^p|nlm\rangle$ gilt sicherlich $m' = m - p > -l$, da er sonst kein Eigenvektor wäre (was er aber nach Konstruktion ist).

Nun lässt man $\hat{\mathrm{L}}_-$ nochmal auf $(\hat{\mathrm{L}}_-)^p|nlm\rangle$ wirken, betrachtet also $|nlm''\rangle = (\hat{\mathrm{L}}_-)^{p+1}|nlm\rangle$. Ausgehend von $m - p > -j$ (siehe letzter Absatz) muss zusammen mit Punkt 2) für den Eigenwert von $|nlm''\rangle$, also gelten:

$$m'' = m - p - 1 > -j.$$

Da aber auch $-l > m - p > -l + 1$ gilt ist dies unmöglich. Um diesen Widerspruch aufzulösen, muss also $m - p = -j$ sein. Dann ergibt die p-te Anwendung von $\hat{\mathrm{L}}_-$ einfach 0 (ebenso alle weiteren Anwendungen von $\hat{\mathrm{L}}_-$), was im Einklang mit den bisherigen Aussagen steht.

Somit gibt es eine Zahl $p \in \mathbb{N}, p \geq 0$, mit der für beliebiges m gilt: $m - p = -l$. Analog lässt sich zeigen, dass es eine Zahl $q \in \mathbb{N}, q \geq 0$ gibt, mit $m + q = l$. Mit diesen beiden Zahlen gilt also:

$$m + q - (m - p) = l - (-l) \quad \Rightarrow \quad l = \frac{p+q}{2}$$

Für gerade $p+q$ ist l also ganzzahlig und für ungerade halbzahlig. Dies sind also die einzigen möglichen Werte für die Quantenzahl l. Diese Eigenschaft des Drehimpulses folgt also direkt aus der algebraischen Struktur der Drehimpulsoperatoren.

Zusammenfassung des Beweises: Der hier geschilderte Beweis nutzt die Tatsache, dass $-l < m < l$ für alle m gilt. Andererseits muss man durch Auf-/Absteiger zu den Eigenwerte $m = \pm l$ gelangen können, da man sonst einen Widerspruch konstruiert. Da die Schritte jeweils die Länge $\Delta m = 1 \cdot \hbar$ haben muss sowohl der Abstand nach oben ($q = l - m$), sowie nach unten ($p = m - (-l) = m + l$) eine ganze Zahl sein. Diese Anforderung ist aber nur für ganz- und halbzahlige Drehimpuls erfüllbar.

Für die Auf- und Absteiger gelten noch folgende Beziehungen:

$$\hat{\mathrm{L}}_-|n,l,m>-l\rangle = \hbar\sqrt{l(l+1)-m(m-1)}\cdot|n,l,m-1\rangle \tag{9.2.3}$$

$$\hat{\mathrm{L}}_+|n,l,m<l\rangle = \hbar\sqrt{l(l+1)-m(m+1)}\cdot|n,l,m+1\rangle \tag{9.2.4}$$

Außerdem sind die Eigenzustände orthonormiert:

$$\boxed{\langle n,l,m|n',l',m'\rangle = \delta_{kk'}\delta_{ll'}\delta_{mm'}.} \tag{9.2.5}$$

Es gilt die folgende Vollständigkeitsrelation:

$$\sum_{l}\sum_{m=-l}^{l}\sum_{n=1}^{g(l)}|nlm\rangle\langle nlm| \tag{9.2.6}$$

9.3 Drehmoment und Drehungen

9.3.1 Die Drehgruppe im $\mathbb{R}^3$

Im $\mathbb{R}^3$ gibt es bestimmte lineare Abbildungen $\mathbf{R}_{\vec{u}}(\alpha)$, die eine Rotation eines Vektors um die Achse $\vec{u}$ und den Winkel α bewirken. Im folgenden Abschnitt soll gezeigt werden, in welcher Beziehung diese Drehungen zum Drehimpuls stehen.

Die Menge der eben eingeführten Drehungen $\mathbf{R}_{\vec{u}}(\alpha)$ ist eine Gruppe im mathematischen Sinne und erfüllt also folgende Axiome:

1. Es gibt ein 1-Element, das keine Drehung bewirkt: $\mathbf{R}_{\vec{u}}(\alpha = 0)$
2. Es gibt ein inverses Element zu $\mathbf{R}_{\vec{u}}(\alpha)$, nämlich $\mathbf{R}_{\vec{u}}(-\alpha)$.
3. Die Hintereinanderausführung zweier Drehungen $\mathbf{R}_{\vec{u}_2}(\alpha_2)\mathbf{R}_{\vec{u}_1}(\alpha_1)$ ist wieder eine Drehung $\mathbf{R}_{\vec{u}'}(\alpha')$.

Die Drehgruppe ist nicht-kommutativ, es gilt also i.A.:

$$\mathbf{R}_{\vec{u}_2}(\alpha_2)\mathbf{R}_{\vec{u}_1}(\alpha_1) \neq \mathbf{R}_{\vec{u}_1}(\alpha_1)\mathbf{R}_{\vec{u}_2}(\alpha_2)$$

Für zwei Drehungen um die selbe Achse $\vec{u}$ gilt aber:

$$\mathbf{R}_{\vec{u}}(\alpha_2)\mathbf{R}_{\vec{u}}(\alpha_1) = \mathbf{R}_{\vec{u}}(\alpha_1)\mathbf{R}_{\vec{u}}(\alpha_2) = \mathbf{R}_{\vec{u}}(\alpha_1+\alpha_2)$$

Als nächstes führt man sog. *infinitesimale Drehungen* ein:

$$\boxed{\mathbf{R}_{\vec{u}}(d\alpha)\vec{x} = \vec{x} + d\alpha\cdot(\vec{u}\times\vec{x})} \tag{9.3.1}$$

Das Vektorprodukt $d\alpha\cdot(\vec{u}\times\vec{x})$ ist dabei ein infinitesimal kurzer Vektor, der tangential an den Kreis steht, auf dem die Spitze von $\vec{x}$ umläuft (siehe Abb. **??**). Jede beliebige Drehung lässt sich mit der folgenden Beziehung (9.3.2) in eine unendliche Anzahl solcher infinitesimaler Drehungen zerlegen:

$$\mathbf{R}_{\vec{u}}(\alpha+d\alpha) = \mathbf{R}_{\vec{u}}(\alpha)\mathbf{R}_{\vec{u}}(d\alpha) = \lim_{N\to\infty}\left(\mathbf{R}_{\vec{u}}(d\alpha)\right)^n \tag{9.3.2}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

9.3.2 Drehoperatoren

Mit Hilfe der Drehungen im $\mathbb{R}^3$ lassen sich nun im Hilbertraum Drehoperatoren einführen. Es soll also gezeigt werden, dass es zu jeder Drehung $\mathbf{R}_{\vec{u}}(\alpha)$ einen Drehoperator $\hat{\mathrm{R}}_{\vec{u}}(\alpha)$ gibt, der auf dem Hilbertraum $\mathcal{H}$ wirkt. Der Drehoperator wird über seine Wirkung auf eine Wellenfunktion definiert:

$$\psi'(\vec{x}') = \psi(\mathbf{R}^{-1}\vec{x}) \quad :\Leftrightarrow \quad |\psi'\rangle = \hat{\mathrm{R}}|\psi\rangle \tag{9.3.3}$$

In der Ortsdarstellung gilt also $\langle\vec{r}|\hat{R}|\psi\rangle = \langle\mathbf{R}^{-1}\vec{r}|\psi\rangle$. Der Operator weist folgende Eigenschaften auf:

1. Der Drehoperator $\hat{\mathrm{R}}$ ist linear.
2. Der Drehoperator $\hat{\mathrm{R}}$ ist unitär ($\hat{\mathrm{R}}\hat{\mathrm{R}}^\dagger = \hat{\mathrm{R}}^\dagger\hat{\mathrm{R}} = 1$).

9.3.3 Verbindung zum Drehmoment

Es lässt sich nun der folgende Satz beweisen:

Satz 9.2 (Erzeugung von Drehungen) *Der Drehimpulsoperator $\hat{\mathrm{L}}$ ist die Erzeugende von Drehungen. Dies bedeutet, dass der unitärer, infinitesimale Drehoperator $\hat{\mathrm{R}}_{\vec{u}}(d\alpha)$ die folgende Darstellung hat:*

$$\hat{\mathrm{R}}_{\vec{u}}(d\alpha) = \mathbb{1} - \frac{i\cdot d\alpha}{\hbar}\hat{\vec{\mathrm{L}}}\cdot\vec{u} \tag{9.3.4}$$

Der **Beweis** für den Spezialfall $\vec{u} = \vec{e}_z$ ist recht einfach zu leisten: Es gilt:

$$\mathbf{R}^{-1}_{\vec{e}_z}(d\alpha)\vec{x} = \mathbf{R}_{\vec{e}_z}(-d\alpha)\vec{x} = \vec{x} - d\alpha\cdot(\vec{e}_z\times\vec{x}) = \begin{pmatrix} x - d\alpha\cdot(-y)\\ y - d\alpha\cdot x\\ z\end{pmatrix}$$

Damit gilt dann für eine Wellenfunktion nach einer Drehung:

$$\psi'(x,y,z) = \psi(x + y\cdot d\alpha, y - x\cdot d\alpha, z)$$

Dies lässt sich un in erster Ordnung in $d\alpha$ entwickeln:

$$\psi'(x,y,z) = \psi(x,y,z) + d\alpha\cdot\left[y\frac{\partial\psi}{\partial x} - x\frac{\partial\psi}{\partial y}\right] = \psi(x,y,z) - d\alpha\cdot\left[x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right]\psi(x,y,z)$$

Aus dieser Darstellung sieht man sofort:

$$\hat{\mathrm{R}}_{\vec{e}_z}(d\alpha) = \mathbb{1} - \frac{i\cdot d\alpha}{\hbar}\hat{\mathrm{L}}_z \quad \square$$

9.3.4 Kommutatorrelationen und Drehgruppe

Für Drehungen im Realraum gilt die folgende Beziehung:

$$\mathbf{R}_{\vec{e}_y}(-d\alpha')\mathbf{R}_{\vec{e}_x}(d\alpha)\mathbf{R}_{\vec{e}_y}(d\alpha')\mathbf{R}_{\vec{e}_x}(-d\alpha) = \mathbf{R}_{\vec{e}_z}(d\alpha d\alpha') \tag{9.3.5}$$

Sie lässt sich durch nachrechnen mit der Definition (9.3.1) beweisen. Diese Beziehung mit den infinitesimalen Winkeln $d\alpha, d\alpha'$ beschreibt die nicht-kommutative Struktur der Drehgruppe. Aus ihr können die Kommutatorrelationen der Drehimpulsoperatoren als Folge der algebraischen Struktur der Drehgruppe hergeleitet werden. Mit der Darstellung (9.3.4) der Drehoperatoren im Hilbertraum erhält man aus der obigen Beziehung (9.3.5):

$$\left[\mathbb{1} + \frac{i\cdot d\alpha'}{\hbar}\hat{\mathrm{L}}_y\right]\cdot\left[\mathbb{1} - \frac{i\cdot d\alpha}{\hbar}\hat{\mathrm{L}}_x\right]\cdot\left[\mathbb{1} - \frac{i\cdot d\alpha'}{\hbar}\hat{\mathrm{L}}_y\right]\cdot\left[\mathbb{1} + \frac{i\cdot d\alpha'}{\hbar}\hat{\mathrm{L}}_x\right] = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar}d\alpha d\alpha'\hat{\mathrm{L}}_z \tag{9.3.6}$$

Daraus ergibt sich dann etwa:

$$[\hat{\mathrm{L}}_x, \hat{\mathrm{L}}_y] = i\hbar\hat{\mathrm{L}}_z$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

9.3.5 Endliche Drehoperatoren

Bisher wurden nur infinitesimale Drehoperatoren betrachtet. Wie kann man also einen endlichen Drehoperator definieren? Aus Gleichung (9.3.2) für die Zusammensetzung von allgemeinen Drehungen aus infinitesimalen Drehungen erhält man:

$$\hat{\mathrm{R}}_{\vec{e}_z}(\alpha + d\alpha) = \hat{\mathrm{R}}_{\vec{e}_z}(\alpha)\hat{\mathrm{R}}_{\vec{e}_z}(d\alpha) = \hat{\mathrm{R}}_{\vec{e}_z}(\alpha)\left[\mathbb{1} - \frac{i \cdot d\alpha}{\hbar}\hat{\mathrm{L}}_z\right]$$

Daraus folgt dann durch Umstellen:

$$\hat{\mathrm{R}}_{\vec{e}_z}(\alpha + d\alpha) - \hat{\mathrm{R}}_{\vec{e}_z}(\alpha) = -\frac{i \cdot d\alpha}{\hbar}\hat{\mathrm{R}}_{\vec{e}_z}(\alpha)\hat{\mathrm{L}}_z$$

Dieser Operatorgleichung lässt sich dann folgende Lösung zuordnen:

$$\boxed{\hat{\mathrm{R}}_{\vec{e}_z}(\alpha) = e^{-i\alpha\hat{\mathrm{L}}_z/\hbar}} \tag{9.3.7}$$

Diese Beziehung ist analog zur Definition des Translationsoperators in (3.4.2). Dort war also der Impuls $\hat{\vec{\mathrm{P}}}$ die Erzeugende von Translationen.

9.3.6 Erhaltung des Drehimpulses

Analog zur Impulserhaltung, die aus der Invarianz physikalischer Gesetze unter Translationen folgt, kann man nun auch die Drehimpulserhaltung als Folge von Invarianz unter Drehungen herleiten. In der klassischen Mechanik erfolgt dies über das Noether-Theorem.

In der Quantenmechanik gilt für ein System, das durch den Hamiltonian $\hat{\mathrm{H}}$ beschrieben wird und sich zur Zeit t im Zustand $|\psi(t)\rangle$ befindet, zur Zeit $t + dt$:

$$|\psi(t + dt)\rangle = |\psi(t)\rangle + \frac{dt}{i\hbar}\hat{\mathrm{H}}|\psi(t)\rangle.$$

Dabei wurde noch die infinitesimale Darstellung des Propagators verwendet. Dreht man nun das System mit dem Operator $\hat{\mathrm{R}}$, so gilt mit den neuen Zuständen $|\psi'\rangle = \hat{\mathrm{R}}|\psi\rangle$ natürlich auch:

$$|\psi'(t + dt)\rangle = |\psi'(t)\rangle + \frac{dt}{i\hbar}\hat{\mathrm{H}}|\psi'(t)\rangle.$$

Gilt nun Invarianz unter Drehungen (Voraussetzung!), so gilt weiter:

$$|\psi'(t + dt)\rangle = \hat{\mathrm{R}}|\psi(t + dt)\rangle$$

Daraus folgt dann sofort durch Benutzung der obigen Beziehungen:

$$|\psi'(t + dt)\rangle \quad = \quad |\psi'(t)\rangle \quad + \quad \frac{dt}{i\hbar}\hat{\mathrm{H}}|\psi'(t)\rangle \quad = \quad \hat{\mathrm{R}}|\psi(t)\rangle \quad + \quad \frac{dt}{i\hbar}\hat{\mathrm{R}}\hat{\mathrm{H}}|\psi(t)\rangle \quad = \quad \hat{\mathrm{R}}|\psi(t + dt)\rangle$$

Aus dieser Gleichung folgt dann:

$$\hat{\mathrm{H}}|\psi'(t)\rangle = \hat{\mathrm{H}}\hat{\mathrm{R}}|\psi(t)\rangle = \hat{\mathrm{R}}\hat{\mathrm{H}}|\psi(t)\rangle$$

oder einfacher:

$$[\hat{\mathrm{H}}, \hat{\mathrm{R}}] = 0 \tag{9.3.8}$$

Dies bedeutet aber gleichzeitig auch, dass der Drehimpuls nach Definition (9.3.7) mit dem Hamiltonian vertauscht, also eine Erhaltungsgröße darstellt.

9.3.7 Drehung von Operatoren

Man betrachtet ein System, an dem mit einem Messgerät die Observable $\hat{\mathrm{A}}$ gemessen wird ($\hat{\mathrm{A}}|u_n\rangle = a|u_n\rangle$). Nun wird das Messgerät gedreht und man fragt sich, wie die Messung nach der Drehung ausgehen wird. Nach der Drehung $\hat{\mathrm{R}}$ misst das System die Observable $\hat{\mathrm{A}}'$, für deren Eigenzustände gelten muss:

$$|u'_n\rangle = \hat{\mathrm{R}}|u_n\rangle$$

Schiebt man in obige Eigenwertgleichung eine triviale $\mathbb{1} = \hat{\mathrm{R}}^\dagger\hat{\mathrm{R}}$ ein (Drehungen sind unitäre Operationen) und multipliziert von links mit $\hat{\mathrm{R}}$, so erhält man:

$$\hat{\mathrm{R}}\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{R}}^\dagger\hat{\mathrm{R}}|u_n\rangle = a\hat{\mathrm{R}}|u_n\rangle$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Hierin tritt nun aber der Eigenvektor $|u'_n\rangle = \hat{\mathrm{R}}|u_n\rangle$ auf, sodass man umformulieren kann:

$$\hat{\mathrm{R}}\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{R}}^\dagger|u'_n\rangle = a|u'_n\rangle$$

Daraus erhält man für den gedrehten Operator $\hat{\mathrm{A}}' = \hat{\mathrm{R}}\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{R}}^\dagger$. Für eine infinitesimale Drehung $\hat{\mathrm{R}}$ erhält man daraus durch einsetzen:

$$\left(\mathbb{1} - \frac{i\cdot d\alpha}{\hbar}\hat{\vec{\mathrm{L}}}\cdot\vec{u}\right)\hat{\mathrm{A}}\left(\mathbb{1} + \frac{i\cdot d\alpha}{\hbar}\hat{\vec{\mathrm{L}}}\cdot\vec{u}\right) = \hat{\mathrm{A}} - \frac{i\cdot d\alpha}{\hbar}(\hat{\vec{\mathrm{L}}}\cdot\vec{u})\hat{\mathrm{A}} + \frac{i\cdot d\alpha}{\hbar}\hat{\mathrm{A}}(\hat{\vec{\mathrm{L}}}\cdot\vec{u}) + \frac{d\alpha^2}{\hbar^2}(\hat{\vec{\mathrm{L}}}\cdot\vec{u})\hat{\mathrm{A}}(\hat{\vec{\mathrm{L}}}\cdot\vec{u}) =$$
$$= \hat{\mathrm{A}} - \frac{i\cdot d\alpha}{\hbar}[\hat{\vec{\mathrm{L}}}\cdot\vec{u}, \hat{\mathrm{A}}] + \mathcal{O}(d\alpha^2)$$

Diese Ergebnisse kann man zusammenfassen:

Satz 9.3 (Drehung von Operatoren) *Eine Observable $\hat{\mathrm{A}}$ transformiert sich unter einer Drehung $\hat{\mathrm{R}}(\alpha)$, wie:*

$$\hat{\mathrm{A}}' = \hat{\mathrm{R}}\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{R}}^\dagger. \tag{9.3.9}$$

Für eine infinitesimale Drehung $\hat{\mathrm{R}}(d\alpha) = \mathbb{1} - \frac{i\cdot d\alpha}{\hbar}\hat{\vec{\mathrm{L}}}\cdot\vec{u}$ erhält man explizit in erster Ordnung in $d\alpha$:

$$\hat{\mathrm{A}}' = \hat{\mathrm{A}} - \frac{i\cdot d\alpha}{\hbar}[\hat{\vec{\mathrm{L}}}\cdot\vec{u}, \hat{\mathrm{A}}]. \tag{9.3.10}$$

9.4 Bestimmung der Eigenzustände im Ortsraum: Bahndrehimpuls

Hier sollen nun die Eigenzustände des Impulsoperators bestimmt werden. Dies entspricht der Anwendung des allgemeinen Formalismus eines Drehimpulses auf den klassischen Bahndrehimpuls $\vec{L} = \vec{r}\times\vec{p}$. Es ist zweckmäßig hier Kugelkoordinaten (siehe Abb. 9.4) zu verwenden. Damit erhält man folgende Operatoren:

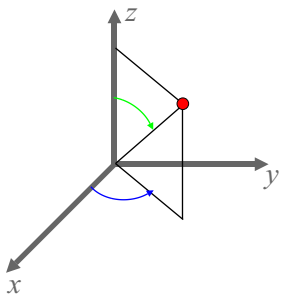


Abb. 9.4: Kugelkoordinaten für das Drehimpulssystem

$$\hat{\mathrm{L}}_x = i\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \tag{9.4.1a}$$

$$\hat{\mathrm{L}}_y = i\hbar\left(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \tag{9.4.1b}$$

$$\hat{\mathrm{L}}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{9.4.1c}$$

$$\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2 = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) \tag{9.4.1d}$$

$$\hat{\mathrm{L}}_+ = \hbar\cdot e^{i\phi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \tag{9.4.1e}$$

$$\hat{\mathrm{L}}_- = \hbar\cdot e^{-i\phi}\left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \tag{9.4.1f}$$

Damit ergeben sich die Eigenfunktionen $\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)$ in der Ortsdarstellung als Lösung der folgenden Differentialgleichungen

$$-\hbar^2\left\{\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) \tag{9.4.2a}$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = m\hbar\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) \tag{9.4.2b}$$

Da r nirgends als Variable auftaucht, sind auch die Lösungen von r unabhängig und es kann als Parameter betrachtet werden. Für die restlichen Parameter θ,ϕ wählt man einen Separationsansatz. Damit ergibt sich für die Gleichung (9.4.2b) sofort die Lösung $\Phi(\phi) = e^{im\phi}$. Man bezeichnet die Lösung $\psi_{nlm}(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$ der obigen Differentialgleichungen als *Kugelflächenfunktionen* $Y_l^m(\theta,\phi)$:

$$\boxed{Y_l^m(\theta,\phi) = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\cdot P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}}. \tag{9.4.3}$$

Dabei sind P_l^m die zugeordneten Legendre-Polynome. Es ist hier wichtig darauf hinzuweisen, dass die Kugelflächenfunktionen nur für $m, l \in \mathbb{N}$ definiert sind, also nicht für halbzahlige Drehimpuls!

Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen: Die Kugelflächenfunktionen haben folgende Eigenschaften:

- *Orthogonalitätsrelation:*

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} Y_{l'}^{m'*}(\theta,\phi) \cdot Y_l^m(\theta\phi)\ \sin\theta\, d\theta d\phi = \delta_{l'l}\delta_{m'm} \tag{9.4.4}$$

- *Parität:* $\vec{r} \to -\vec{r}$ hat in Kugelkoordinaten folgende Gestalt: $(r,\theta,\phi) \to (-r, \pi-\theta, \pi+\phi)$. Unter dieser Transformation verhalten sich die Kugelflächenfunktionen wie folgt:

$$Y_l^m(\pi-\theta,\pi+\phi) = (-1)^l \cdot Y_l^m(\theta,\phi) \tag{9.4.5}$$

- *Komplexe Konjugation:*

$$[Y_l^m(\theta,\phi)]^\star = (-1)^m \cdot Y_l^{-m}(\theta,\phi) \tag{9.4.6}$$

- *Entwicklung in Kugelflächenfunktionen:* Die Kugelflächenfunktionen bilden eine vollständige Basis des Raumes der Funktionen $f(\theta,\phi)$, im Sinne der Kugelkoordinaten. Damit können alle $f(\theta,\phi)$ nach den $Y_l^m(\theta,\phi)$ entwickelt werden:

$$f(\theta,\phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{l,m} Y_l^m(\theta,\phi), \qquad \text{mit} \quad c_{l,m} = \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} Y_l^{m*}(\theta,\phi) \cdot f(\theta,\phi)\ \sin\theta\, d\theta\, d\phi \tag{9.4.7}$$

Die ersten Kugelflächenfunktionen sind:

$$\begin{aligned}
&Y_0^0(\theta,\phi) = \tfrac{1}{\sqrt{4\pi}}, \\
&Y_1^0(\theta,\phi) = \sqrt{\tfrac{3}{4\pi}}\cos\theta, && Y_1^1(\theta,\phi) = -\sqrt{\tfrac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{i\phi} \\
&Y_2^0(\theta,\phi) = \sqrt{\tfrac{5}{16\pi}}\left(3\cos^2\theta - 1\right), \\
&Y_2^1(\theta,\phi) = -\sqrt{\tfrac{15}{8\pi}}\sin\theta\,\cos\theta\, e^{i\phi}, && Y_2^2(\theta,\phi) = \sqrt{\tfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{2i\phi}
\end{aligned}$$

In Abb. 9.5 sieht man Polarplots einiger Kugelflächenfunktionen. Die Abhängigkeit von ϕ fällt heraus, da sie nur in einem Phasenfaktor $e^{im\phi}$ auftritt, der bei der Absolutbetragsquadrat-Bildung herausfällt. Die Figuren sind also als Rotationssymmetrisch zur z-Achse anzusehen.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

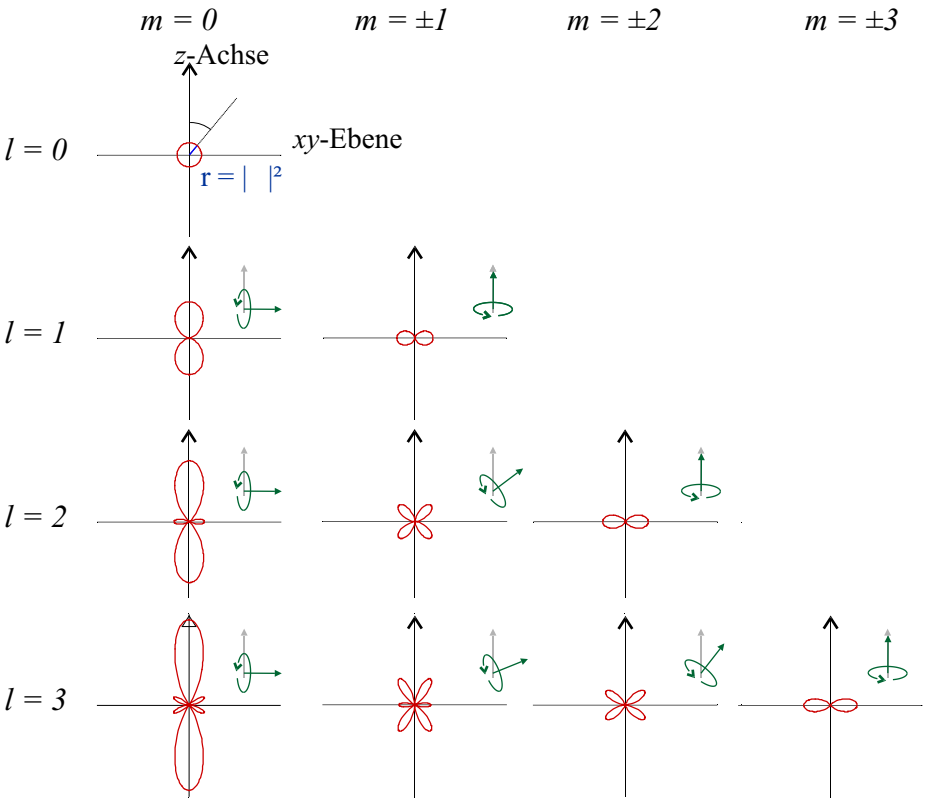


Abb. 9.5: Polarplots von Kugelflächenfunktionen

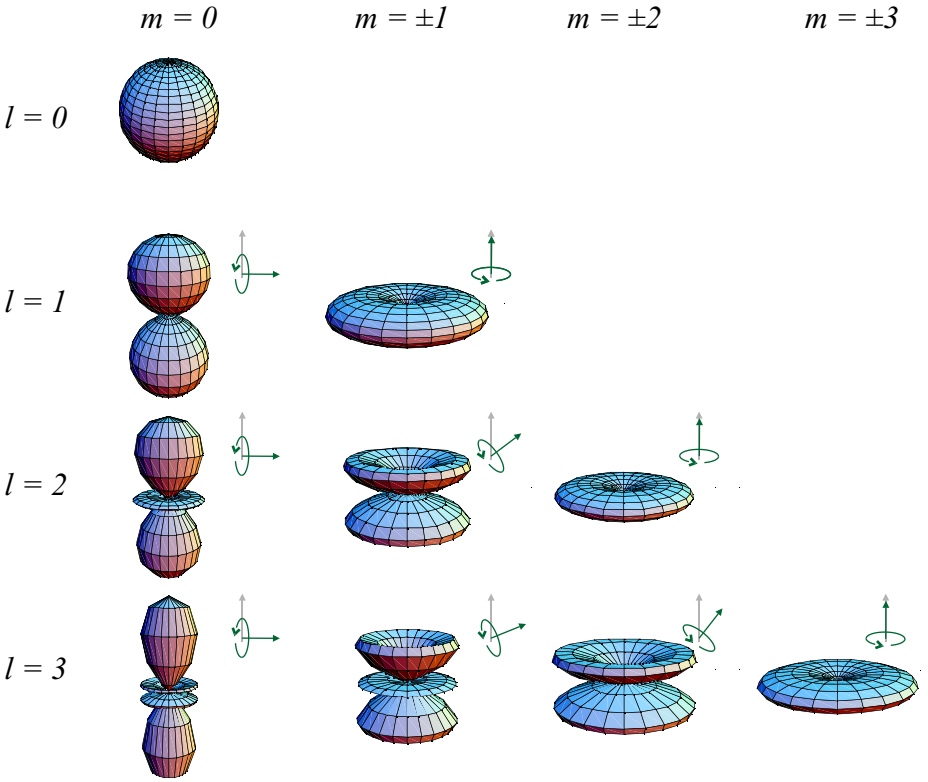


Abb. 9.6: 3D-Plots von Kugelflächenfunktionen

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

9.5 Physikalische Diskussion der bisherigen Ergebnisse

Hier sollen kurz einige physikalische Konsequenzen diskutiert werden, die sich aus den bisherigen Ausführungen ergeben. Zunächst betrachtet man die Erwartungswerte der Operatoren $\hat{\mathrm{L}}_x = \frac{1}{2}(\hat{\mathrm{L}}_+ + \hat{\mathrm{L}}_-)$ und $\hat{\mathrm{L}}_y = \frac{1}{2i}(\hat{\mathrm{L}}_+ - \hat{\mathrm{L}}_-)$. Mit den Eigenschaften der Aufsteiger/Absteiger $\hat{\mathrm{L}}_+, \hat{\mathrm{L}}_-$ folgt sofort:

$$\left\langle \hat{\mathrm{L}}_x \right\rangle = \left\langle \hat{\mathrm{L}}_y \right\rangle = \frac{1}{2}\langle nlm|\hat{\mathrm{L}}_+ + \hat{\mathrm{L}}_-|nlm\rangle = 0 \tag{9.5.1}$$

Eine Messung dieser Operatoren ergibt also 0. Dies gilt natürlich nur so lange, wie die z-Achse die Quantisierungsachse darstellt. Für die Standardabweichung der Messergebnisse berechnet man zunächst $\left\langle \hat{\mathrm{L}}_x^2 \right\rangle$ und $\left\langle \hat{\mathrm{L}}_y^2 \right\rangle$:

$$\begin{aligned}\left\langle \hat{\mathrm{L}}_{x/y}^2 \right\rangle = \pm\frac{1}{4}\langle nlm|\hat{\mathrm{L}}_+^2 + \hat{\mathrm{L}}_-^2 \pm \hat{\mathrm{L}}_+\hat{\mathrm{L}}_- \pm \hat{\mathrm{L}}_-\hat{\mathrm{L}}_+|nlm\rangle = \frac{1}{4}\langle nlm|\hat{\mathrm{L}}_+\hat{\mathrm{L}}_- + \hat{\mathrm{L}}_-\hat{\mathrm{L}}_+|nlm\rangle = \\ = \frac{1}{4}\langle nlm|\hat{\mathrm{L}}^2 - \hat{\mathrm{L}}_z^2|nlm\rangle = \frac{\hbar^2}{2}\left[l(l+1) - m^2\right]\end{aligned} \tag{9.5.2}$$

Dabei liefern die $\hat{\mathrm{L}}^2, \hat{\mathrm{L}}_-^2$ mit der selben Begründung keinen Beitrag, wie bei (9.5.1). Man erhält also zusammenfassend:

$$\boxed{\left\langle \hat{\mathrm{L}}_x \right\rangle = \left\langle \hat{\mathrm{L}}_y \right\rangle = 0, \quad \Delta\hat{\mathrm{L}}_x = \Delta\hat{\mathrm{L}}_y = \hbar \cdot \sqrt{\left[l(l+1) - m^2\right]/2}} \tag{9.5.3}$$

Dies legt die klassische Interpretation eines Drehimpulses nahe, der um die Quantisierungsachse präzessiert.

Im vorherigen Abschnitt wurde folgende wichtige Aussage für Bahndrehimpulse gefunden:

Satz 9.4 (Ganzzahlige Bahndrehimpulse) *Die Bahndrehimpulsquantenzahlen l, m sind immer ganzzahlig.*

Sie folgt direkt daraus, dass die Kugelflächenfunktionen nur für ganz Quantenzahlen $m, l \in \mathbb{N}$ definiert sind. Das Korrespondenz-Prinzip liefert also in der Quantenmechanik nur Drehimpulse mit $l = 0, 1, 2, 3, ...$ Die algebraische Struktur der Drehimpulsoperatoren erlaubt aber noch zusätzliche Drehimpulse $l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, ...$ für die die Kugelflächenfunktionen keine Eigenzustände darstellen. Eine Darstellung dieser Operatoren für $l = \frac{1}{2}$ findet sich im Abschnitt 9.6 über Spin-$\frac{1}{2}$-Systeme.

Beispiel: Zerfall $\rho \to \pi^+\pi^-$: Aus der Drehimpulserhaltung lässt sich schon einiges folgern. So ist z.B. ein ρ-Meson ein Spin-1-Teilchen. Als Quantisierungsachse wählt man die z-Achse. Damit ist dann also $L_z = 1$ eine Erhaltungsgröße. Dies muss also auch nach dem Zerfall in zwei Spin-0-π-Mesonen gelten. Damit müssen die π-Mesonen nach dem Zerfall die selben Rotationseigenschaften, wie das ρ-Meson vor dem Zerfall haben. Sie müssen also einen Wellenfunktionsanteil $Y_1^1(\theta, \phi)$ aufweisen (Eigenzustand zu $\hat{\mathrm{L}}_z$). Damit ergibt sich für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit nach dem Zerfall:

$$\mathbb{P}(\theta, \phi) = \left| -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta\, e^{i\phi} \right|^2 = \frac{3}{8\pi}\sin^2\theta$$

Diese Funktion hat ihr Maximum für $\theta = \pm\pi/2$, sodass die π-Mesonen vornehmlich senkrecht zur z-Achse ausgesandt werden.

9.6 Spin 1/2

9.6.1 Definition des Spin-1/2-Systems

Bisher wurden Systeme mit beliebigen Spin betrachtet. Nun soll der Spezialfall eines halbzahligen Drehmoments mit $l = \frac{1}{2}$ betrachtet werden. Für ein solches System sind nur die Werte $m = \pm\frac{1}{2}$ möglich. Es gibt also auch nur zwei mögliche Zustände, die mit $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ bezeichnet werden. Der Spinoperator wird mit $\hat{\vec{\mathrm{S}}} = (\hat{\mathrm{S}}_x, \hat{\mathrm{S}}_y, \hat{\mathrm{S}}_z)$ bezeichnet. Wählt man als Quantisierungsachse (wie üblich) die z-Achse, so ergibt sich die folgenden Eigenwertgleichungen:

$$\hat{\mathrm{S}}_z|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle, \qquad \hat{\mathrm{S}}_z|\downarrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle \tag{9.6.1}$$

Die Eigenzustände $|\downarrow\rangle, |\uparrow\rangle$ sind normiert und orthogonal:

$$\langle\uparrow \mid \uparrow\rangle = \langle\downarrow \mid \downarrow\rangle = 1, \qquad \langle\uparrow \mid \downarrow\rangle = 0. \tag{9.6.2}$$

Man kann nun beliebige Zustände $|\psi\rangle = \alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle$ (mit $\alpha^2 + \beta^2 = 1$) in der Basis $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ darstellen. Sie sind dann Vektoren mit zwei Einträgen:

$$|\uparrow\rangle \hat{=} \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle \hat{=} \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}, \quad |\psi\rangle = \alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle \hat{=} \begin{pmatrix}\alpha\\\beta\end{pmatrix} \tag{9.6.3}$$

Einen solchen Vektor bezeichnet man als *Spinor*. Die restlichen Drehimpulsoperatoren haben dann folgende Darstellung:

$$\hat{\mathrm{S}}_x \;\hat{=}\; \frac{\hbar}{2}\sigma_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix} \tag{9.6.4a}$$

$$\hat{\mathrm{S}}_y \;\hat{=}\; \frac{\hbar}{2}\sigma_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & -i\\i & 0\end{pmatrix} \tag{9.6.4b}$$

$$\hat{\mathrm{S}}_z \;\hat{=}\; \frac{\hbar}{2}\sigma_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix} \tag{9.6.4c}$$

$$\hat{\mathrm{S}}_+ = \hat{\mathrm{S}}_x + i\hat{\mathrm{S}}_y \;\hat{=}\; \hbar\begin{pmatrix}0 & 1\\0 & 0\end{pmatrix} \tag{9.6.4d}$$

$$\hat{\mathrm{S}}_- = \hat{\mathrm{S}}_x - i\hat{\mathrm{S}}_y \;\hat{=}\; \hbar\begin{pmatrix}0 & 0\\1 & 0\end{pmatrix} \tag{9.6.4e}$$

Dabei wurden in (9.6.4a)-(9.6.4c) die Pauli-Spin-Matrizen $\sigma_{x/y/z}$ eingeführt. Für diese gelten folgende Beziehungen:

$$\sigma_{x/y/z}^2 = \mathbb{1} \tag{9.6.5a}$$

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z \qquad \text{(und zyklische Vertauschungen von } x, y, z) \tag{9.6.5b}$$

$$\{\sigma_x, \sigma_y\} = 0 \qquad \text{(und zyklische Vertauschungen von } x, y, z) \tag{9.6.5c}$$

$$\sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z \qquad \text{(und zyklische Vertauschungen von } x, y, z) \tag{9.6.5d}$$

$$\sigma_x\sigma_y\sigma_z = i \cdot \mathbb{1} \tag{9.6.5e}$$

$$\mathrm{Spur}\,\sigma_{x/y/z} = 0 \tag{9.6.5f}$$

$$\det\sigma_{x/y/z} = -1 \tag{9.6.5g}$$

Die Beziehungen lassen sich einfach durch Nachrechnen in der obigen Matrix-Darstellung beweisen.

Man kann einige der obigen Beziehungen noch explizit aufschreiben:

$$\hat{\mathrm{S}}_+|\uparrow\rangle = 0, \quad \hat{\mathrm{S}}_+|\downarrow\rangle = \hbar|\uparrow\rangle, \quad \hat{\mathrm{S}}_-|\uparrow\rangle = \hbar|\downarrow\rangle, \quad \hat{\mathrm{S}}_-|\downarrow\rangle = 0 \tag{9.6.6}$$

9.6.2 Magnetische Momente

Stern-Gerlach-Experiment

Im Jahre 1921 wurde von Otto Stern und Walter Gerlach ein Versuch mit Silberatomen durchgeführt (siehe Abb. 9.7). Die aus einem Ofen austretenden, neutralen Atome bewegen sich in positiver y-Richtung auf eine Photoplatte zu, auf der sie bei Auftreffen eine Schwärzung verursachen. Zwischen Ofen und Photoplatte befindet sich ein starker Magnetfeldgradient.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

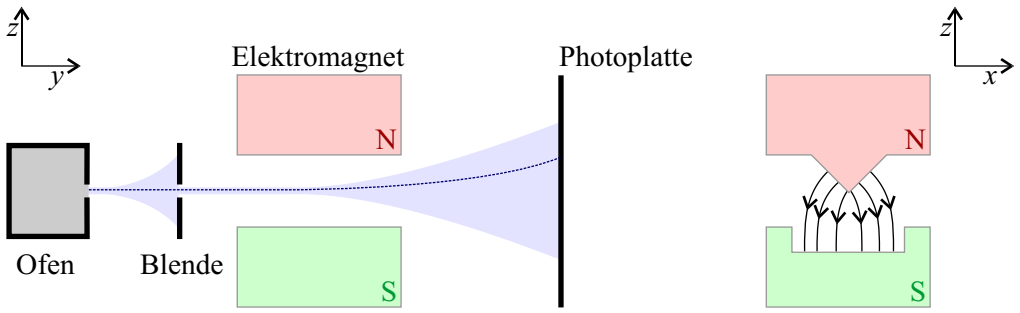


Abb. 9.7: Schematischer Aufbau des Stern-Gerlach-Versuches

Die Atome treten aus dem etwa 1000 K heißen Ofen etwa mit einer Geschwindigkeit von $v \approx 500\ \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}$ aus. Sie tragen keine Ladung, also wirkt auf sie auch keine Lorentzkraft im Magnetfeld. Die Atome tragen aber ein (durch den e^--Spin verursachtes) magnetisches Moment

$$\vec{M} = \gamma \cdot \vec{S}. \tag{9.6.7}$$

Dabei ist $\gamma \approx 2$ das sog. gyromagnetische Moment. Dieses Moment führt zu einer potentiellen Energie W im magnetischen Feld $\vec{B}$. Es gilt:

$$W = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -\gamma \cdot (\vec{S} \cdot \vec{B}). \tag{9.6.8}$$

Kurz nach dem Ofen sind die Ausrichtungen der Spins (und damit der Momente $\vec{M}$) isotrop verteilt. Auf die Atome wirkt dann die Kraft

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} W = \vec{\nabla}(\vec{M} \cdot \vec{B}) = \gamma \cdot \vec{\nabla}(\vec{S} \cdot \vec{B}) \tag{9.6.9}$$

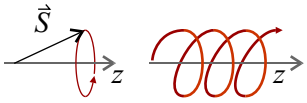
Außerdem wirkt ein Drehoment

$$\vec{D} = \vec{M} \times \vec{B} = \gamma \cdot (\vec{S} \times \vec{B}). \tag{9.6.10}$$

Nach dem Drehimpulssatz folgt dann die DGl:

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \gamma \cdot (\vec{S} \times \vec{B}) \tag{9.6.11}$$

Diese Differentialgleichung impliziert eine Präzession des Spins $\vec{S}$ um die z-Achse, wie sie in der Abbildung rechts zu sehen ist. Da die Rotationsfrequenz sehr schnell ist, kann man die Rotation fast nicht messen und es gilt $\langle M_x \rangle = \langle M_y \rangle = 0$. Damit kann man auch die M_x, M_y-Terme in der Kraft (9.6.9) vernachlässigen, sodass nur noch bleibt:



$$\vec{F} = \vec{\nabla}(M_z B_z) = \gamma S_z \cdot \vec{\nabla} B_z \tag{9.6.12}$$

Der Spin wurde hier als gegebene Konstante betrachtet. Um eine effektive Kraft auf die Atome auszuwirken benötigt man also einen Magnetfeldgradienten der z-Komponente des Feldes $\vec{B}$. Aufgrund der Krümmung des Magnetfeldes durch die spezielle Form der Polschuhe des verwendeten Magneten (siehe Abb. 9.7), ist dieser auch gegeben. Diese bewirken auch, dass näherungsweise gilt $\frac{\partial D_z}{\partial x} = \frac{\partial B_z}{\partial y} = 0$. Klassisch würde man also eine Kraft erwarten, die die Atome je nach dem Wert von $S_z \in [S_{\min}, S_{\max}]$ ablenkt. Damit ergäbe sich eine Auftreffwahrscheinlichkeit auf der Photoplatte, wie sie in Abb. 9.8 links dargestellt ist, ergeben. Tatsächlich ergab sich aber das Bild rechts. Dies war ein erster Hinweis auf die Quantelung des Drehimpulses/Spins. Man kann den Stern-Gerlach-Versuch damit als eine Art polarisierenden Strahlteiler für Atomstrahlen mit Spin betrachten, da er Teilchen mit $m = \frac{1}{2}$ und $m = -\frac{1}{2}$ in unterschiedliche Richtungen ablenkt, also räumlich trennt.

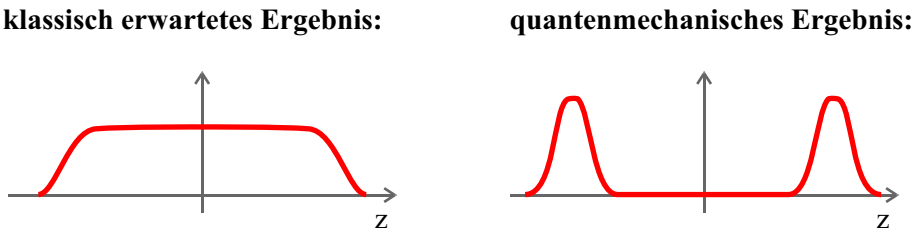


Abb. 9.8: Ergebnisse des Stern-Gerlach-Versuches nach klassischer und quantenmechanischer Vorhersage

9.6.3 Spin 1/2 und Drehung

Halbzahlige Spins haben eine interessante Eigenschaft, wenn man Drehoperatoren um den Winkel 2π auf diese anwendet. Es gilt nämlich:

$$\hat{\mathrm{R}}(2\pi,\vec{e}_z)|\uparrow / \downarrow\rangle = \exp\left[-\frac{i\cdot 2\pi}{\hbar}\hat{\mathrm{S}}_z\right]|\uparrow / \downarrow\rangle = \exp\left[-\frac{i\cdot 2\pi}{\hbar}\left(\pm\frac{\hbar}{2}\right)\right]|\uparrow / \downarrow\rangle = e^{-i\cdot\pi}|\uparrow / \downarrow\rangle = -|\uparrow / \downarrow\rangle \tag{9.6.13}$$

Damit gilt:

Satz 9.5 (Drehung von Spin 1/2-teilchen) *Spin-1/2-Teilchen sind unter Drehungen um 2π nicht invariant. Sie erhalten dabei einen Phasenfaktor -1, der nicht direkt gemessen werden kann. Er kann aber in Interferenzexperimenten detektiert werden.*

9.7 Beispiel: Quantisierung eines Rotators

Ein Rotator (siehe Abb. 9.9) rotiere mit der Winkelgeschwindigkeit ω um den Ursprung. Er habe das Trägheitsmoment I. Für den Betrag des Drehimpulses erhält man dann:

$$\left|\vec{\mathcal{L}}\right| = I\omega \tag{9.7.1}$$

Der Hamiltonian besteht nur aus der kinetischen Energie $T = \frac{1}{2}i\omega^2$, sodass man zusammen mit (9.7.1) erhält:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{\vec{\mathcal{L}}^2}{2I} \tag{9.7.2}$$

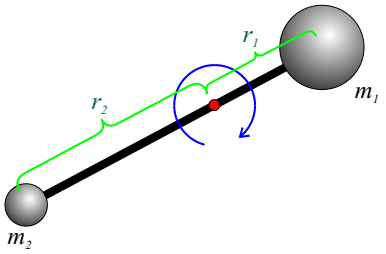


Abb. 9.9: Rotator aus zwei Massen m_1, m_2 im Abstand r_1, r_2 vom Ursprung, im Raum

Besteht der Rotator aus zwei Punktmassen m_1, m_2, die sich im Abstand r_1, r_2 vom Drehpunkt/Massenschwerpunkt befinden (wie etwa bei einem zweiatomaren Molekül), so ergibt sich für das Drehmoment:

$$I = m_1r_1^2 + m_2r_2^2 = \mu r_e^2, \qquad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_1m_2}{m_1+m_2} \quad \text{und} \quad \frac{m_1}{r_1} = \frac{m_2}{r_2} = \frac{r_e}{m_1+m_2} \tag{9.7.3}$$

und damit für den Hamiltonian:

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{\mathcal{L}}^2}{2I} = \frac{\vec{\mathcal{L}}^2}{2\mu r_e^2} \tag{9.7.4}$$

Daraus erhält man über das Korespondenzprinzip den Hamilton-Operator des Systems:

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2}{2\mu r_e^2} \tag{9.7.5}$$

Dieser Operator hat nach Abschnitt 9.4 die Eigenzustände $|lm\rangle$, mit der Eigenwertgleichung:

$$\hat{\mathrm{H}}|lm\rangle = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2}|lm\rangle \tag{9.7.6}$$

Mit der sog. Rotationskonstante $B = \frac{\hbar}{4\pi I} = \frac{\hbar}{4\pi\mu r_e^2}$ gilt für die Eigenenergien:

$$E_l = B\cdot h\cdot l(l+1) \tag{9.7.7}$$

Jeder dieser Eigenwerte ist $(2l+1)$-fach entartet, da es jeweils zu jedem $-l \le m \le l$ eine eigene Eigenfunktion gibt. Das Spektrum ist in Abb. 9.10 dargestellt. Der Energieabstand zwischen zwei Niveaus ist: $\Delta E_l = E_l - E_{l-1} = Bh\cdot[l(l+1) - (l-1)(l-1+1)] = 2Bhl$.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

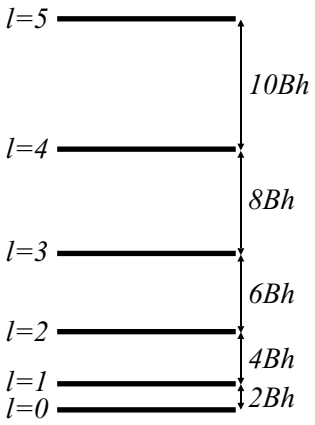


Abb. 9.10: Spektrum des quantisierten Rotators

In der Ortsdarstellung sind die Eigenzustände wieder die Kugelflächenfunktionen:

$$\langle r|lm\rangle = Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{9.7.8}$$

9.8 Addition von Drehimpulsen

9.8.1 Allgemeiner Problemstellung

Oft hat man mit Systemen zu tun, in denen mehrere Drehimpulse addiert werden. So etwa der Bahndrehimpuls $\hat{\vec{\mathrm{L}}}$ und der Spin $\hat{\vec{\mathrm{S}}}$ eines Elektrons in einem Atom. Man hat also mit Gesamtdrehimpulsen der Form $\hat{\vec{\mathrm{L}}}_{\text{ges}} = \hat{\vec{\mathrm{L}}} + \hat{\vec{\mathrm{S}}}$ zu tun. Allgemein betrachtet man hier also folgendes Problem:

- Ein System bestehen zwei unabhängige Drehimpulse $\hat{\vec{\mathrm{L}}}_1, \hat{\vec{\mathrm{L}}}_2$. Für jeden einzeln gelten die Drehimpuls-Vertauschungsrelationen. Außerdem kommutieren die Drehimpulse miteinander:

$$[\hat{\vec{\mathrm{L}}}_1, \hat{\vec{\mathrm{L}}}_2] = 0 \tag{9.8.1}$$

- Man definiert in diesem System den Gesamtdrehimpuls als:

$$\hat{\vec{\mathrm{L}}} := \hat{\vec{\mathrm{L}}}_1 + \hat{\vec{\mathrm{L}}}_2. \tag{9.8.2}$$

  Für diesen gelten aufgrund der Eigenschaften von $\hat{\vec{\mathrm{L}}}_1, \hat{\vec{\mathrm{L}}}_2$ die Vertauschungsrelationen eines Drehimpulses.

- Die Eigenzustände der Einzeldrehimpulse seien $|l_1 m_1\rangle, |l_2 m_2\rangle$. Ein Zustand des Gesamtsystems lässt sich dann in der folgenden Basis beschreiben:

$$|l_1 m_1 l_2 m_2\rangle = |l_1 m_1\rangle \otimes |l_2 m_2\rangle \tag{9.8.3}$$

  Diese Basiszustände sind aber keine Eigenzustände des Operators $\hat{\vec{\mathrm{L}}}$, da sie keine Eigenfunktionen von $\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2$ darstellen. Dies erkennt man an der folgenden Kommutator-Relation:

$$[\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2, \hat{\mathrm{L}}_{iz}] \neq 0, \quad i = 1, 2 \tag{9.8.4}$$

  Dieses kann man leicht einsehen, wenn man bedenkt, dass $\hat{\mathrm{L}}_{iz}$ eine Drehung im Unterraum i durchführt, wohingegen $\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2$ aber nur unter Drehungen im Produktraum/Gesamtraum ein Skalar ist (seine Länge also nicht verändert). *Man kann sich dies so vorstellen. Dreht man einen Vektor im $\mathbb{R}^3$, so bleibt seine Länge konstant. Rotiert man aber seine Spitze in einer Ebene durch diese Spitze, so ändert sich i.A. seine Länge im $\mathbb{R}^3$.*

- Ein vollständiger Satz kommutierender Observabler für das System ist z.B.:

$$\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2, \ \hat{\mathrm{L}}_z, \ \hat{\vec{\mathrm{L}}}_1^2, \ \hat{\vec{\mathrm{L}}}_2^2 \tag{9.8.5}$$

  Ein Eigenzustand zu diesem v.S.k.O. wird mit $|l, m_l, l_1, l_2\rangle$ notiert. Für die Eigenwerte m_l gilt natürlich auch $-l \leq m_l \leq l$. Die Aufgabe besteht nun darin diese Basis als Linearkombination der Basis (9.8.3) darzustellen und die Eigenwerte $l(l+1)\hbar^2$ zu $\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2$ zu finden (die Eigenwerte m_l zu $\hat{\mathrm{L}}_z$ ergeben sich ja dann daraus).

9.8.2 Addition zwei halbzahliger Spins

Zunächst soll die Addition von Drehimpulsen am Beispiel zweier Spin-1/2-Spins demonstriert werden, da hier alles mit Hilfe der Spinor-Darstellung aus Abschnitt 9.6 einfach und elementar berechenbar ist.

Der Zustandsraum: Der Zustandsraum eines solchen Systems wird von vier Basisvektoren ausgespannt:

$$\{|\downarrow\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\uparrow\uparrow\rangle\} \tag{9.8.6}$$

Diese Basisvektoren sind Eigenvektoren der ursprünglichen Operatoren $\hat{\vec{\mathrm{S}}}_1^2, \hat{\mathrm{S}}_{1z}, \hat{\vec{\mathrm{S}}}_2^2, \hat{\mathrm{S}}_{2z}$

Gesamtspin $\hat{\vec{\mathrm{S}}}$: Der Gesamtspin-Operator ist natürlicherweise gegeben durch

$$\hat{\vec{\mathrm{S}}} = \hat{\vec{\mathrm{S}}}_1 + \hat{\vec{\mathrm{S}}}_2. \tag{9.8.7}$$

Für sein Quadrat gilt:

$$\hat{\vec{\mathrm{S}}}^2 = (\hat{\vec{\mathrm{S}}}_1 + \hat{\vec{\mathrm{S}}}_2)^2 = \hat{\vec{\mathrm{S}}}_1^2 + \hat{\vec{\mathrm{S}}}_2^2 + 2\hat{\vec{\mathrm{S}}}_1 \cdot \hat{\vec{\mathrm{S}}}_2 = \hat{\vec{\mathrm{S}}}_1^2 + \hat{\vec{\mathrm{S}}}_2^2 + \hat{\mathrm{S}}_{1+}\hat{\mathrm{S}}_{2-} + \hat{\mathrm{S}}_{1-}\hat{\mathrm{S}}_{2+} + 2\hat{\mathrm{S}}_{1z}\hat{\mathrm{S}}_{2z} \tag{9.8.8}$$

Es gelten folgende Vertauschungsrelationen:

$$[\hat{\vec{\mathrm{S}}}^2, \hat{\vec{\mathrm{S}}}_1^2] = [\hat{\vec{\mathrm{S}}}^2, \hat{\vec{\mathrm{S}}}_2^2] = 0, \quad [\hat{\mathrm{S}}_z, \hat{\vec{\mathrm{S}}}_1^2] = [\hat{\mathrm{S}}_z, \hat{\vec{\mathrm{S}}}_2^2] = 0, \quad [\hat{\vec{\mathrm{S}}}^2, \hat{\mathrm{S}}_{1z}] = 2i\hbar(-\hat{\mathrm{S}}_{1y}\hat{\mathrm{S}}_{2x} + \hat{\mathrm{S}}_{1x}\hat{\mathrm{S}}_{2y}) \neq 0 \tag{9.8.9}$$

vollständiger Satz kommutierender Observabler: Im folgenden wird der Übergang vom v.S.k.O. $\hat{\vec{S}}_1^2, \hat{S}_{1z}, \hat{\vec{S}}_2^2, \hat{S}_{2z}$ zum v.S.k.O. $\hat{\vec{S}}^2, \hat{S}_z, \hat{\vec{S}}_1^2, \hat{\vec{S}}_2^2$ vollzogen. Dazu definiert man neue Zustände $|S, M\rangle$ in denen S der Eigenwert von $\hat{\vec{S}}^2$ und $-S \leq M \leq S$ der Eigenwert zu $\hat{S}_z$ ist. Die Eigenwerte zu $\hat{\vec{S}}_1^2, \hat{\vec{S}}_2^2$ werden nicht notiert, da sie in diesem speziellen System immer gleich sind (die einzig erlaubte Länge eines Spin-1/2-vektors ist natürlich $\frac{1}{2}$, woraus sich $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) = \frac{3}{4}$ ergibt):

$$\hat{\vec{S}}_i^2 |S, M\rangle = \frac{3\hbar^2}{4} |S, M\rangle \tag{9.8.10}$$

Eigenwerte von $\hat{S}_z$: Die Eigenwerte M von S_z sind natürlich von der Basis unabhängig. Sie lassen sich noch in der alten Basis $\{|m_1 m_2\rangle\}$ berechnen:

$$\hat{S}_z |m_1 m_2\rangle = (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) |m_1 m_2\rangle = \underbrace{(m_1 + m_2)}_{=:M} \hbar |m_1 m_2\rangle \tag{9.8.11}$$

Dabei können $m_{1/2}$ die Werte $\uparrow \hat{=} +\frac{1}{2}$ und $\downarrow \hat{=} -\frac{1}{2}$ annehmen. Über alle möglichen Kombinationen der m_1, m_2 erhält man dann folgendes Ergebnis:

- $M = \pm 1$ sind nicht-entartet, da nur jeweils die Kombinationen $|\uparrow\uparrow\rangle$, bzw. $|\downarrow\downarrow\rangle$ auf diesen Eigenwert führen.
- $M = 0$ ist zweifach-entartet, da sowohl $|\uparrow\downarrow\rangle$, als auch $|\downarrow\uparrow\rangle$ auf diesen Eigenwert führen.
- M kann also nur die Werte $0, +1$ und -1 annehmen.

Eigenwerte von $\hat{\vec{S}}^2$: Nun betrachtet man die Eigenwerte $S(S+1)\hbar^2$ von $\hat{\vec{S}}^2$. Dazu verwendet man die Darstellung in Gleichung (9.8.8) und die Eigenschaften der Auf-und Absteiger aus Gl. (9.6.6):

$$\begin{aligned}\hat{\vec{S}}^2 |m_1 m_2\rangle &= \left[\hat{\vec{S}}_1^2 + \hat{\vec{S}}_2^2 + \hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+} + 2\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}\right] |m_1 m_2\rangle = \\ &= \left[\frac{3}{4} + \frac{3}{4} + 2m_1 m_2\right] \hbar^2 |m_1 m_2\rangle + \left(\hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+}\right) \hbar^2 |m_1 m_2\rangle \end{aligned} \tag{9.8.12}$$

Daraus erhält man für die einzelnen möglichen Zustände:

$$\hat{\vec{S}}^2 |\uparrow\uparrow\rangle = 2\hbar^2 |\uparrow\uparrow\rangle \tag{9.8.13a}$$

$$\hat{\vec{S}}^2 |\downarrow\downarrow\rangle = 2\hbar^2 |\downarrow\downarrow\rangle \tag{9.8.13b}$$

$$\hat{\vec{S}}^2 |\uparrow\downarrow\rangle = \left(\frac{3}{4} + \frac{3}{4} - \frac{1}{2}\right) \hbar^2 |\uparrow\downarrow\rangle + \hbar^2(0+1)|\downarrow\uparrow\rangle = \hbar^2 \left[|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\right] \tag{9.8.13c}$$

$$\hat{\vec{S}}^2 |\downarrow\uparrow\rangle = \hbar^2 \left[|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle\right] \tag{9.8.13d}$$

Aus (9.8.13c) und (9.8.13d) sieht man sofort, dass zwar $|\uparrow\downarrow\rangle$ und $|\downarrow\uparrow\rangle$ keine Eigenzustände zu $\hat{\vec{S}}^2$ sind, dafür kann man aber die folgenden Vektoren als Eigenzustände zu $\hat{\vec{S}}^2$ konstruieren (durch Addition/Subtraktion der Gleichungen):

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\right) \qquad \text{Eigenwert} \quad 2\hbar^2 \tag{9.8.14a}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right) \qquad \text{Eigenwert} \quad 0 \tag{9.8.14b}$$

Zusammenfassung und Symmetrie: Zusammenfassend erhält man also folgende Zustände als Eigenzustände von $\hat{\vec{S}}^2$ und $\hat{S}_z$:

1. **Singulett-Zustand:** Zu $S = 0$ gehört nur ein Eigenzustand, nämlich
$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right).$$
2. **Triplett-Zustände:** Zu $S = 1$ gehören drei Zustände, nämlich zu $M = \pm 1$ und $M = 0$:
$$|1, -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle, \quad |1, +1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, \quad |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\right)$$

Noch eine Bemerkung zur Symmetrie der Vektoren: Der Singulett-Zustand ist **antisymmetrisch**. D.h. vertauscht man die Spins, so erhält man $-|0, 0\rangle$ als Ergebnis. Die Triplett-Zustände sind dagegen unter Vertauschungen invariant und werden deswegen als **symmetrisch** bezeichnet.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

9.8.3 Addition beliebiger Drehimpulse

Im folgenden sollen zwei beliebige Drehimpulse $\hat{\vec{J}}_1, \hat{\vec{J}}_2$ zu $\hat{\vec{J}} := \hat{\vec{J}}_1 + \hat{\vec{J}}_2$ addiert werden. Das Vorgehen in diesem Abschnitt ist analog zu demjenigen im einfachen Fall des letzten Abschnittes. Für jeden einzelnen Drehimpuls (und natürlich auch für $\hat{\vec{J}}$) gilt:

$$\hat{\vec{J}}^2|j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j,m\rangle, \quad \hat{J}_z|j,m\rangle = m\hbar|j,m\rangle, \quad \hat{J}_\pm|j,m\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m\pm1)}|j,m\pm1\rangle \tag{9.8.15}$$

Für die Operator auftretenden Operatoren gelten folgende einfachen Vertauschungsrelationen:

$$[\hat{\vec{J}}^2, \hat{\vec{J}}_1^2] = [\hat{\vec{J}}^2, \hat{\vec{J}}_2^2] = 0, \quad [\hat{J}_z, \hat{\vec{J}}_1^2] = [\hat{J}_z, \hat{\vec{J}}_2^2] = 0, \quad [\hat{J}_z, \hat{S}_{1z}] = [\hat{J}_z, \hat{S}_{2z}] = 0 \tag{9.8.16}$$

Zusätzlich lässt sich $\hat{\vec{J}}^2$ noch folgendermaßen ausdrücken:

$$\hat{\vec{J}}^2 = \hat{\vec{J}}_1^2 + \hat{\vec{J}}_2^2 + 2\hat{\vec{J}}_1 \cdot \hat{\vec{J}}_2 = \hat{\vec{J}}_1^2 + \hat{\vec{J}}_2^2 + 2\hat{J}_{1z}\hat{J}_{2z} + \hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-} + \hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+} \tag{9.8.17}$$

Basiswechsel: Es werden Eigenvektoren zum v.S.k.O. $\hat{\vec{J}}^2, \hat{J}_z, \hat{\vec{J}}_1^2, \hat{\vec{J}}_2^2$ gesucht, die mit $|J,M\rangle = |J,M,j_1,j_2\rangle$ bezeichnet werden. Zusätzlich sucht man eine Rechenvorschrift, die diese aus den bisherigen Basiszuständen $|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle$ konstruiert.

Eigenwerte von $\hat{J}_z$: Die Zustände $|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle$ sind schon Eigenzustände zu $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$ und es gilt:

$$\hat{J}_z|j_1,m_2,j_2,m_2\rangle = (\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z})|j_1,m_2,j_2,m_2\rangle = (m_1+m_2)\hbar|j_1,m_2,j_2,m_2\rangle \tag{9.8.18}$$

Somit gilt also $M = m_1 + m_2$. Damit kann M folgende Werte annehmen (folgt aus $-j_{1/2} \le m_{1/2} \le j_{1/2}$):

$$\boxed{M \in \{-(j_1+j_2), -(j_1+j_2)+1, ..., j_1+j_2-1, j_1+j_2\}} \tag{9.8.19}$$

Um die Entartung $g_{j_1,j_2}(M)$ der Zustände zu finden betrachtet man die geometrische Veranschaulichung in Abb. 9.11.

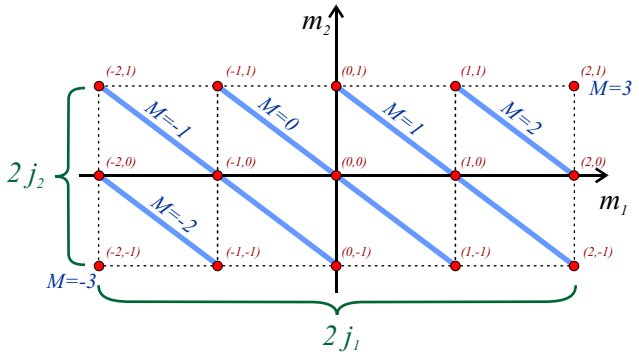


Abb. 9.11: Veranschaulichung der Addition zweier Drehimpulse $j_1 = 3$ und $j_2 = 1$.

Daraus erhält man folgende Beziehung für die Entartung eines Zustandes auf einer der langen Diagonalen ($-|j_1-j_2| \le M \le |j_1-j_2|$):

$$g_{j_1,j_2}(M) = 2 + \max\{j_1,j_2\} + 1 \tag{9.8.20}$$

Für $M < |j_1-j_2|$ nimmt $g_{j_1,j_2}(M)$ dann mit M um jeweils 1 ab, bis bei $|M| = j_1+j_2$ wieder 1 erreicht ist.

Eigenwerte von $\hat{\vec{J}}^2$: Zunächst wird angenommen, dass o.B.d.A. $j_1 \ge j_2$ gilt. Zunächst betrachte man zur Veranschaulichung Abb. 9.12.

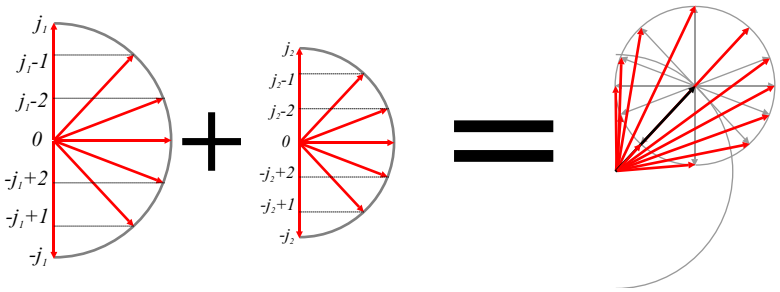


Abb. 9.12: Addition zwieer Drehimpulse

Daraus erhält man anschaulich die folgenden möglichen Werte für J: Der maximal ausgerichtete Zustand ist sicher der größte erlaubte Zustand. Für ihn gilt $J = j_1 + j_2$. Dieses J ist auch das maximale M (siehe vorheriger Absatz) und es kann somit kein größere J geben. Nun betrachtet man $M = j_1 + j_2 - 1$ dieser Eigenwert ist zweifach entartet und tritt für $J = j_1 + j_2$ nun einmal auf. Er ist damit der nächsthöhere, erlaubte Eigenwert. Diese Reihe geht immer so weiter, bis zu $J = |j_1 - j_2|$. Dies entspricht dem maximal antiparallel ausgerichteten Zustand. Man erhält dann die Eigenwerte in Tabelle 9.1.

Werte von J	**zugehörige Werte von** M
$j_1 + j_2$	$-(j_1 + j_2), -(j_1 + j_2) + 1, ..., j_1 + j_2$
$j_1 + j_2 - 1$	$-(j_1 + j_2) + 1, -(j_1 + j_2) + 1, ..., j_1 + j_2 - 1$
$\vdots$	
$\lvert j_1 - j_2 \rvert$	$-\lvert j_1 - j_2 \rvert, ..., \lvert j_1 - j_2 \rvert$

Tabelle 9.1: Eigenwerte von $\hat{\vec{J}}^2$ unbd $\hat{J}_z$.

Damit gilt für die möglichen Werte von J:

$$\boxed{|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2} \tag{9.8.21}$$

Diese Beziehung wird oft **Dreiecksregel** genannt. Dies beruht auf ihrer geometrischen Interpretation: Ein allgemeines Dreieck lässt sich nur aus Strecken zusammensetzen, die der Beziehung (9.8.21) gehorchen. In Abb. 9.13 sind zur Veranschaulichung auch die zwei Grenzfälle dieser Regel angegeben, die den maximal parallelen und anti-parallelen Zuständen entsprechen.

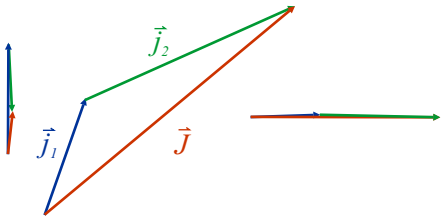


Abb. 9.13: Dreiecksregel und ihre Grenzfälle (o.B.d.A. $j_2 > j_1$)

9.8.4 Clebsch-Gordan-Koeffizienten

Da die ursprünglichen Zustände $\{|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle\}$ eine Basis des Zustandsraumes darstellen kann man die Zustände der neuen Basis $\{|J, M\rangle\}$ als Linearkombinationen dieser Zustände darstellen. Es gilt (durch Einschieben der Vollständigkeitsrelation der alten Basis):

$$|J, M, j_1, j_2\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle\langle j_1, m_1, j_2, m_2|J, M\rangle \tag{9.8.22}$$

Darin bezeichnet man die Skalarprodukte (Zahlen) $\langle j_1, m_1, j_2, m_2|J, M\rangle$, also die Koeffizienten dieser Entwicklung als **Clebsch-Gordan-Koeffizienten**. Für diese Koeffizienten gibt es keinen allgemeinen Ausdruck, sie können aber für gegebene j_1, j_2 berechnet werden. Im Internet findet man unter `http://pdg.lbl.gov/2002/clebrpp.pdf` Tabellen mit Clebsch-Gordan-Koeffizienten.

9.8.5 Addition von Bahndrehimpuls und Spin $1/2$

Besonders in der Atomphysik ist der Fall wichtig, in dem zu einem Bahndrehimpuls ein Spin addiert wird. Er tritt z.B. bei Elektronen auf, die an einen Atomkern gebunden sind (siehe auch das folgende Kapitel 10 über das Wasserstoffatom). Es wird also der Fall betrachtet, in dem ein Bahndrehimpuls $j_1 = l$ zu einem Spin $j_2 = \frac{1}{2}$ addiert wird. Dann hat man folgende Basis $\{|l, \frac{1}{2}, m_l, \pm\frac{1}{2}\rangle = |l, \frac{1}{2}, m_l\rangle\}$. Dabei gilt natürlich wieder $-l \leq m_l \leq l$. Man sucht nun die Eigenwerte und Vektoren des v.S.k.O. $\hat{\vec{\mathrm{J}}}^2, \hat{\mathrm{J}}_z, \hat{\vec{\mathrm{L}}}^2, \hat{\vec{\mathrm{S}}}^2$ mit $\hat{\vec{\mathrm{J}}} = \hat{\vec{\mathrm{L}}} + \hat{\vec{\mathrm{S}}}$. Die Vektoren werden mit $|J, M\rangle$ bezeichnet. Für die J sind folgende Werte erlaubt:

$$J = l - \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}$$

Dies gilt nur für $l \neq 0$ für $l = 0$ ist nur $J = \frac{1}{2}$ erlaubt. Nun werden die Eigenvektoren berechnet:

Eigenvektoren für $J = l + 1/2$: Man geht vom Zustand $|l + \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}, \uparrow\rangle = |l, l, \uparrow\rangle$ aus. Nun wendet man $\hat{\mathrm{J}}_- = \hat{\mathrm{L}}_- + \hat{\mathrm{S}}_-$ auf diesen Zustand an:

$$\begin{aligned}
|l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}\rangle &= \frac{1}{\hbar\sqrt{2l+1}}\hat{\mathrm{J}}_-|l + \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}, \uparrow\rangle = && (9.8.23)\\
&= \frac{1}{\hbar\sqrt{2l+1}}(\hat{\mathrm{L}}_- + \hat{\mathrm{S}}_-)|l, l, \uparrow\rangle = && (9.8.24)\\
&= \frac{1}{\hbar\sqrt{2l+1}}\left[\hbar\sqrt{2l}|ll-1, \uparrow\rangle + \hbar|l, l, \downarrow\rangle\right] = && (9.8.25)\\
&= \sqrt{\frac{2l}{2l+1}}|l, l-1, \uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{2l+1}}|l, l, \downarrow\rangle. && (9.8.26)
\end{aligned}$$

9.8.6 Zeitentwicklung gekoppelter Drehimpulse

Zwei Drehimpulse $\hat{\vec{\mathrm{J}}}_1, \hat{\vec{\mathrm{J}}}_2$ seien aneinander gekoppelt. Es gibt also eine Wechselwirkungsenergie W, die zu einem neuen Hamiltonian $\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}_0 + \hat{\mathrm{W}}$ führt. Aus Gleichung (4.2.2) im Kapitel 4.2 über Erhaltungsgrößen lautet erhält man für die Drehimpulsoperatoren, die ja keine explizite Zeitabhängigkeit enthalten:

$$\frac{d}{dt}\left\langle \hat{\mathrm{A}} \right\rangle(t) = \frac{1}{i\hbar}\left\langle [\hat{\mathrm{A}}, \hat{\mathrm{H}}] \right\rangle(t) \tag{9.8.27}$$

Der Term $\hat{\mathrm{W}} = a \cdot \hat{\vec{\mathrm{J}}}_1 \cdot \hat{\vec{\mathrm{J}}}_2$ beschreibe die Kopplung der Drehimpulse, sodass man erhält (die Komponenten der Drehimpulse kommutieren mit $\hat{\mathrm{H}}_0$):

$$\frac{d}{dt}\left\langle \hat{\vec{\mathrm{J}}}_1 \right\rangle = \frac{1}{i\hbar}\left\langle [\hat{\vec{\mathrm{J}}}_1, \hat{\mathrm{W}}] \right\rangle = \frac{a}{i\hbar}\left\langle [\hat{\vec{\mathrm{J}}}_1, \cdot\hat{\vec{\mathrm{J}}}_1 \cdot \hat{\vec{\mathrm{J}}}_2] \right\rangle \tag{9.8.28}$$

Für den Kommutator darin erhält man:

$$[\hat{\vec{\mathrm{J}}}_1, \cdot\hat{\vec{\mathrm{J}}}_1 \cdot \hat{\vec{\mathrm{J}}}_2] = \underbrace{[\hat{\mathrm{J}}_{1x}, \hat{\mathrm{J}}_{1x}\hat{\mathrm{J}}_{2x}]}_{=0} + [\hat{\mathrm{J}}_{1y}, \hat{\mathrm{J}}_{1y}\hat{\mathrm{J}}_{2y}] + [\hat{\mathrm{J}}_{1z}, \hat{\mathrm{J}}_{1z}\hat{\mathrm{J}}_{2z}] = i\hbar\hat{\mathrm{J}}_{1z}\hat{\mathrm{J}}_{2y} - i\hbar\hat{\mathrm{J}}_{1y}\hat{\mathrm{J}}_{2z} = -i\hbar(\hat{\vec{\mathrm{J}}}_1 \times \hat{\vec{\mathrm{J}}}_2)_x \tag{9.8.29}$$

Berechnet man so alle drei Komponenten, so erhält man:

$$\frac{d}{dt}\left\langle \hat{\vec{\mathrm{J}}}_1 \right\rangle = -a\left\langle \hat{\vec{\mathrm{J}}}_1 \times \hat{\vec{\mathrm{J}}}_2 \right\rangle \quad \text{und} \quad \frac{d}{dt}\left\langle \hat{\vec{\mathrm{J}}}_1 \right\rangle = -a\left\langle \hat{\vec{\mathrm{J}}}_2 \times \hat{\vec{\mathrm{J}}}_1 \right\rangle \tag{9.8.30}$$

Diese Beziehung entspricht auch der klassischen Erwartung. Es ist aber darauf zu achten, dass i.A. nicht gilt $\left\langle \hat{\vec{\mathrm{J}}}_2 \times \hat{\vec{\mathrm{J}}}_1 \right\rangle = \left\langle \hat{\vec{\mathrm{J}}}_2 \right\rangle \times \left\langle \hat{\vec{\mathrm{J}}}_1 \right\rangle$.

9.8.7 Beispiel: Kopplung zweier Spin-1/2-Systeme

Energieaufspaltung, Stationäre Zustände: Nun sei $\hat{\vec{\mathrm{S}}} = \hat{\vec{\mathrm{S}}}_1 + \hat{\vec{\mathrm{S}}}_2$ und damit $\hat{\vec{\mathrm{S}}}^2 = \hat{\vec{\mathrm{S}}}_1^2 + \hat{\vec{\mathrm{S}}}_2^2 + 2\hat{\vec{\mathrm{S}}}_1 \cdot \hat{\vec{\mathrm{S}}}_2$. Daraus erhält man dann folgende WW-Energie:

$$\hat{\mathrm{W}} = a\hat{\vec{\mathrm{S}}}_1 \cdot \hat{\vec{\mathrm{S}}}_2 = \frac{a}{2}\left[\hat{\vec{\mathrm{S}}}^2 - \hat{\vec{\mathrm{S}}}_1^2 - \hat{\vec{\mathrm{S}}}_2^2\right] = \frac{a}{2}\left[\hat{\vec{\mathrm{S}}}^2 - \frac{3}{2}\hbar^2\right] \tag{9.8.31}$$

Damit sind alle Eigenvektoren zu $\hat{\vec{\mathrm{S}}}^2$ (also auch zu $\hat{\mathrm{H}}_0$) auch Eigenvektoren zu $\hat{\mathrm{W}}$. Und man kann schreiben:

$$(\hat{\mathrm{H}}_0 + \hat{\mathrm{W}})|S, M\rangle = \frac{a\hbar^2}{2}\left[S(S+1) - \frac{3}{2}\hbar^2\right]|S, M\rangle \tag{9.8.32}$$

In Abschnitt 9.8.2 wurden die möglichen Basisvektoren $\{|0,0\rangle, |1,-\frac{1}{2}\rangle, |1,0\rangle, |0,\frac{1}{2}\rangle\}$ des Systems berechnet. Diese gehören aber alle zum selben Energie-Eigenwert. Mit (9.8.32) spaltet die Energie dieser vier Zustände nun aber auf und der Singulett-Zustand ($S = 0$) gehört zu $E_S = E_0 - \frac{3a\hbar^2}{4}$. Der Triplett-Zustand ($S = 1$) gehört aber zu $E_T = E_0 + \frac{a\hbar^2}{4}$. Die Zustände $|S, M\rangle$ sind aber auch Eigenzustände (stat. Zustände) des gestörten Hamiltonian.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

10 Das Wasserstoffatom

In diesem Abschnitt soll diskutiert werden, wie man die Bewegung eines Elektrons um einen Atomkern quantenmechanisch beschreiben kann. Diese Betrachtung startet beim klassischen Zweikörperproblem und endet bei den Orbitalen und Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms.

10.1 Das Zweikörperproblem – quantenmechanisch betrachtet

Ein wasserstoffähnliches System besteht aus einem Elektron (Masse m_e, Ladung $-e$), das im elektrischen Feld eines Atomkerns (Masse m_K, Ladung $Z \cdot e$) bewegt. Die Abb. 10.1 verdeutlicht dieses.

Das gesamte System kann natürlich noch eine Schwerpunktsbewegung ausführen. Der Hamilton-Operator eines solchen Systems hat die folgende Form:

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{\hat{\vec{\mathrm{P}}}_e^2}{2m_e} + \frac{\hat{\vec{\mathrm{P}}}_K^2}{2m_K} + V(\hat{\vec{\mathrm{X}}}_e - \hat{\vec{\mathrm{X}}}_K) \qquad (10.1.1)$$

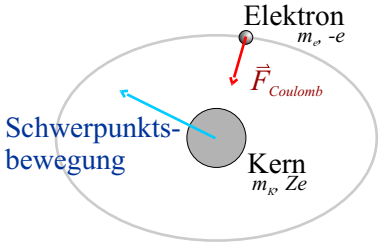


Abb. 10.1: Zweikörperproblem am Beispiel eines Elektrons, das um einen Atomkern der Ladung $Z \cdot e$ kreist

Dabei ist $V(\vec{x}_e - \vec{x}_K)$ ein Potential, das die Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron beschreibt und das nur vom Abstand dieser beiden abhängt. Mit der Gesamtmasse $M = m_e + m_K$ und der reduzierten Masse $\mu = \frac{m_e m_K}{m_e + m_K}$ kann man dann Relativkoordinaten einführen, denen der Operator $\hat{\vec{\mathrm{X}}}_r = \hat{\vec{\mathrm{X}}}_e - \hat{\vec{\mathrm{X}}}_K$ entspricht. Die Schwerpunktsbewegung wird mit mit der Schwerpunktskoordinate $\hat{\vec{\mathrm{X}}}_s = \frac{m_e \hat{\vec{\mathrm{X}}}_e + m_K \hat{\vec{\mathrm{X}}}_K}{M}$ beschrieben. Für die Impulse erhält man ähnliche Beziehungen. Zusammenfassend gilt:

$$\hat{\vec{\mathrm{X}}}_r = \hat{\vec{\mathrm{X}}}_e - \hat{\vec{\mathrm{X}}}_K \qquad \hat{\vec{\mathrm{P}}}_r = \frac{m_K \hat{\vec{\mathrm{P}}}_e - m_e \hat{\vec{\mathrm{P}}}_K}{M} \qquad (10.1.2)$$

$$\hat{\vec{\mathrm{X}}}_s = \frac{m_e \hat{\vec{\mathrm{X}}}_e + m_K \hat{\vec{\mathrm{X}}}_K}{M} \qquad \hat{\vec{\mathrm{P}}}_s = \hat{\vec{\mathrm{P}}}_e + \hat{\vec{\mathrm{P}}}_K \qquad (10.1.3)$$

Die kanonischen Vertauschungsrelationen übertragen sich von den Einzelteilchenoperatoren auf die Relativ- und Schwerpunktsoperatoren. Der Hamilton-Operator (10.1.1) schreibt sich dann als:

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{\hat{\vec{\mathrm{P}}}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{\vec{\mathrm{P}}}_s^2}{2M} + V(\hat{\vec{\mathrm{X}}}_r) \qquad (10.1.4)$$

Dies bedeutet, das die Eigenzustände $|\psi\rangle$ der zugehörige Schrödingergleichung $\hat{\mathrm{H}}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ in zwei Anteile separieren und man den folgenden Ansatz im Ortsraum macht:

$$\psi(\vec{x}_s, \vec{x}_r) = \psi_s(\vec{x}_s) \cdot \psi_r(\vec{x}_r) \qquad (10.1.5)$$

Man erhält dann die Schrödingergleichung:

$$\hat{\mathrm{H}}\psi(\vec{x}_s, \vec{x}_r) = \left(\frac{\hat{\vec{\mathrm{P}}}_r^2}{2m_e} + \frac{\hat{\vec{\mathrm{P}}}_s^2}{2m_K} + V(\hat{\vec{\mathrm{X}}}_r) \right) \psi_s(\vec{x}_s) \cdot \psi_r(\vec{x}_r) =$$

$$\frac{\hat{\vec{\mathrm{P}}}_s^2}{2M}\psi_s(\vec{x}_s)\psi_r(\vec{x}_r) + \left(\frac{\hat{\vec{\mathrm{P}}}_r^2}{2\mu} + V(\hat{\vec{\mathrm{X}}}_r) \right) \psi_r(\vec{x}_r)\psi_s(\vec{x}_s) = E\psi_s(\vec{x}_s)$$

$$si_r(\vec{x}_r) + E'\psi_r(\vec{x}_r)\psi_s(\vec{x}_s) \qquad (10.1.6)$$

Der Separationsansatz bedeutet auch, dass jeder Vektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ des Gesamthilbertraumes als Tensorprodukt aus zwei Elementen der niederdimensionalen Hilberträume $\mathcal{H}_s, \mathcal{H}_r$ darstellbar ist:

$$|\psi\rangle = |\psi_s\rangle \otimes |\psi_r\rangle.$$

Auf beiden Unterräumen kann man nun eine eigenständige Schrödingergleichung definieren:

$$\frac{\hat{\vec{\mathrm{P}}}_s^2}{2M}\psi_s(\vec{x}_s) = E\psi_s(\vec{x}_s) \tag{10.1.7a}$$

$$\left(\frac{\hat{\vec{\mathrm{P}}}_r^2}{2\mu} + V(\hat{\vec{\mathrm{X}}}_r)\right)\psi_r(\vec{x}_r) = E'\psi_r(\vec{x}_r) \tag{10.1.7b}$$

Die Gleichung (10.1.7a) lässt sich einfach lösen:

$$\psi_s(\vec{x}_s) = e^{i\vec{k}_s\cdot\vec{x}_s}, \qquad E = \frac{\hbar^2\vec{k}_s^2}{2M} \tag{10.1.8}$$

Damit hat die Gesamtwellenfunktion die Form $\psi(\vec{x}_s,\vec{x}_r) = e^{i\vec{k}_s\cdot\vec{x}_s}\cdot\psi_r(\vec{x}_r)$, wobei $\psi_r(\vec{x}_r)$ über Gleichung (10.1.7b) definiert ist. Die Energie des Gesamtsystems ist dann $E' + \frac{\hbar^2\vec{k}_s^2}{2M}$. Es genügt also im Folgenden das Eigenwertproblem auf dem Unterraum $\mathcal{H}_r$ zu lösen (siehe (10.1.7b)).

10.2 Klassische Problemstellung

Man betrachtet ein Teilchen der Masse m, dass sich in einem radialsymmetrischen Potential $V(r)$. Für Kraft $\vec{F}$ und Drehimpuls $\vec{\mathcal{L}}$ des Teilchens gilt also:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}V(r) = -\frac{dV}{dr}\frac{\vec{r}}{r}, \qquad \vec{\mathcal{L}} = \vec{r}\times\vec{p} \tag{10.2.1}$$

Da $\vec{r}$ und $\vec{F}$ immer antiparallel liegen ist nach dem Drehimpulssatz $\vec{\mathcal{L}}$ eine Erhaltungsgröße:

$$\frac{d\vec{\mathcal{L}}}{dt} = \vec{r}\times\vec{F} = 0 \tag{10.2.2}$$

Damit bewegt sich das Teilchen auf einer Ebene durch den Ursprung, die senkrecht auf $\vec{\mathcal{L}}$ steht. Zerlegt man weiter die Geschwindigkeit $\vec{v}$ in einen Tangential- $\vec{v}_\perp$ und einen Radialanteil $\vec{v}_r$ (siehe Abb. 10.2), so erhält man noch:

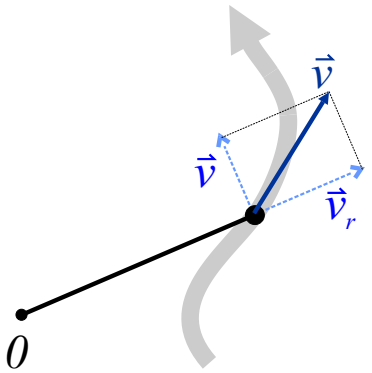


Abb. 10.2: Radial- $\vec{v}_r$ und Tangentialkomponente $\vec{v}_\perp$ der bahngeschwindigkeit $\vec{v}$

$$|\vec{r}\times\vec{v}| = r\cdot|\vec{v}_\perp| \qquad \text{und} \qquad \left|\vec{\mathcal{L}}\right| = |\vec{r}\times m\vec{v}| = mr\,|\vec{v}_\perp| \tag{10.2.3}$$

Damit ist die Gesamtenergie des Teilchen:

$$E = \frac{m\vec{v}^2}{2m} + V(r) = \frac{m\vec{v}_r^2}{2m} + \frac{m\vec{v}_\perp^2}{2m} + V(r) = \frac{m\vec{v}_r^2}{2m} + \frac{\vec{\mathcal{L}}^2}{2mr^2} + V(r) \tag{10.2.4}$$

Und der klassische Hamiltonian ist:

$$\mathcal{H} = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\vec{\mathcal{L}}^2}{2mr^2} + V(r), \qquad \text{mit } p_r = m\frac{dr}{dt},\ \vec{\mathcal{L}}^2 = p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\phi^2 \tag{10.2.5}$$

Man kann die beiden letzten Terme zu einem sog. effektiven Potential zusammenfassen:

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{\vec{\mathcal{L}}^2}{2mr^2} + V(r) \tag{10.2.6}$$

Als Beispiel betrachtet man das Coulomb-Potential $V(r) \propto -\frac{1}{r}$. Dafür ist in der folgenden Abb. 10.3 das Potential selber und das effektive Potential gezeichnet.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

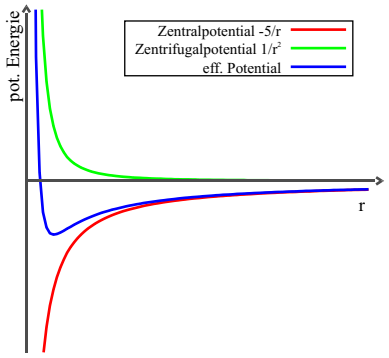


Abb. 10.3: Effektives Potential

10.3 Hamilton-Operator

Nun kann man über das Korespondenzprinzip den Hamilton-Operator des Systems aufstellen. Nach (10.2.5) folgt:

$$\hat{\mathrm{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}^2 + V(r) = \frac{\hat{\mathrm{P}}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2}{2\mu r^2} + V(r) \tag{10.3.1}$$

Dabei ist $\hat{\vec{\mathrm{L}}}^2$ das Quadrat des Drehimpulsoperators und $\hat{\mathrm{P}}_r = -\frac{i\hbar}{r}\frac{\partial}{\partial r}r$ der radiale Impulsoperator, der sich aus der Darstellung des Laplace-Operators $\vec{\nabla}^2 = \Delta$ in Kugelkoordinaten zusammen mit der Schrödingergleichung ergibt:

$$\Delta = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right). \tag{10.3.2}$$

Im folgenden soll die zweite Darstellung des Hamiltonians in (10.3.1) betrachtet werden. Zur Lösung der Schrödingergleichung wählt man einen Separationsansatz:

$$\psi(\vec{r}) = \psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\cdot\Theta(\theta,\varphi) \tag{10.3.3}$$

Dies führt auf die folgende Schrödingergleichung:

$$\hat{\mathrm{H}}\psi(r,\theta,\varphi) = E\cdot\psi(r,\theta,\varphi) \tag{10.3.4}$$

Alle Komponenten von $\hat{\vec{L}}$, sowie $\hat{\vec{L}}^2$ vertauschen mit $\hat{\mathrm{H}}$, sind also Erhaltungsgrößen. Man verwendet deshalb das vollständige System kommutierender Observabler $(\hat{\vec{L}}^2, \hat{\mathrm{L}}_z, \hat{\mathrm{H}})$ um eine Basis des Zustandsraumes des Teilchens aufzubauen. Alles Lösungen des Eigenwertproblems (10.3.4) müssen also auch Eigenfunktionen zu $\hat{\vec{L}}^2$ und $\hat{\mathrm{L}}_z$ sein. Damit hat man das Problem auf drei Eigenwertgleichungen überführt:

$$\hat{\mathrm{H}}\psi(\vec{r}) = E\cdot\psi(\vec{r}) \tag{10.3.5a}$$
$$\hat{\vec{L}}^2\psi(\vec{r}) = l(l+1)\hbar^2\cdot\psi(\vec{r}) \tag{10.3.5b}$$
$$\hat{\mathrm{L}}_z\psi(\vec{r}) = m\hbar\cdot\psi(\vec{r}) \tag{10.3.5c}$$

Die Lösung zu den letzten beiden Gleichungen wurde bereits im vorherigen Abschnitt 9 (genauer 9.4) angegeben. Damit gilt für den Produktansatz (10.3.3):

$$\Theta(\theta,\varphi) \equiv Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{10.3.6}$$

10.4 Lösung der Radialgleichung des Wasserstoff-Systems

10.4.1 Die Radialgleichung

Setzt man dann $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\cdot Y_l^m(\theta,\varphi)$ in das oben gegebene Eigenwertproblem (10.3.5a) ein, so bleibt (unter Verwendung des Eigenwertes von $\hat{\vec{L}}^2$) noch folgende Radialgleichung übrig:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{2l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r)\right]R(r) = E\cdot R(r). \tag{10.4.1}$$

In dieser tritt immernoch ein recht komplizierter Differentialoperator $\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r$ auf, den man durch eine einfache Setzung vereinfachen kann:

$$R(r) = \frac{1}{r} \cdot u(r) \tag{10.4.2}$$

Setzt man diesen in (10.4.1) ein und multipliziert danach mit r, so erhält man:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r)\right] u(r) = E \cdot u(r). \tag{10.4.3}$$

Durch Einsetzen der pot. Energie eines Elektrons $q = -e$ im Abstand r von einer Punktladung $Q = Ze$ (Atomkern mit Ladungszahl Z)

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r} \tag{10.4.4}$$

kann man dann die Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms ermitteln. Die reduzierte Masse in diesem System ist:

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e\left(1 - \frac{m_e}{m_p}\right) \tag{10.4.5}$$

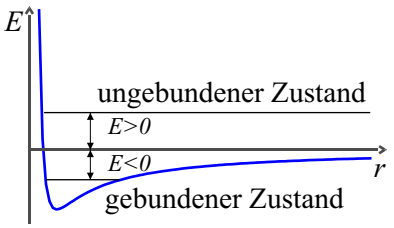


Abb. 10.4: effektives Potential am Wasserstoffatom

Die Abb. 10.4 zeigt, dass es als Lösung für die Radialgleichung gebundene (Eigenwert $E < 0$) und ungebundene Zustände ($E > 0$) geben muss. Im ungebundenen Fall gibt es zwar einen Bereich um den Kern, in dem die Wellenfunktion gegen 0 abfällt, die Funktionen sind aber für $r \to 0$ unbeschränkt. Damit können sie auch nicht quadratintegrabel sein. Da zu jeder Energie $E > 0$ eine solche Funktion als Lösung von (10.4.3) existiert, ist das Spektrum dort kontinuierlich. Im gebundenen Bereich wird man später sehen, dass ein diskretes Spektrum E_{nlm} vorliegt. Auch über die Eigenfunktionen hat man schon einige Informationen. Sie müssen von der folgenden Form sein:

$$\psi(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{r}u(r) \cdot Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{10.4.6}$$

Es bleibt also die folgende Differentialgleichung für die noch unbekannten $u(r)$ zu lösen:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r}\right] u(r) = E \cdot u(r). \tag{10.4.7}$$

Man fordert zusätzlich die Randbedingung

$$u(r=0) = 0. \tag{10.4.8}$$

Aus dem halbklassischen Bohr-Modell erhält man Ausdrücke für die „Bahnradien“ r_n und die Energien E_n der einzelnen Zustände zur Hauptquantenzahl n:

$$E_n = \frac{1}{n^2}E_I, \qquad E_I = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \tag{10.4.9a}$$

$$r_n = n^2 a_0, \qquad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \tag{10.4.9b}$$

Man misst dann zweckmäßigerweise die Radien r in Einheiten des Bohrradius a_0 und die Energien in Einheiten der Ionisierungsenergie E_I. Für den Fall $E < 0$ kann man dann zu folgenden Variablen übergehen:

$$\rho = \frac{r}{a_0}, \qquad \lambda = \sqrt{-\frac{E}{E_I}} \tag{10.4.10a}$$

und erhält daraus und aus (10.4.7) die transformierte Schrödingergleichung für den Radialanteil:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} + \frac{2l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda^2\right] u(\rho) = 0. \tag{10.4.10b}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

10.4.2 Asymptotisches Verhalten

Lässt man den Abstand ρ gegen unendlich laufen, so bleibt von (10.4.10b) noch die folgende DGl übrig (Terme $1/\rho^2, 1/\rho \to 0$):

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} - \lambda^2\right] u(\rho) = 0. \tag{10.4.11}$$

Diese DGl hat aber eine einfache Lösung, nämlich $e^{\pm\lambda\rho}$, sodass $u(\rho)$ für $\rho \to \infty$ wie $e^{-\lambda\rho}$ gegen null fallen muss. Damit gilt offensichtlich mit einer neuen Funktion $y(\rho)$:

$$u(\rho) = e^{-\lambda\rho} y(\rho). \tag{10.4.12}$$

Die Lösung $e^{+\lambda\rho}$ ist unphysikalisch (die Wellenfunktion wäre nicht mehr normierbar) und muss deswegen zum Schluss weggelassen werden. Durch einsetzen von (10.4.12) in (10.4.10b) erhält man dann eine DGl für $y(\rho)$:

$$\boxed{\left\{\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} - 2\lambda\frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho}\right\} y(\rho) = 0.} \tag{10.4.13}$$

Von diesem Ergebnis aus wird in den folgenden Abschnitten die Lösung erarbeitet. Zur Herleitung wird benutzt, dass gilt:

$$\frac{\partial}{\partial\rho}\left\{\frac{\partial}{\partial\rho}\left[e^{-\lambda\rho}y(\rho)\right]\right\} = \frac{\partial}{\partial\rho}\left\{-\lambda e^{-\lambda\rho}y(\rho) + e^{-\lambda\rho}\frac{\partial y}{\partial\rho}\right\} =$$
$$= \lambda^2 e^{-\lambda\rho}y(\rho) - \lambda e^{-\lambda\rho}\frac{\partial y}{\partial\rho} - \lambda e^{-\lambda\rho}\frac{\partial y}{\partial\rho} + e^{-\lambda\rho}\frac{\partial^2 y}{\partial\rho^2} == e^{-\lambda\rho}\left[\lambda^2 - 2\lambda\frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{\partial^2}{\partial\rho^2}\right] y(\rho)$$

Es muss analog zu (10.4.8) gelten:

$$y(0) = 0. \tag{10.4.14}$$

10.4.3 Lösung mit Hilfe einer Potenzreihe

Nun kann man versuchen die Gleichung (10.4.13) mit Hilfe eines Polynom-Ansatzes. Dazu setzt man ein Polynom an, indem ρ in der kleinsten Potenz ρ^s vorkommt:

$$y(\rho) = \rho^s \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j = \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^{j+s} = c_0\rho^s + c_1\rho^{s+1} + c_2\rho^{s+2} + ..., \quad \text{mit } c_0 \neq 0 \tag{10.4.15}$$

In dieser Potenzreihenentwicklung von $y(\rho$ sehen die ersten beiden Ableitungen relativ einfach aus:

$$\frac{dy}{d\rho} = \sum_{j=0}^{\infty} c_j (j+s)\rho^{j+s-1} \tag{10.4.16a}$$

$$\frac{d^2y}{d\rho^2} = \sum_{j=0}^{\infty} c_j (j+s)(j+s-1)\rho^{j+s-2} \tag{10.4.16b}$$

Man kann dies dann in (10.4.13) einsetzten:

$$\sum_{j=0}^{\infty} c_j (j+s)(j+s-1)\rho^{j+s-2} - 2\lambda\sum_{j=0}^{\infty} c_j (j+s)\rho^{j+s-1} + \left[\frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho}\right]\sum_{j=0}^{\infty} c_j\rho^{j+s} =$$
$$= \sum_{j=0}^{\infty}\left\{c_j (j+s)(j+s-1)\rho^{j+s-2} - 2\lambda c_j (j+s)\rho^{j+s-1} + l(l+1)c_j\rho^{j+s-2} + 2c_j\rho^{j+s-1}\right\} = 0 \tag{10.4.17}$$

Da die unendliche Gesamtsumme null sein soll, müssen alle ihre Glieder einzeln null werden. Das Glied niedrigster Potenz in ρ ist dann:

$$\left[c_0 s(s-1) + c_0 l(l+1)\right]\rho^{s-2} = 0$$

Daraus erhält man also einzige Lösungen $s = l+1$ und $s = -l$. Es lässt sich zeigen, dass nur $s = l+1$ eine physikalisch sinnvolle Lösung darstellt. Dazu geht man davon aus, dass sich die Funktion $y(\rho)$ wie eine Potenz $C\cdot\rho^s$ in der Nähe des Urpsrungs verhält. Man kann dann weiter zeigen, dass die Lösung $\frac{C}{\rho^l}$ die Eigenwertgleichung

im Urpsrung nicht erfüllt. Außerdem widerspricht eine solche Lösung der Randbedingung $y(0) = 0$. Man erhält also die folgende Rekursionsbeziehung für die c_j:

$$j(j+2l+1)c_j = 2[(j+l)\lambda - 1]c_{j-1} \tag{10.4.18}$$

Um diese zu berechnen wird allgemein der j-te Koeffizient null gesetzt. Für die ersten c_j gilt dann:

$$c_1 = \frac{(l+1)\lambda - 1}{2l+2} \cdot c_0, \quad c_2 = \frac{(l+2)\lambda - 1}{2(2l+3)} \cdot \frac{(l+1)\lambda - 1}{2l+2} \cdot c_0$$

Quantisierung: Die so berechneten Koeffizienten sollten für $j \to \infty$ gegen 0 konvergieren, damit die Gesamtreihe nicht divergiert. Für das Verhältnis zweier aufeinander folgender Koeffizienten gilt $\frac{c_j}{c_{j-1}} \propto \frac{1}{j}$. Dies führt aber auf einen Exponentialreihe, sodass $y(\rho)$ divergieren würde. Damit kann man nur solche Folgen c_j nehmen, die nach einer festen Zahl $k > 0$ von Koeffizienten abbrechen. Damit muss die eckige Klammer auf der rechten Seite von (10.4.18) für ein bestimmtes $k \in \mathbb{N}$ Null werden. Dies bedeutet:

$$(k+l)\lambda - 1 = 0$$

Daraus erhält man eine Quantisierungsbedingung für die λ und damit auch für die Gesamtenergie:

$$\lambda = \frac{1}{k+l} \quad \Rightarrow \quad E_{k,l} = \frac{-E_I}{(k+l)^2} \tag{10.4.19}$$

Man erhält dann auch eine neue rekursive Beziehung für die c_j:

$$\boxed{c_j = -\frac{2(k-j)}{j(j+2l+1)(k+l)} \cdot c_{j-1}} \quad \text{oder} \quad \boxed{c_j = (-1)^j \left(\frac{2}{k+l}\right)^j \frac{(k-1)!}{(k-j-1)!} \cdot \frac{(2l+1)!}{j!(j+2l+1)!}} \tag{10.4.20}$$

Mit dem obigen Ergebnis $s = l + 1$ ist also der Term niedrigster Ordnung im Radialpolynom (10.4.15) gerade ρ^{l+1}. Der Term höchster Ordnung ist dann $\rho^{l+1+k-1} = \rho^{l+k}$ (für ρ^{s+k-1}, da k Terme $0..k-1$ auftreten).

Für das Wasserstoffatom hängen alle bisherigen Formeln nur von

$$n := k + l \tag{10.4.21}$$

ab, sodass man n als *Hauptquantenzahl* einführt und für die Energie des n-ten Niveaus erhält:

$$\boxed{E_{n,l} = \frac{-E_I}{n^2}} \tag{10.4.22}$$

Aufgrund der Definition (10.4.21) kann man mit $k > 0$ bei gegebenem n die erlaubten Werte für die Drehimpulsquantenzahl l (und damit auch m) ermitteln (es muss gelten $n - l = k > 0$ und $l > 0$):

$$\boxed{l = 0, 1, 2, ..., n-1 \quad \Leftrightarrow \quad l < n} \qquad \boxed{-l \leq m \leq l} \tag{10.4.23}$$

Zu jedem Niveau n gibt es n Drehimpulsquantenzahlen l zu denen jeweils wiederum $2l + 1$ Quantenzahlen m gehören. Damit erhält man für den Entartungsgrad des n-ten Niveaus:

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 2\frac{n(n-1)}{2} + n = n^2 \tag{10.4.24}$$

Damit erhält man das folgende Termschema Abb. 10.5.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

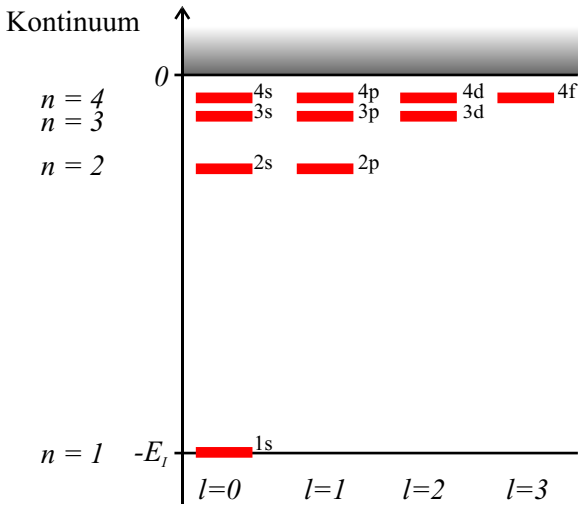


Abb. 10.5: Termschema des Coulomb-Potentials

10.4.4 Lösung mit Hilfe von Laguerre'chen Polynomen

Die bisherige Lösung liefert Polynome, die über eine Rekursionsbeziehung definiert sind. Die DGl des Radialanteils ist aber in der Mathematik wohl bekannt. Die obigen Polynome heißen dort Laguerre'sche Polynome.

10.4.5 Radialteil der Wellenfunktion

Die folgende Abb. 10.6 zeigt die Graphen der ersten Radialteile der Wasserstoffwellenfunktionen.

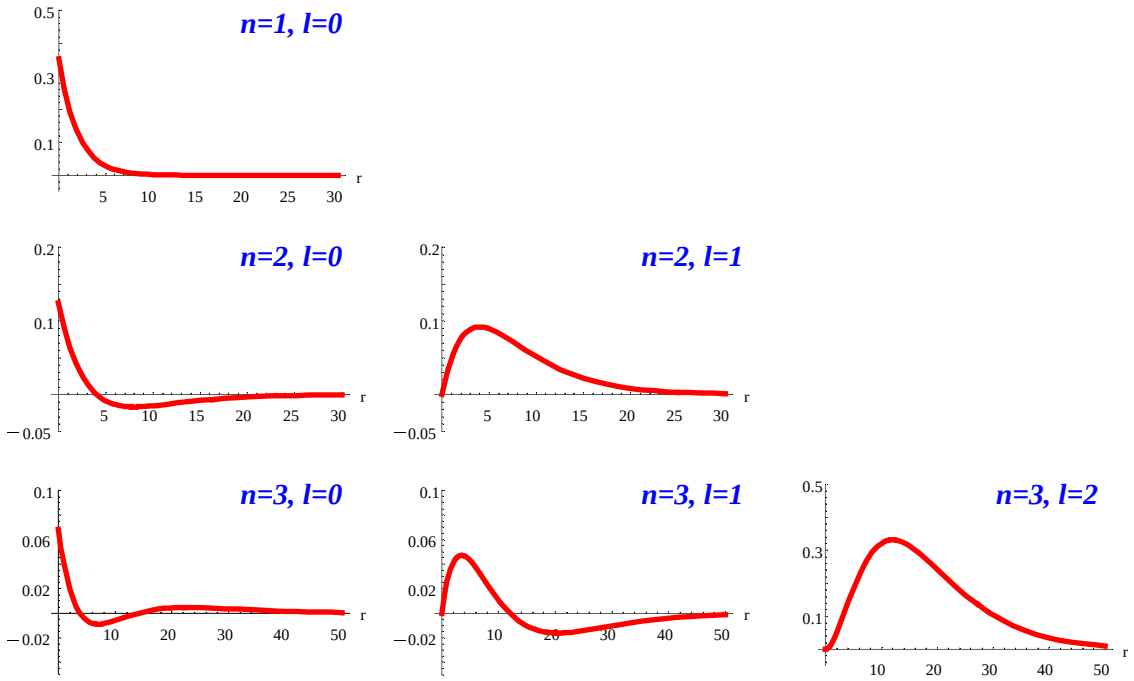


Abb. 10.6: Radialanteil der Wasserstoff-Wellenfunktion für die ersten Terme (willkürliche Einheiten)

10.5 Explizite Lösungen

Nun kann man alle Ergebnisse zusammentragen:

Satz 10.1 (Eigenzustände des Coulomb-Potentials) *Die Schrödingergleichung des Coulomb-Potentials*

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r} \tag{10.5.1a}$$

ergibt die folgenden erlaubten Energiestufen zu den Quantenzahlen n, l, m:

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2}, \quad E_I = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \tag{10.5.1b}$$

Für die Quantenzahlen gilt:

$$n > 0, \quad l < n, \quad -l \leq m \leq l \tag{10.5.1c}$$

Damit ergeben sich die Lösungen:

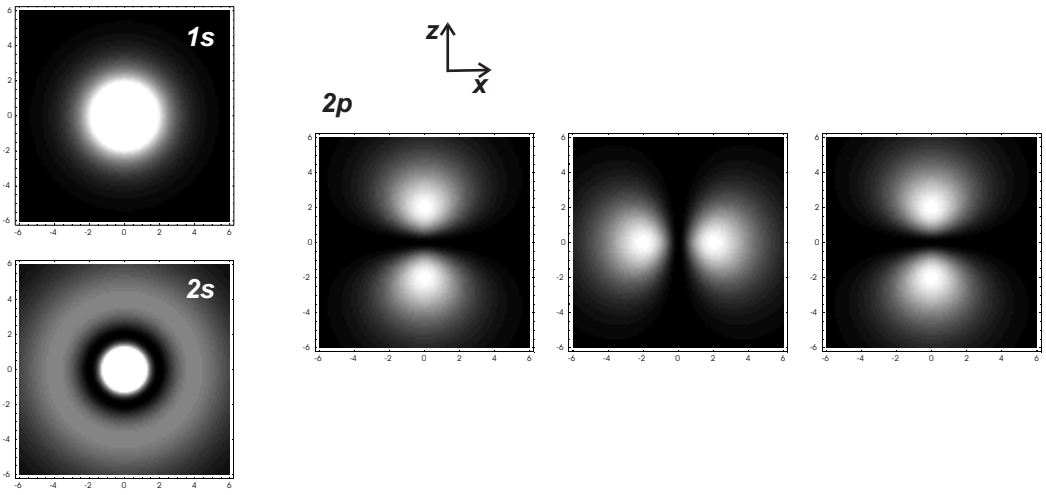
$$\langle \vec{x}|nlm\rangle = \psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = Y_l^m(\theta,\varphi)\cdot\frac{a_0\cdot e^{-r/(a_0 n)}}{r}\sum_{j=0}^{n-l-1} c_j \left(\frac{r}{a_0}\right)^{l+1+j} \tag{10.5.1d}$$

Dabei sind $Y_l^m(\theta,\varphi)$ die Kugelflächenfunktionen und die Koeffizienten c_j ergeben sich zu:

$$c_j = (-1)^j \left(\frac{2}{n}\right)^j \frac{(n-l-1)!}{(n-l-j-1)!}\cdot\frac{(2l+1)!}{j!(j+2l+1)!} \tag{10.5.1e}$$

Die folgende Zusammenstellung zeigt einige Lösungen und deren Dichteplots in einer Ebene.

$$\begin{aligned}
1s\text{-Niveau:} \quad & |1,0,0\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \\
2s\text{-Niveau:} \quad & |2,0,0\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}}\left(1-\tfrac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0} \\
2p\text{-Niveau:} \quad & |2,1,1\rangle = -\tfrac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}}\tfrac{r}{a_0}\cdot e^{-r/2a_0}\cdot\sin(\theta)\cdot e^{i\varphi} \\
& |2,1,0\rangle = -\tfrac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}}\tfrac{r}{a_0}\cdot e^{-r/2a_0}\cdot\cos(\theta) \\
& |2,1,-1\rangle = -\tfrac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}}\tfrac{r}{a_0}\cdot e^{-r/2a_0}\cdot\sin(\theta)\cdot e^{-i\varphi}
\end{aligned}$$



Die $2p$-Niveaus entsprechen aber nicht den Orbitalen, die die Elektronen besetzen. Für die np-Orbitale gelten folgende Superpositionen als Zustände der Elektronen:

$$|np_x\rangle = |n,1,0\rangle, \quad |np_y\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|n,1,1\rangle - |n,1,-1\rangle\right), \quad |np_x\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}\left(|n,1,1\rangle - |n,1,-1\rangle\right)$$

Diese stellen die bekannten Keulen in x, y, z-Richtung dar. An den Plots sieht man auch, dass das Hüllenelektron eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kern aufweisen kann ($1s$-, $2s$-Zustände). Man kann auch die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit $r^2 R_{n,l}^2(r)$ auftragen. Dies zeigt Abb. 10.7. Der Faktor r^2 rührt von der Integration über eine Kugelschale her. Man sieht direkt, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit auch am Kern nicht streng 0 ist. Außerdem verschiebt sich das Maximum der AUfenthaltswahrscheiunlichkeit wie n^2 nach außen. Dies entspricht der klassischen Vorstellung von Atomorbitalen mit den Bohr-Radien $r_n = \frac{n^2 a_0}{Z}$.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

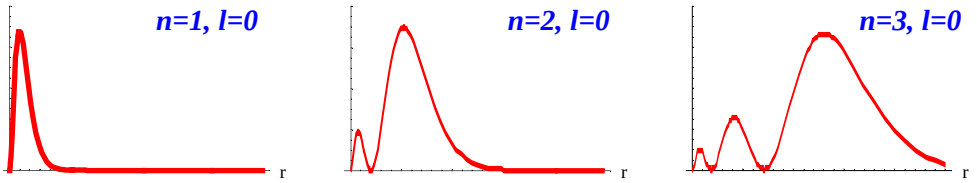


Abb. 10.7: radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit (integriert über eine Kugelschale) für verschiedene nS-Zustände (schematisch).

10.6 Korrekturen für realistische Betrachtung

Es gibt verschiedene Korrekturterme für den Wasserstoff-Hamiltonian, die hier kurz aufgeführt werden sollen:

10.6.1 Relativistische Korrektur

In der Relativitätstheorie gilt für die Energie eines Teilchens:

$$E^2 - c^2p^2 = m_0^2c^4 \quad \Rightarrow \quad E = \sqrt{m_0^2c^4 + c^2p^2} = m_0c^2 \cdot \sqrt{1 + \frac{p^2}{m_0^2c^2}}$$

Man führt dann den kinetischen Anteil des Hamiltonian über, in:

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{\hat{\mathrm{P}}^2}{2m} \quad \rightarrow \quad \hat{\mathrm{H}} = m_0c^2 \cdot \sqrt{1 + \frac{\hat{\mathrm{P}}^2}{m_0^2c^2}} \approx m_0c^2 \cdot \left(1 + \frac{1}{2}\frac{P^2}{m_0c^2} - \frac{1}{8}\frac{\hat{\mathrm{P}}^4}{m_0^4c^4}\right)$$

Daraus ergibt sich der folgende Korrekturterm:

$$\boxed{\hat{\mathrm{H}}_{\mathrm{rel}} = -\frac{1}{8}\frac{\hat{\mathrm{P}}^4}{m_0^3c^3}} \tag{10.6.1}$$

10.6.2 Spin-Bahn-Kopplung

Das Elektron erzeugt beim „Umkreisen“ des Kernes einen Strom. Im Ruhesystem des Elektrons bewegt sich entsprechend der Kern und erzeugt den Strom $\vec{j}(\vec{x}) = Z \cdot e \cdot \vec{v} \cdot \delta(\vec{x} + \vec{r})$. Dabei ist $\vec{r}$ die relative Position des Kerns, im Vergleich zum Elektron. Aus dem Biot-Savard-Gesetz kann man dann das Magnetfeld berechnen, das der Kern am Elektron ($\vec{x} = 0$) induziert:

$$\begin{aligned}
\vec{B}(\vec{x}) &= \frac{1}{c}\int \mathrm{d}^3x'\ \vec{j}(\vec{x}') \times \frac{\vec{x} - \vec{x}'}{|\vec{x} - \vec{x}'|^3} \\
\Rightarrow \vec{B}(0) &= \frac{1}{c}\int \mathrm{d}^3x'\ Z \cdot e \cdot \vec{v} \cdot \delta(\vec{x}' + \vec{r}) \times \frac{-\vec{x}'}{|\vec{x}'|^3} = \\
&= Z \cdot e \cdot \vec{v} \times \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|^3} = -\frac{Z\dot{e}}{m_ec \cdot r^3}\vec{r} \times (m_e\vec{v}) = -\frac{Z\dot{e}}{m_ec \cdot r^3}\vec{r} \times \vec{p} = -\frac{Z\dot{e}}{m_ec \cdot r^3}\vec{\mathcal{L}}
\end{aligned}$$

Der Spin $\hat{\vec{\mathrm{S}}}$ des Elektrons wechselwirkt nun mit diesem Magnetfeld. Man erhält dann folgenden Korrekturterm:

$$\boxed{\hat{\mathrm{H}}_{\mathrm{SB}} = \hat{\mathrm{L}}^{(e^-)} \cdot \vec{B} = -\frac{e}{m_ec}\hat{\vec{\mathrm{S}}} \cdot \vec{B} = \frac{Ze^2}{m_e^2c^2 \cdot r^3}\hat{\vec{\mathrm{L}}}\hat{\vec{\mathrm{S}}}} \tag{10.6.2}$$

Zur Auswertung dieses Ausdruckes kann man folgenden Zusammenhang verwenden:

$$\vec{J} = (\vec{L} + \vec{S})^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} \quad \Rightarrow \quad \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} \cdot \left(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2\right)$$

10.6.3 Hyperfeinstruktur

Für die Hyperfeinstrukturaufspaltung der Energieniveaus koppelt der Spin des Elektrons an den Spin des Protons:

$$\boxed{\hat{\mathrm{H}}_{\mathrm{HFS}} = \mathrm{const} \cdot \hat{\vec{\mathrm{S}}}^{(e)} \cdot \hat{\vec{\mathrm{S}}}^{(p)}} \tag{10.6.3}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

11 Mehrteilchensysteme, Quantenstatistik

11.1 Zwei freie Spins

Hier soll ein System von zwei freien Spins betrachtet werden. Jeder Spin kann entweder nach oben $|\uparrow\rangle$, oder nach unten $|\downarrow\rangle$ ausgerichtet sein. Die Spins seien an zwei Elektronen (Fermionen) mit den Ortswellenfunktionen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ gebunden. Die Teilchen seien hier (vereinfacht) durch ebene Wellen beschrieben, sodass gilt:

$$\langle\vec{r}|1\rangle = \psi_1(\vec{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}_1\cdot\vec{r}} \quad \text{und} \quad \langle\vec{r}|2\rangle = \psi_2(\vec{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}_2\cdot\vec{r}} \tag{11.1.1}$$

Die Gesamtwellenfunktion des Teilchens i lautet dann:

$$|\psi_i\rangle = |i\rangle|s_i\rangle, \tag{11.1.2}$$

wobei $|s_i\rangle$ den Spinzustand darstellt. Die Teilchen befinden sich nun an solchen Orten, dass sie miteinander wechselwirken können. Damit muss man das System durch eine Zweiteilchenwellenfunktion beschreiben. Hierbei ist zu beachten, dass sich die Spins zueinander ausrichten. Dabei sind nun zwei Fälle zu unterscheiden:

1. **(antisymmetrischer) Singulett-Zustand:** Der Spinanteil der Gesamtwellenfunktion ist antisymmetrisch. Es gibt also nur die Darstellung $|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ und die Spins sind antiparallel ausgerichtet. Da die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch sein soll (Elektronen sind Fermionen!), muss die Ortswellenfunktion symmetrisch sein. Damit kann man sie als symmetrische Überlagerung der Einteilchenwellenfunktionen darstellen:

$$\begin{aligned} |\psi_s\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle|2\rangle + |2\rangle|1\rangle) \\ \Rightarrow \quad \psi_s(\vec{r}_1,\vec{r}_2) &= \frac{1}{\mathcal{N}}\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}_1\cdot\vec{r}_1}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}_2\cdot\vec{r}_2} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}_2\cdot\vec{r}_1}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}_1\cdot\vec{r}_2}\right) = \frac{1}{\mathcal{N}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{k}_1\cdot\vec{r}_1+\vec{k}_2\cdot\vec{r}_2)}\cdot\left(1+\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{k}_2\cdot\vec{r}_1+\vec{k}_1\cdot\vec{r}_2-\vec{k}_1\cdot\vec{r}_1-\vec{k}_2\cdot\vec{r}_2)}\right) = \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{k}_1\cdot\vec{r}_1+\vec{k}_2\cdot\vec{r}_2)}\cdot\left(1+\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{k}_2-\vec{k}_1)\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)}\right) \end{aligned} \tag{11.1.3}$$

$$\Rightarrow \quad |\psi_s vr_1,\vec{r}_2)|^2 = \frac{1}{\mathcal{N}'}\left[1+\cos((\vec{k}_2-\vec{k}_1)\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2))\right] \tag{11.1.4}$$

   Dies bedeutet, dass sich die zwei Teilchen durchaus am selben Ort ($r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = 0$) befinden können. Dies ist eine direkte Folge des Pauli-Prinzips.

2. **(symmetrischer) Triplett-Zustand:** Nun sei der Spinzustand symmetrisch, die Spins sind also parallel in die selbe Richtung zeigend ausgerichtet. Analog zu obiger Rechnung muss man nun die Ortswellenfunktion antisymmetrisch darstellen und erhält:

$$\psi_a(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\mathcal{N}}\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}_1\cdot\vec{r}_1}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}_2\cdot\vec{r}_2} - \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}_2\cdot\vec{r}_1}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}_1\cdot\vec{r}_2}\right) = \frac{1}{\mathcal{N}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{k}_1\cdot\vec{r}_1+\vec{k}_2\cdot\vec{r}_2)}\cdot\left(1-\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{k}_2-\vec{k}_1)\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)}\right) \tag{11.1.5}$$

$$\Rightarrow \quad |\psi_a(\vec{r}_1,\vec{r}_2)|^2 = \frac{1}{\mathcal{N}'}\left[1-\cos((\vec{k}_2-\vec{k}_1)\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2))\right] \tag{11.1.6}$$

   Daraus erhält man für $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = 0$ eine verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zwei fermionische Teilchen dürfen also niemals den exakt selben Quantenzustand besetzen.

Aus den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten (11.1.4) und (11.1.6) in diesen zwei Fällen kann man noch eine Modulation der Spinausrichtung für verschiedene Abstände r ableiten. Mit r oszilliert die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Teilchen mit gleichem und gegengleichem Spin nämlich, sodass sich die entsprechenden Teilchen mit der Periode $\vec{k}_2 - \vec{k}_1$ ansammeln werden.

12 Streutheorie

12.1 Klassische Streu-Theorie

12.1.1 Streuquerschnitt und andere Definitionen

Bei der klassischen Potentialstreuung wird ein Teilchen an einem sphärisch-symmetrischen Potential gestreut. Diese Situation kann auch dazu herangezogen werden die Streuung von zwei Teilchen aneinander zu beschreiben. Das Potential entspricht dann dem Wechselwirkungspotential der zwei Teilchen und man setzt den Ursprung in den Schwerpunkt des einen Teilchens. Die folgende Abb. 12.1 verdeutlicht die dabei auftretenden Größen.

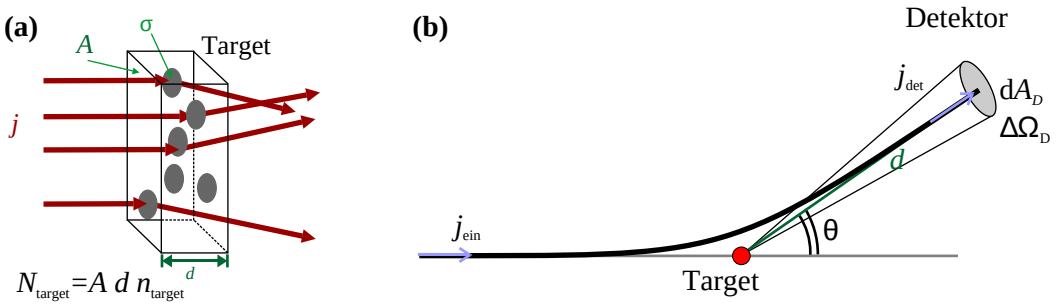


Abb. 12.1: (a) Streuquerschnitt und Target **(b)** Klassisches Streuexperiment mit Strahlparameter b

Der einfallende Strahl habe einen Teilchenfluss j, die wie folgt definiert ist:

Definition 12.1 (Teilchenfluss)

$$j := \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}A \cdot \mathrm{d}t} = \frac{\textit{Teilchen}}{\textit{Zeit} \times \textit{Fläche}} = n_a \cdot v_a \quad [j] = 1\ \frac{1}{\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}}. \tag{12.1.1}$$

Er gibt die Anzahl der Teilchen an, die in einer Zeit $\mathrm{d}t$ *durch die Fläche* $\mathrm{d}A$ *fliegen. Der Fluss* j *kann auch aus der Anzahldichte der Teilchen* n_a *im Strahl und deren Geschwindigkeit* v_a *berechnet werden.*

Die Teilchen im einfallenden Strahl treffen nun auf ein Ziel (Target), mit dem sie reagieren können. Die einfachste Reaktion ist eine Ablenkung der Teilchen (inelastische Streuung). Auch Umwandlungend er Stoßpartner sind möglich, man spricht dann von inelastischer Streuung, weil evtl. Energie umgewandelt wird. Die Reaktionsrate $\dot{N}$ kann man einfach berechnen, wenn man jedem Streuzentrum eine Fläche σ quasi als Zielscheibe zuordnet (siehe Abb. 12.1 (a)). Trifft ein einfallendes Teilchen eine solche Zielscheibe, so wird es gestreut/reagiert, andernfalls nicht. Es gilt dann:

$$\dot{N} = j \cdot N_{\text{target}} \cdot \sigma \tag{12.1.2}$$

Dabei gibt N_{target} die Anzahl der Streuzentren im Target an. Daraus kann man σ, den totalen Streu- oder Wirkungsquerschnitt bestimmen.

Definition 12.2 (Totaler Streuquerschnitt)

$$\sigma_{tot} = \frac{\dot{N}}{j \cdot N_{target}} = \frac{\textit{Zahl der pro Zeiteinheit gestreuten Teilchen}}{\textit{einfallender Fluss} \times \textit{Anzahl der Streuzentren}} \quad [\sigma] = 1\ \mathrm{m}^2. \tag{12.1.3}$$

Unter einem Winkel θ stellt man nun einen Detektor auf, der einen Raumwinkel $\Delta\Omega_D = \mathrm{d}A_D/d^2$ abdeckt (d ist der Abstand vom Detektor zum Traget). Damit vermisst man also die Winkelverteilung $\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}$ der gestreuten Teilchen. Analog zu (12.1.4) gilt dann:

$$\dot{N}_{\text{det}} = j \cdot N_{\text{target}} \cdot \frac{\mathrm{d}\sigma(\theta,\varphi)}{\mathrm{d}\Omega} \cdot \Delta\Omega_D \tag{12.1.4}$$

Mit diesem definiert man dann den **differentiellen Wirkungsquerschnitt**:

Definition 12.3 (Differentieller Streuquerschnitt)

$$\frac{\mathrm{d}\sigma(\varphi,\theta)}{\mathrm{d}\Omega}\cdot\Delta\Omega_D := \frac{\dot{N}_{det}}{j\cdot N_{target}} = \frac{\textit{Zahl der pro Zeiteinheit gestreuten und gemessenen Teilchen}}{\textit{einfallender Fluss}\ \times\ \textit{Anzahl der Streuzentren}} \tag{12.1.5}$$

Zwischen differentiellem und totalem Wirkungsquerschnitt gilt die Beziehung:

$$\sigma_{\text{tot}} = \int \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\,\mathrm{d}\Omega \tag{12.1.6}$$

Insofern ist der differentielle Wirkungsquerschnitt einfach die Winkelverteilung des totalen Wirkungsquerschnitts.

12.1.2 klassische Potentialstreuung

Um zu verstehen, wie man die Streuquerschnitte für eine bestimmte Art der Streuung berechnet, betrachtet man nun das Verhalten eines einzelnen, zu streuenden Teilchens in einem Streupotential. Das betrachtete Potential $V(r)$ sei kugelsymmetrisch und verschwinde im unendlichen ($\lim_{r\to\infty} V(r) = 0$). Die folgende Abb. 12.2 verdeutlicht nochmals alle im Folgenden verwendeten Größen.

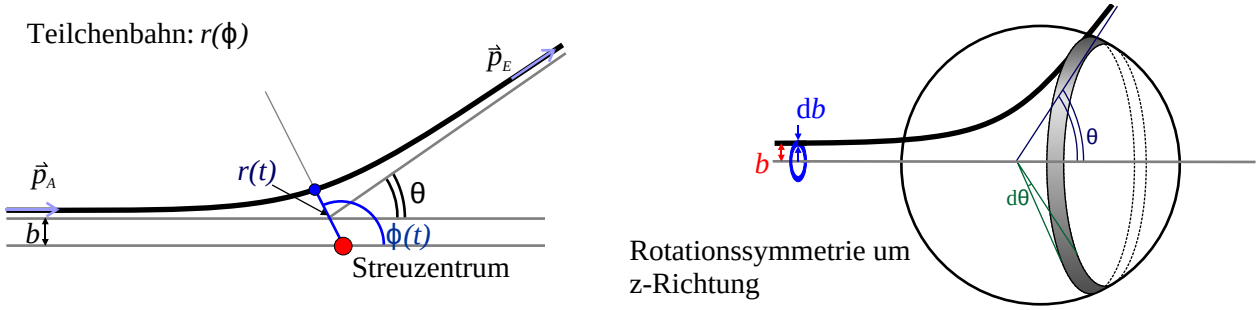


Abb. 12.2: Wichtige Größen bei der Potentialstreuung

Für den **Streuwinkel** θ gilt zusammen mit dem Anfangs- $\vec{p}_A$ und Endimpuls $\vec{p}_E$ des Teilchens:

$$\cos\theta = \frac{\vec{p}_A\cdot\vec{p}_E}{|\vec{p}_A|\cdot|\vec{p}_E|}. \tag{12.1.7}$$

Im folgenden wird die Streuung nun in ebenen Polarkoordinaten $(x,y) = r\cdot(\sin\varphi,\cos\varphi)$ betrachtet, weil das Problem, wie Abb. 12.2 zeigt rotations-symmetrisch bezüglich der Einfallsrichtung ist. Wie die Bahnkurve des betrachteten Teilchens aussieht hängt wesentlich vom sog. **Streuparameter** b ab (siehe Abb. 12.2).Es ist zu beachten, dass $\varphi(t)$ die Koordinate des Teilchens während des Vorbeifluges angibt, während der Streuwnkel θ ein asymptotisches Ergebnis für $t\to\infty$ ist:

$$\theta = \varphi(t\to\infty) = \varphi(r\to\infty)$$

Betrachtet man den rechten Teil von Abb. 12.2, so kann man eine grundlegende Beziehung für den differentiellen Wirkungsquerschnitt ableiten: Dazu beginnt man mit der in der Abbildung gekennzeichneten (infinitesimalen) Fläche auf der Einheitskugel. Diese lässt sich berechnen als:

$$\Delta\Omega = 2\pi\sin\theta\,\mathrm{d}\theta \tag{12.1.8}$$

Dabei ist $\mathrm{d}\theta$ der Winkelbereich, den die Fläche abdeckt und θ der Winkel, der die Lage der Ringfläche auf der Kugel angibt (=Streuwinkel). Nutzt man nun die Definition (12.1.5) des differentiellen Wirkungsquerschnittes, so erhält man weiter:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\cdot 2\pi\sin\theta\,\mathrm{d}\theta = \frac{\dot{N}_{\text{det}}}{j\cdot N_{\text{target}}} \tag{12.1.9}$$

Alle Teilchen, die durch den markierten Ring auf der Kugel laufen wurden in einem Bereich $\mathrm{d}b$ um einem bestimmten Strahlparameter $b(\theta)$ eingestrahlt. Dieser Bereich ist als blauer Ring in Abb. 12.2 eingezeichnet. Die Fläche dieses Ringes ist $\mathrm{d}A = 2\pi b\cdot\mathrm{d}b$. Damit ist die Anzahl der Teilchen in diesem Bereich $\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = j\cdot\mathrm{d}A = j\cdot 2\pi b\cdot\mathrm{d}b$. Dieser Teilchenfluss ist gleich des Flusses durch den Detektorstreifen $\dot{N}_{\text{det}}$, also gilt zusammen mit (12.1.9):

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\cdot 2\pi\sin\theta\,\mathrm{d}\theta = \frac{j\cdot 2\pi b\cdot\mathrm{d}b}{j\cdot N_{\text{target}}} \tag{12.1.10}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Da hier $N_{\text{target}} = 1$ gilt folgt damit weiter:

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{b}{\sin\theta} \cdot \left|\frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}\theta}\right|} \tag{12.1.11}$$

Diese Gleichung gibt eine Anleitung, wie der differentielle Streuquerschnitt für ein gegebenes Potential $V(r)$ berechnet werden kann. Es ist „nur“ nötig den Streuwinkel als Funktion des Streuparameters zu bestimmen. Ist dieses $\theta(b)$ noch umkehrbar, so kann man (12.1.11) einfach auswerten.

Bei der Streuung bewegt sich das Teilchen nun in einem rotations-symmetrischen Potential. Dies impliziert für eine elastische Streuung zwei Erhaltungsgrößen:

1. **Energie:**
$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) = \frac{m}{2}\left(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2\right) + V(r) = \frac{m}{2}v_0^2 = \text{const} \tag{12.1.12}$$
Die letzte Identität gilt, weil das Potential im unendlichen verschwinden soll. Dabei ist v_0 die Geschwindigkeit der einfallenden Teilchen und m ihre Masse.

2. **Gesamtdrehimpuls:**
$$|\vec{l}| = l = mr^2\dot{\varphi} = mbv_0 \quad \Rightarrow \quad \dot{\varphi} = \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} = \frac{l}{mr^2} \tag{12.1.13}$$

Setzt man (12.1.13) in (12.1.12) ein, so erhält man:

$$\dot{r}^2 = \frac{2}{m} \cdot [E - V(r)] - r^2 \cdot \frac{l^2}{m^2 r^4}$$

Daraus erhält man dann weiter folgende Differentialgleichung:

$$\dot{r} = \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} = \pm\sqrt{\frac{2}{m} \cdot \left[E - V(r) - \frac{l^2}{2mr^2}\right]}$$

Diese kann weiter umgeformt werden (Separation der Variablen):

$$\mathrm{d}t = \pm\frac{\mathrm{d}r}{\sqrt{\frac{2}{m} \cdot \left[E - V(r) - \frac{l^2}{2mr^2}\right]}} \tag{12.1.14}$$

Durch Integration dieser Gleichung kann man $r(t)$ berechnen. Hier interessiert aber die geometrische Bahnkurve $r(\varphi)$. Diese lässt sich berechnen, wenn man mit Hilfe von (12.1.13) $\mathrm{d}t$ durch $\mathrm{d}t = \frac{mr^2}{l} \cdot \mathrm{d}\varphi$ ersetzt:

$$\frac{mr^2}{l} \cdot \mathrm{d}\varphi = \pm\frac{\mathrm{d}r}{\sqrt{\frac{2}{m} \cdot \left[E - V(r) - \frac{l^2}{2mr^2}\right]}} \tag{12.1.15}$$

Diese Gleichung lässt sich einfach integrieren und man erhält:

$$\boxed{\varphi(r) = \varphi(r_0) \pm \frac{l}{m} \cdot \int_{r_0}^{r} \frac{1}{r'^2} \cdot \frac{\mathrm{d}r'}{\sqrt{\frac{2}{m} \cdot \left[E - V(r') - \frac{l^2}{2mr'^2}\right]}}} \tag{12.1.16}$$

Um nun den Streuwinkel zu berechnen betrachtet man die folgende Abb. 12.3, die das Perihel der Bahnkurve zeigt (=Punkt des geringsten Abstandes zum Streuzentrum).

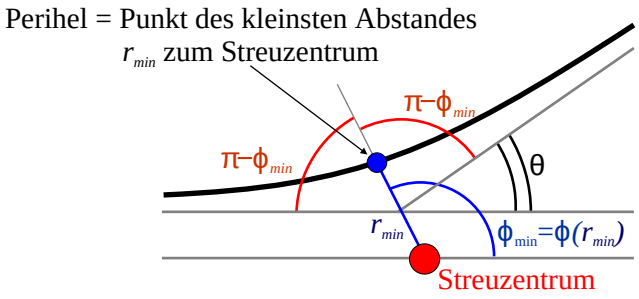


Abb. 12.3: Perihel der Bahnkurve des gestreuten Teilchens

Im Perihel liegt ein Minimum des Abstandes $r(t)$ vor. Also gilt dort auch $\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} = \dot{r} = 0$. Setzt man dies in die Energieerhaltungsgleichung (12.1.12) ein, so kann man den minimalen Abstand $r_{\min}$ in Abhängigkeit vom Strahlparameter b berechnen:

$$E = \frac{mv_0^2}{2} = \frac{l^2}{2mr^2} + V(r)$$

Laut (12.1.13) gilt weiter $l = mbv_0$ und damit erhält man dann folgende Gleichung (12.1.17), woraus man $r_{\min}(b)$ berechnen kann.

$$\boxed{E - V(r_{\min}) = \frac{mv_0^2}{2} \cdot \frac{b^2}{r_{\min}^2} = E \cdot \frac{b^2}{r_{\min}^2}.} \tag{12.1.17}$$

Aus der Symmetrie der Bahnkurve kann man nun den Streuwinkel θ berechnen (siehe Abb. 12.3). Es gilt:

$$\theta = \pi - 2 \cdot (\pi - \varphi_{\min}) = 2\varphi_{\min} - \pi \tag{12.1.18}$$

Führt man nun die Ergebnisse (12.1.18) und (12.1.16) zusammen, so ergibt sich:

$$\pi - \varphi_{\min} = \varphi_{\min} - \theta = \varphi(r_{\min}) - \varphi(r_\infty) = \frac{l}{m} \int\limits_{r_{\min}}^{\infty} \frac{1}{r'^2} \cdot \frac{\mathrm{d}r'}{\sqrt{\frac{2}{m} \cdot \left[E - V(r') - \frac{l^2}{2mr'^2}\right]}} \tag{12.1.19}$$

Daraus ergibt sich dann:

$$\theta(b) = \pi - 2 \cdot (\pi - \varphi_{\min}) \underset{(12.1.19)}{=} \pi - 2 \cdot bv_0 \int\limits_{r_{\min}(b)}^{\infty} \frac{1}{r'^2} \cdot \frac{\mathrm{d}r'}{\sqrt{v_0^2 \cdot \left[1 - \frac{V(r')}{E} - \frac{b^2}{r'^2}\right]}} =$$

$$= \pi - 2 \cdot \int\limits_{r_{\min}(b)}^{\infty} \frac{1}{r'} \cdot \frac{\mathrm{d}r'}{\sqrt{\frac{r'^2}{b^2}\left[1 - \frac{V(r')}{E}\right] - 1}}$$

Diese Ergebnisse lassen sich zusammenfassen:

Satz 12.1 (Streuwinkel bei Potentialstreuung) *Der Streuwinkel $\theta(b)$ in Abhängigkeit des Strahlparameters b bei der Streuung am radialsymmetrischen Potential $V(r)$ ergibt sich zu:*

$$\theta(b) = \pi - 2 \cdot \int\limits_{r_{min}(b)}^{\infty} \frac{1}{r} \cdot \frac{\mathrm{d}r}{\sqrt{\frac{r^2}{b^2}\left[1 - \frac{V(r)}{E}\right] - 1}} \tag{12.1.20}$$

Der minimale Abstand $r_{min}(b)$ vom Streuzentrum ergibt sich aus (12.1.17). Aus diesem Ergebnis lässt sich dann mit (12.1.11) der differentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}$ berechnen:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{b}{\sin\theta} \cdot \left|\frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}\theta}\right|$$

12.1.3 Rutherford-Streuung

Bei der Rutherford-Streuung betrachtet man die Streuung an einem Coulomb-Potential

$$V(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon_0} \cdot \frac{Q}{r} = -\frac{k}{r}, \quad k = \frac{4\pi Q}{\epsilon_0} \tag{12.1.21}$$

Ernest Rutherford streute 1906 α-Teilchen an einer dünnen Gold-Folie. So konnte er zeigen, dass die Gold-Atome fast ausschließlich aus leerem Raum bestehen und keine harten Kugeln sind. Diese Voraussetzungen setzt man nun in (12.1.20) ein und nutzt die folgende Substitution:

$$u := \frac{1}{r}, \quad \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r} = -\frac{1}{r^2} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}r = -r^2\mathrm{d}u = -\frac{1}{u^2}\mathrm{d}u \tag{12.1.22}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Somit erhält man:

$$\theta = \pi - 2\int\limits_{r_{\min}(b)}^{\infty} \frac{u}{u^2}\cdot\frac{\mathrm{d}u}{\sqrt{\frac{1}{b^2u^2}\left[1+\frac{ku}{E}\right]-1}} = \pi - 2\int\limits_{r_{\min}(b)}^{\infty} \frac{1}{u}\cdot\frac{\mathrm{d}u}{\sqrt{\frac{1}{b^2u^2}+\frac{k}{b^2uE}-1}} =$$

$$= \pi - 2\int\limits_{r_{\min}(b)}^{\infty} \frac{\mathrm{d}u}{\sqrt{\frac{1}{b^2}+\frac{k}{b^2E}u-u^2}} = \pi - 2\cdot\arccos\frac{\frac{k}{b^2E}-2u}{\sqrt{\frac{k^2}{b^4E^2}+\frac{4}{b^2}}} =$$

$$= \pi - 2\cdot\arccos\frac{\frac{k}{b^2E}-\frac{2}{r}}{\frac{2}{b}\sqrt{1+\frac{k^2}{4b^2E^2}}} = \pi - 2\cdot\arccos\frac{\frac{k}{2bE}-\frac{1}{br}}{\sqrt{1+\frac{k^2}{4b^2E^2}}}$$

$$\Rightarrow \cos\left(\frac{\pi-\theta}{2}\right) = \frac{\frac{k}{2bE}-\frac{1}{br}}{\sqrt{1+\frac{k^2}{4b^2E^2}}} \tag{12.1.23}$$

Hier wurde das tabellierte Integral $\int \frac{\mathrm{d}x}{\sqrt{ax^2+bx+c}} = \frac{1}{\sqrt{-a}}\cdot\arccos\frac{2ax+b}{\sqrt{b^2-4ac}}$ verwendet. Dies lässt sich weiter umwandeln und man erhält:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{p}\cdot\left[1-\epsilon\cdot\cos\left(\frac{\pi-\theta}{2}\right)\right] = \frac{1}{p}\cdot\left[1-\epsilon\cdot\sin\frac{\theta}{2}\right] \tag{12.1.24}$$

Dabei gilt $p := \frac{2E}{k}$ und $\epsilon := \sqrt{1+\frac{4b^2E^2}{k^2}}$. Aus (12.1.24) erhält man weiter:

$$\sin\frac{\theta}{2} = \frac{1-\frac{p}{r}}{\epsilon} \underset{r\to\infty}{=} \frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{2Eb}{k}\right)^2}} \tag{12.1.25}$$

Dies kann man nun nach b auflösen und erhält:

$$b = \frac{k}{2E}\cdot\cot\frac{\theta}{2} \tag{12.1.26}$$

Damit sind alle Ergebnisse zur Berechnung der differentiellen Wirkungsquerschnittes bekannt und man kann einfach in (12.1.11) einsetzen und erhält nach einigen Umformungen die **Rutherford'sche Streuformel**:

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{1}{4}\cdot\left(\frac{k}{2E}\right)^2\cdot\frac{1}{\sin^4\frac{\theta}{2}}} \tag{12.1.27}$$

Die folgende Abb. 12.4 zeigt diesen differentiellen Wirkungsquerschnitt. Es ist noch wichtig zu bemerken, dass der zugehörige totale Wirkungsquerschnitt unendlich wird. Dies liegt an der unendlichen Reichweite des Potentials, das dazu führt, dass auch Teilchen mit einem riesigen (beliebigen) Stoßparameter b gestreut werden.

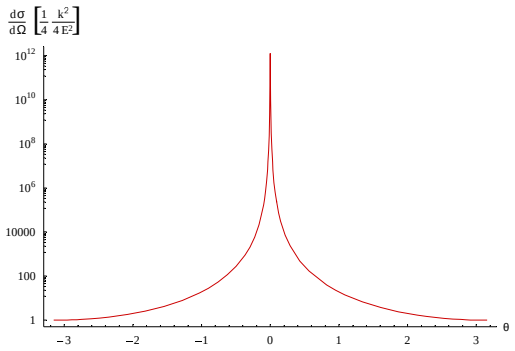


Abb. 12.4: Differentieller Rutherford-Streuquerschnitt

12.1.4 Historische Bemerkung: Atommodelle

Im Kapitel 10 wurde das Wasserstoffatom als Proton beschrieben, das von einem Elektron „umkreist" wird. Dies ist das heute immer noch gültige und sehr gut bestätigte Atommodell. Aus historischer Sicht hat sicher der Begriff des Atoms aber anders entwickelt. Der Name leitet sich vom Altgriechischen $\alpha\tau o\mu o\varsigma$ (=àtomos, unteilbare (Materie)) her.

Um 400 vor Christi schlug der griechische Philosoph *Demokrit* als erster vor, dass die Welt aus unteilbaren Grundeinheiten, den Atomen besteht. Dies blieb aber eher unbeachtet und bis in die Neuzeit galt die Vorstellung, dass sich Materie aus den Grundelementen Feuer, Erde Wasser und Luft zusammensetzt. Erst um 1803 wurde Demokrits Atomtheorie wieder aufgegriffen. Der englische Chemiker *John Dalton* schloss aus konstanten Mengenverhältnissen der Pro- und Edukte bei chemischen Reaktionen auf die Existenz von kleinsten Materiebausteinen.

Ende des 19. Jahrhunderts fanden sich dann immer mehr Hinweise für die Atomtheorie, so konnte *J. J. Thomson*[1] um 1897 bei Versuchen mit Vakuumröhren zeigen, dass die dortigen Strahlen aus kleinen Teilchen negativer Ladung bestanden, den sog. Elektronen [Thomson 1897]. Er entwickelte daraus das sog. Rosinenkuchen-Modell, wonach Atome aus einer homogenen Massenverteilung bestehen, die homogen positiv geladen ist. Darin sind Elektronen frei beweglich. Die Gesamtladung addiert sich so zu null. Um 1900 konnte dann *Ludwig Boltzmann*, ausgehend von der Existenz von Atomen, die er als harte Kugeln annahm einige Eigenschaften von idealen Gasen ableiten, was die Atomtheorie weiter erhärtete, da sich aus ihr nun mit wenigen Grundannahmen bekannte Gesetzmäßigkeiten ableiten ließen.

Thomsons Atommodell wurde dann 1906 von *Ernest Rutherford*[2] widerlegt, der mit seinem Streuversuch zeigen konnte, dass Atome fast nur aus „leerem Raum“ bestanden. Die Unterscheidung zwischen den Beiden Modellen erfolgt nach einem einfachen Prinzip: Im Thomson-Modell sind die Atome harte Kugel mit homogener Massenverteilung. Streuung an diesen Atomen führt auch bei dünnen Schichten zu einem random walk der gestreuten Teilchen, also zu einer Gauß-Verteilung nach der streuenden Schicht. Im Gegensatz dazu konnte Rutherford aber eine der Formel (12.1.27) entsprechende Verteilung messen, was die Thomson-These wiederlegte. Die folgende Abb. 12.5 zeigt den Unterschied nochmals. Rutherford bestrahlte in seinem Versuch eine dünne Goldfolie mit α-Strahlen aus einem entsprechenden Präparat.

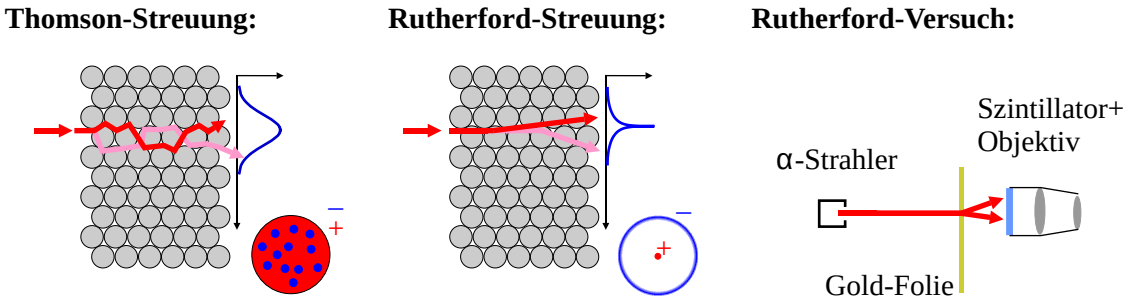


Abb. 12.5: Vergleich von Thomson- und Rutherford-Atommodell, Rutherford's Streuversuch

12.2 Quantenmechanische Streutheorie

[1] *Joseph John Thomson (1856-1940):* Ingenieursstudium am Owens College, später Trinity College und dort ab 1884 Cavendish-Professur für Physik, erhielt 1906 den Nobelpreis für seine Forschung über die elektrische Leitfähigkeit von Gasen, 1908 Ritter-Schlag und 1912 Order of Merrit, Liegt in der Westminster Abbey in der Nähe von Sir Isaac Newton begraben.

[2] *Sir Ernest Rutherford, 1. Baron Rutherford of Nelson (1871-1937):* neuseeländischer, in England wissenschaftlich arbeitender Atomphysiker, 1908 Nobelpreis für Chemie, 1914 Ritterschlag, seit 1931 Baron Rutherford of Nelson. Zu seinen Ehren ist das Element 104 Rutherfordium benannt, außerdem heißt ein Asteroid (1249) Rutherfordia.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

13 Elektromagnetische Wechselwirkung

13.1 Der Hamilton-Operator

Ein Teilchen der Masse m und der Ladung q befinde sich in einem elektromagnetischen Feld, das durch die skalare Potential $\Phi(\vec{x},t)$ und das Vektorpotential $\vec{A}(\vec{x},t)$ beschrieben wird. Für ein solches System erhält man in der Elektrodynamik die folgende Hamilton-Funktion:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{x},t)\right)^2 + q\cdot\Phi(\vec{x},t) \tag{13.1.1}$$

Über das Korespondenprinzip kann man daraus den entsprechenden Hamilton-Operator ableiten. Mit einem (noch zu bestimmenden) Operator $\hat{\vec{\mathrm{A}}}$ für das Vektorpotential ergibt sich:

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{1}{2m}\left(\hat{\vec{\mathrm{P}}} - \frac{e}{c}\hat{\vec{\mathrm{A}}}(\vec{x},t)\right)^2 + q\cdot\Phi(\vec{x},t) = -\frac{1}{2m}\left(i\hbar\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\hat{\vec{\mathrm{A}}}(\vec{x},t)\right)^2 + q\cdot\Phi(\vec{x},t) \tag{13.1.2}$$

Daraus erhält man durch Verwendung der Coulomb-Eichung $\vec{\nabla}\cdot\vec{A} = 0$ und Ausmultiplizieren:

$$\begin{aligned}\hat{\mathrm{H}} = \frac{1}{2m}\left[-\hbar^2\vec{\nabla}^2 - \frac{i\hbar e}{c}\left(\vec{\nabla}\cdot\hat{\vec{\mathrm{A}}} - \hat{\vec{\mathrm{A}}}\cdot\vec{\nabla}\right) + \frac{e^2}{c^2}\hat{\vec{\mathrm{A}}}^2\right] + q\cdot\Phi = \\ = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + \frac{i\hbar e}{2mc}\vec{A}\cdot\vec{\nabla} + \frac{e^2}{2mc^2}\hat{\vec{\mathrm{A}}}^2 + q\cdot\Phi\end{aligned} \tag{13.1.3}$$

Diese Gleichung gilt unter der Coulomb-Eichung in voller Allgemeinheit.

konstantes Magnetfeld: Nun soll der Fall eines Konstanten Magnetfeldes $\vec{B} = B_z\cdot\vec{e}_z$ in z-Richtung diskutiert werden. Dafür schreibt sich das Vektorpotential als:

$$\vec{A} = -\frac{1}{2}\left(\vec{x}\times\vec{B}\right). \tag{13.1.4}$$

Für diesen Spezialfall sollen nun die Terme in der Schrödingergleichung $\hat{\mathrm{H}}\psi = E\psi$ (mit (13.1.3)) untersucht werden:

$$\frac{i\hbar e}{2mc}\vec{A}\cdot\vec{\nabla}\psi = -\frac{1}{2}\cdot\frac{i\hbar e}{2mc}\left(\vec{x}\times\vec{B}\right)\cdot\vec{\nabla}\psi = -\frac{i\hbar e}{4mc}\left(\vec{x}\times\vec{\nabla}\right)\cdot\vec{B}\psi = -\frac{e}{4mc}\hat{\vec{\mathrm{L}}}\cdot\vec{B}\psi = -\frac{eB_z}{4mc}\hat{\mathrm{L}}_z\psi \tag{13.1.5a}$$

Dabei tritt der Drehimpulsoperator $\hat{\vec{\mathrm{L}}}$ auf. Weiter gilt:

$$\begin{aligned}\frac{e^2}{2mc^2}\vec{A}^2\psi = \frac{1}{4}\cdot\frac{e^2}{2mc^2}\left(\vec{x}\times\vec{B}\right)^2\psi = \frac{e^2}{8mc^2}\left(\vec{x}^2\vec{B}^2 - (\vec{x}\cdot\vec{B})^2\right)\psi = \\ = \frac{e^2}{8mc^2}\left((x^2+y^2+z^2)B_z^2 - (zB_z)^2\right)\psi = \frac{e^2B_z^2}{8mc^2}(x^2+y^2)\psi\end{aligned} \tag{13.1.5b}$$

Für das Wasserstoffatom kann man zeigen, dass üblicherweise der Term (13.1.5b) gegenüber (13.1.5a) vernachlässigbar ist. In diese Abschätzung gehen die Ergebnisse des Kapitels 10 ein (Bahnradius a_0, Drehimpuls $m\hbar$ ...).

13.2 Eichtransformationen und Schrödingergleichung

In der Elektrodynamik erhält man folgenden Ausdruck für die Lorentz-Kraft auf ein Teilchen der Masse m und Ladung q, in einem Magnetfeld $\vec{B}$ und einem elektrischen Feld $\vec{E}$:

$$\vec{F}_{\text{Lorentz}} = m\ddot{\vec{x}} = \frac{e}{c}\left(\dot{\vec{x}}\times\vec{B}\right) + q\vec{E} \tag{13.2.1}$$

Diese Kraft bestimmt im klassischen Fall die Bewegung des Teilchens im EM-Feld. In der quantenmechanischen Sicht wird diese Bewegung durch eine Schrödingergleichung mit dem Hamiltonian aus (13.1.2) beschrieben:

$$\left\{-\frac{1}{2m}\left(i\hbar\vec{\nabla}-\frac{e}{c}\vec{A}(\vec{x},t)\right)^2+q\cdot\Phi(\vec{x},t)\right\}\psi(\vec{x},t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{x},t) \tag{13.2.2}$$

In dieser Gleichung tritt im Unterschied zu (13.2.1) das Vektorpotential $\vec{A}$ auf. Es stellt sich nun die Frage, welche Auswirkung eine Eichtransformation der Potentiale auf die Wellenfunktion hat. Es gilt nun folgender Satz:

Satz 13.1 (Transformation der Wellenfunktion unter Eichtransformationen) *Man betrachte die Schrödingergleichung eines Teilchens (Ladung q, Masse m) in einem EM-Feld. Dann betrachte man die folgenden Eichtransformationen der Potentiale, die das Feld beschreiben:*

$$\vec{A}\to\vec{A}'=\vec{A}+\vec{\nabla}\Lambda,\qquad \Phi\to\Phi'=\Phi-\frac{1}{c}\cdot\frac{\partial\Lambda}{\partial t} \tag{13.2.3}$$

Für die Wellenfunktion ergibt sich nur ein zusätzlicher Phasenfaktor:

$$\psi(\vec{x},t)\to\psi'(\vec{x},t)=\exp\left[\frac{iq}{\hbar c}\Lambda(\vec{x},t)\right]\cdot\psi(\vec{x},t). \tag{13.2.4}$$

Üblicherweise ist die Phase einer komplexen Wellenfunktion nicht messbar, da immer nur das Betragsquadrat physikalisch sichtbar wird. In Interferenzexperimenten ist dies aber anders. Man kann sich etwa vorstellen, dass ein Vektorpotential $\vec{A}$ vorliegt, das kein Magnetfeld ergibt (z.B. ein radial verlaufendes $\vec{A}\propto\vec{r}$). Dieses ist dann klassisch nicht messbar. Führt man allerdings ein Interferenzexperiment in diesem Potential durch, so kann eine Änderung des Potentials zu einer Änderung der Interferenz führen. Ein Beispiel hierfür ist der **Aharonov-Bohm-Effekt**:

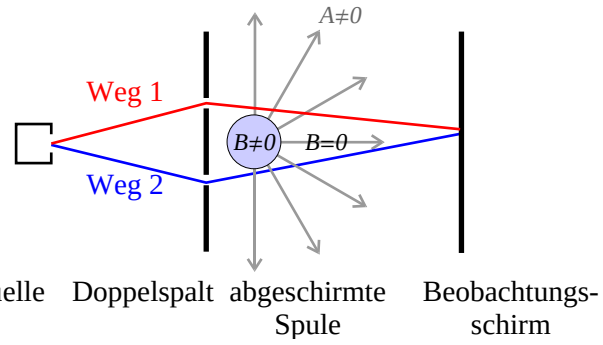


Abb. 13.1: Versuchsaufbau zum Aharonov-Bohm-Effekt. Das $\vec{B}$-Feld ist nur innerhalb der blauen Spule verschieden 0. Außerhalb liegt aber ein (klassisch nicht messbares) radiales Vektorpotential $\vec{A}$ vor.

Je nach Position der Spule und damit Zentrum des radialen Potentials $\vec{A}$ sammeln die zwei Wege 1 und 2 unterschiedliche Phasen auf. Diese hängen vom Potential über die Eichtransformationen ab. Man kann nämlich $\vec{B}=0$ durch zwei Situationen erreichen:

$$\vec{A}=0\quad\text{und}\quad\vec{A}'\propto\vec{r}$$

Diese hängen aber über eine Eichtrafo zusammen:

$$\vec{A}'=\vec{A}+\vec{\nabla}\chi=\vec{\nabla}\chi$$

Die Wellenfunktion sammelt eine Phase auf, die von χ abhängt, das nun aus $\vec{A}'$ berechnet werden kann:

$$\chi(\vec{x},t)=\int_{x_0}^{x_1}\vec{A}'(\vec{x}',t)\,\mathrm{d}\vec{x}'$$

Damit wird also das Vektorpotential $\vec{A}$ direkt messbar. Die Interferenz ändert sich nun z.B. wenn man die Spule verschiebt oder das Magnetfeld in ihr ein- und ausschaltet. In klassischer Betrachtung sollte das Magnetfeld natürlich keinen Einfluss auf das Interferenzexperiment haben.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

13.3 Der Zeeman-Effekt

13.3.1 Der normale Zeeman-Effekt

Bei normalen Zeeman-Effekt bewegt sich ein Atom (hier Wasserstoff) in einem konstanten Magnetfeld, das o.B.d.A. in z-Richtung ausgerichtet ist. Der Hamilton-Operator des Gesamtsystems lautet dann:

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}_{\mathrm{Atom}} + \hat{\mathrm{H}}_{\mathrm{Zeeman}} = \hat{\mathrm{H}}_{\mathrm{Atom}} - \frac{eB_z}{2mc}\hat{\mathrm{L}}_z \tag{13.3.1}$$

Dabei wurde die allgemeine Form (13.1.3) des Hamilton-Operators verwendet. Der $\vec{A}^2$-Term wurde vernachlässigt (siehe Abschnitt 13.1) und das elektrische Feld auf $\Phi = 0$ gesetzt. Man erkennt sofort, dass die Eigenfunktionen $|n, l, m_l\rangle$ zu $\hat{\mathrm{H}}_{\mathrm{Atom}}$ auch Eigenfunktionen zu $\hat{\mathrm{H}}$ sind. Es ändern sich aber die Energieeigenwerte:

$$E'_{nlm_l} = E_{nl} - \frac{eB_z}{2m_e}m_l = \frac{\mu_B}{\hbar}\cdot m_l = E_{nl} - \hbar\omega_L m_l \tag{13.3.2}$$

Dabei ist $\omega_L = \frac{eB_z}{2m_e}$ die Lamorfrequenz des Elektrons und $\mu_B = 9.274015 \cdot 10^{-24}\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{T}}$ das Bohrsche Magneton. Dies führt also dazu, dass die Entartung des Eigenwertes l aufgehoben wird. Die folgende Abb. 13.2 verdeutlicht dies.

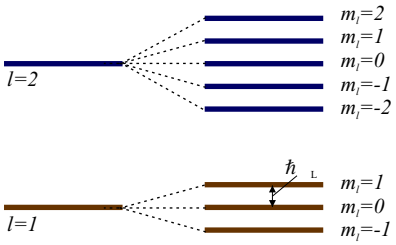


Abb. 13.2: Aufhebung der Entartung beim normalen Zeeman-Effekt

13.3.2 Annomaler Zeeman-Effekt der Feinstruktur

Ein Magnetfeld kann an beliebige magnetische Momente in Atomen koppeln, also nicht nur an das magnetische Moment des Bahndrehimpulses $\hat{\vec{\mathrm{L}}}$, für die relativ große Feldstärken nötig sind, wenn nur sie beobachtet werden soll. Eine Kopplung kann auch an den Drehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ der Feinstrukturzustände erfolgen. Die Aufspaltung ist dann proportional zu $m_J = -J..J$. Hierbei ist zu beachten, dass das Elektron ein gyromagnetisches Moment g_s von etwa 2 besitzt. Damit gilt dann für das magnetische Moment:

$$\vec{\mu}_J = -\frac{e}{2m_e}(\hat{\vec{\mathrm{L}}} + g_s\hat{\vec{\mathrm{S}}})$$

Ohne externes Magnetfeld ist $\vec{J}$ räumlich konstant. Damit muss das magnetische Moment $\vec{\mu}_J$ um die Richtung von $\vec{J}$ präzedieren und man erhält sein zeitliches Mittel über viele Präzessionsperioden als Projektion auf $\vec{J}$:

$$\langle\vec{\mu}_J\rangle_t = \frac{\vec{\mu}_J\cdot\hat{\vec{\mathrm{J}}}}{J} = -\frac{2}{2m_eJ}\cdot\left(\hat{\vec{\mathrm{L}}}\cdot\hat{\vec{\mathrm{J}}} + g_s\cdot\hat{\vec{\mathrm{S}}}\cdot\hat{\vec{\mathrm{J}}}\right)$$

Die Beiden Skalarprodukte lassen sich aus $\vec{J}^2 = (\vec{L}+\vec{S})^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L}\cdot\vec{S}$ berechnen:

$$\hat{\vec{\mathrm{L}}}\cdot\hat{\vec{\mathrm{J}}} = \frac{1}{2}\left(\hat{\vec{\mathrm{J}}}^2 + \hat{\vec{\mathrm{L}}}^2 - \hat{\vec{\mathrm{S}}}^2\right) = \frac{1}{2}\left[J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)\right]$$

$$\hat{\vec{\mathrm{S}}}\cdot\hat{\vec{\mathrm{J}}} = \frac{1}{2}\left[J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)\right]$$

Im letzten Ausdruck wurden die Mittelwerte der Operatoren eingesetzt. Setzt man dies in den Ausdruck für $\langle\vec{\mu}_J\rangle_t$ ein, so erhält man:

$$\langle\vec{\mu}_J\rangle_t = -m_J\cdot g_j\dot{\mu}_B, \quad \text{mit} \quad g_j = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{13.3.3}$$

Der Ausdruck g_j heißt **Landé-Faktor**; er zeichnet den annomalen Zeeman-Effekt aus. Nun erhält man leicht die Auspaltung der Energieniveaus zu:

$$\Delta E_{m_J,m_{J-1}} = -\langle\vec{\mu}_J\rangle_t\cdot\vec{B} = g_j\cdot\mu_B\cdot B = \tag{13.3.4}$$

Dies nennt man **annomalen Zeeman-Effekt**.

13.3.3 Zeeman-Effekt der Hyperfeinstruktur

Es finden sich einige Quellen zum Thema[1] [Gehm 2003, Günter 2004]. Man interessiert sich für die Zeeman-Aufspaltung eines Hyperfeinstruktur-Zustandes. Dieser wird durch einen Satz von Quantenzahlen definiert (siehe Abb. 13.3).

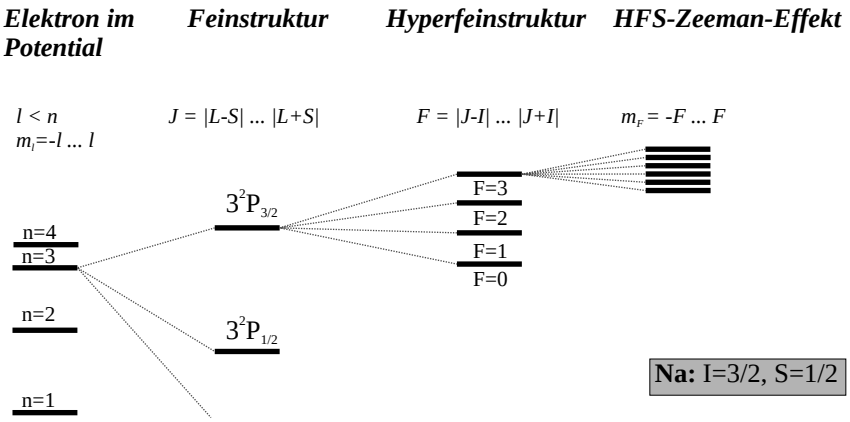


Abb. 13.3: HFS-Zeeman-Aufspaltung

Für die Aufspaltung der Hyperfeinstruktur gilt:

$$\Delta E_{\text{HFS}} = \frac{A_{\text{HFS}}}{2}\left[F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)\right] \tag{13.3.5}$$

Dabei ist $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ und der hintere Term entspricht $\vec{J} \cdot \vec{I}$, also der Kopplung des Hüllendrehmoments an das Kernmoment. Die Konstante A_{HFS} ist tabelliert und kann auch numerisch über das Magnetfeld am Ort des Kernes berechnet werden. Die verschiedenen Hyperfein-Zustände können in unterschiedlichen Basen betrachtet werden:

$$\{|L,S,J,m_J,I,m_I\rangle\} = \{|J,m_J,I,m_I\rangle\} \tag{13.3.6}$$
$$\{|L,S,J,I,F,m_F\rangle\} = \{|F,m_F\rangle\} \tag{13.3.7}$$

Beim Zeeman-Effekt fügt man zum „normalen“ Hamiltonian des Atoms (und dem HFS-Hamiltonian) einen Störterm $\hat{\text{H}}_Z$ hinzu (o.B.d.A.: $\vec{B} = B \cdot \vec{e}_z$):

$$\hat{\text{H}} = \hat{\text{H}}_{\text{Atom}} + \hat{\text{H}}_{\text{HFS}} + \hat{\text{H}}_Z = \hat{\text{H}}_{\text{Atom}} + \hat{\text{H}}_{\text{HFS}} + \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \left(g_s \hat{\text{S}}_z + \hat{\text{L}}_z\right) \cdot B_z + \frac{\mu_K}{\hbar} g_I \hat{\text{I}}_z \cdot B_z \tag{13.3.8}$$

Im folgenden sollen nun die Eigenwerte dieses Operators bestimmt werden. Dazu sucht man eine (Matrix)-Darstellung in der $\{|F,m_F\rangle\}$-Basis und diagonalisiert diese Matrix (numerisch). Zuerst lässt man den Operator $\hat{\text{H}}_{\text{Atom}}$ außer Acht, weil hier nur die Aufspaltung der Zustände interessiert. Der Operator $\hat{\text{H}}_{\text{HFS}}$ ist in der $\{|F,m_F\rangle\}$-Basis diagonal und es gilt:

$$(\hat{\text{H}}_{\text{HFS}})_{|F,m_F\rangle} = \begin{pmatrix} \langle 3,-3|\hat{\text{H}}_{\text{HFS}}|3,-3\rangle & & & & 0 \\ & \ddots & & & \\ & & \langle 3,3|\hat{\text{H}}_{\text{HFS}}|3,3\rangle & & \\ & & & \langle 2,-2|\hat{\text{H}}_{\text{HFS}}|2,-2\rangle & \\ & & & & \ddots \\ 0 & & & & \langle 0,0|\hat{\text{H}}_{\text{HFS}}|0,0\rangle \end{pmatrix},$$

$$\text{mit} \quad \langle F,m_F|\hat{\text{H}}_{\text{HFS}}|F,m_F\rangle \underset{(13.3.5)}{=} \frac{A_{\text{HFS}}}{2}\left[F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)\right] \tag{13.3.9}$$

In der Basis $\{|J,m_J,I,m_I\rangle\}$ lässt sich der Operator $\hat{\text{H}}_Z$ auf Diagonalform bringen:

$$\Delta E_Z(B,m_J,m_I) = \langle J,m_J,I,m_I|\hat{\text{H}}_Z|J,m_J,I,m_I\rangle \underset{(13.3.8)}{=} m_J \cdot g_J \cdot \mu_B \cdot B + m_I \cdot g_I \cdot \mu_K \cdot B \tag{13.3.10}$$

[1] gute Quelle im Netz (incl. Mathematica-Code): http://www.physics.umd.edu/courses/Phys721/Fall2005/lecture18.pdf

Dabei ist g_j der Hüllen-Landé-Faktor

$$g_J = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) + l(l+1)}{2j(j+1)}, \tag{13.3.11}$$

g_I der Kern-Landé-Faktor, der z.B. für Natrium zu $g_I = -0.0008046108(8)$ bestimmt wurde und $\mu_K = 5.05078343(43) \cdot 10^{-27}\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{T}}$ das Kern-Magneton. Werte für g_J können mit (13.3.11) berechnet werden. Nun muss man den Zeeman-Operator ebenfalls in die $\{|F, m_F\rangle\}$-Basis überführen. Somit hat man dann zwei Matritzen in der selben Basis, die addiert und danach diagonalisiert werden können. Zur Umrechnung der Basen nutzt man im Endeffekt die Clebsch-Gordon-Koeffizienten. Das sieht man so ein:

$$\begin{aligned}
\langle F', m'_F|\hat{\mathrm{H}}_Z|F, m_F\rangle &= \langle F', m'_F| \sum_{m_J=-J}^{J} \sum_{m_I=-I}^{I} \hat{\mathrm{H}}_Z|J, m_J, I, m_I\rangle \underbrace{\langle J, m_J, I, m_I|F, m_F\rangle}_{\text{CG-Koeffizient}} = \\
&= \sum_{m'_J}\sum_{m'_I}\langle F', m'_F|J', m'_J, I', m'_I\rangle \cdot \sum_{m_J}\sum_{m_I}\langle J', m'_J, I', m'_I|\hat{\mathrm{H}}_Z|J, m_J, I, m_I\rangle \cdot \langle J, m_J, I, m_I|F, m_F\rangle = \\
&= \sum_{m_J}\sum_{m_I}\langle F', m'_F|J, m_J, I, m_I\rangle \cdot \langle J, m_J, I, m_I|\hat{\mathrm{H}}_Z|J, m_J, I, m_I\rangle \cdot \langle J, m_J, I, m_I|F, m_F\rangle = \\
&\underset{(13.3.10)}{=} \sum_{m_J}\sum_{m_I}\langle F', m'_F|J, m_J, I, m_I\rangle \cdot \Delta E_Z(B, m_J, m_I) \cdot \langle J, m_J, I, m_I|F, m_F\rangle
\end{aligned} \tag{13.3.12}$$

Zwei Summationen fielen dabei weg, weil der Ausdruck $\Delta E_Z(B, m_J, m_I) = \langle J, m_J, I, m_I|\hat{\mathrm{H}}_Z|J, m_J, I, m_I\rangle$ aus (13.3.10) diagonal in der $\{|J, m_J, I, m_I\rangle\}$-Basis ist. Somit kann man nun auch die Matrix des Zeeman-Operators $\hat{\mathrm{H}}_Z$ in der $\{|F, m_F\rangle\}$-Basis hinschreiben.

Die so erhaltene Matrix-Darstellung kann man nun z.B. mit Mathematica diagonalisieren, also die Eigenwerte bestimmen. In Abb. 13.4-Abb. 13.7 sind einige Ergebnisse für Natrium und Lithium gezeigt. Man beobachtet, dass die Niveaus sich für große Magnetfelder den Niveaus des Feinstruktur-Zeeman-Effektes annähern (Abknicken der Energieniveaus). Man nennt dies den Übergang vom Zeeman- ins Pachen-Back-Regime.

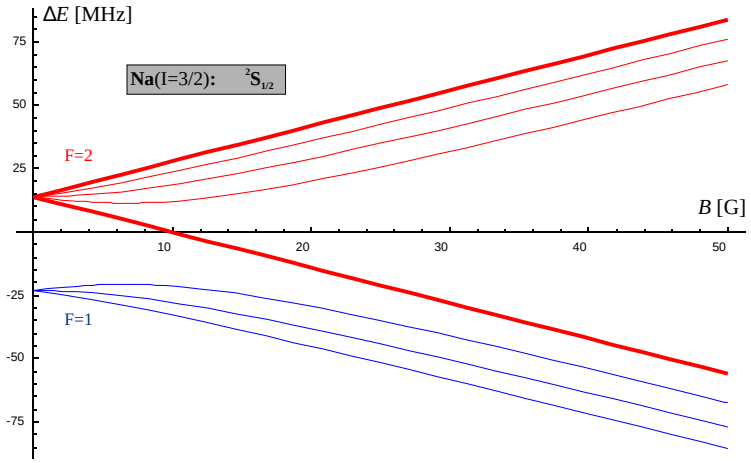


Abb. 13.4: Zeeman-Aufspaltung des $3^2\mathrm{S}_{1/2}$-Zustandes von Natrium, berechnet mit Mathematica nach den obigen Formeln. Die für das Kühlen wichtigen Niveaus ($F = 2, m_F = \pm 2$) sind fett eingezeichnet.

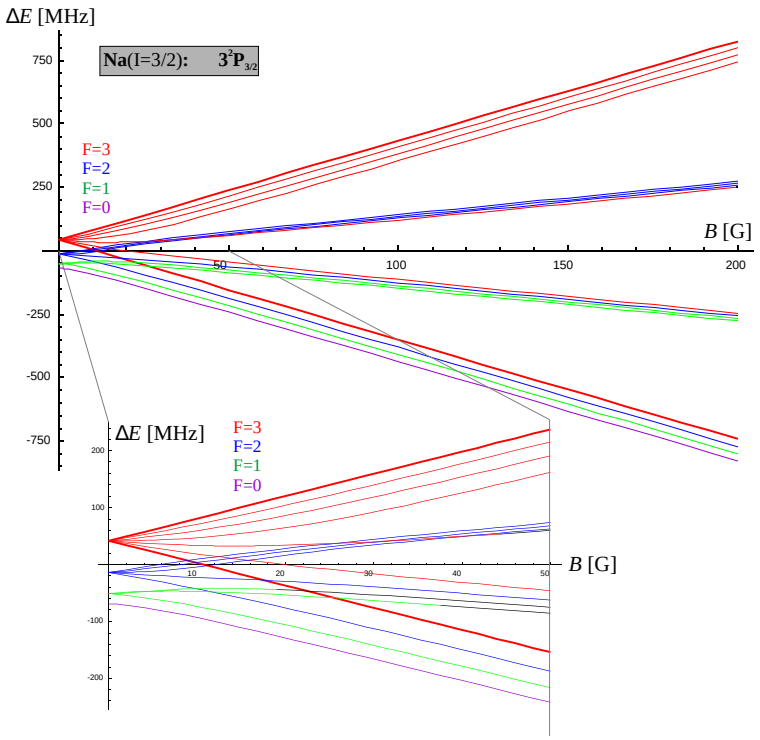


Abb. 13.5: Zeeman-Aufspaltung des $3^2\mathrm{P}_{3/2}$-Zustandes von Natrium, berechnet mit Mathematica nach den obigen Formeln. Die für das Kühlen wichtigen Niveaus ($F = 3, m_F = \pm 3$) sind fett eingezeichnet.

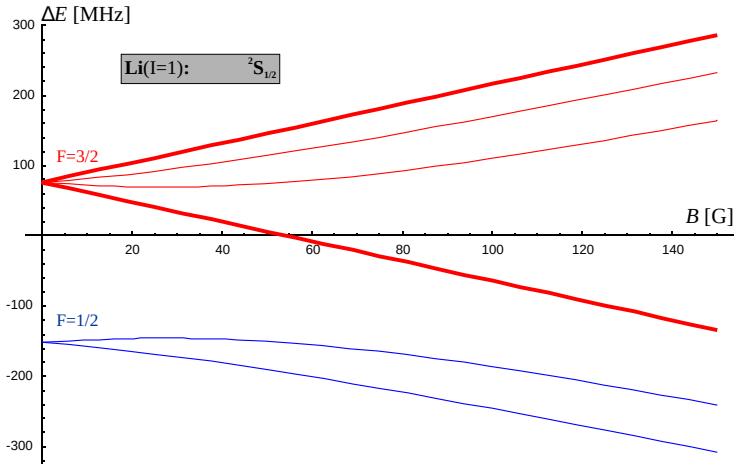


Abb. 13.6: Zeeman-Aufspaltung des $2^2\mathrm{S}_{1/2}$-Zustandes von Lithium, berechnet mit Mathematica nach den obigen Formeln. Die für das Kühlen wichtigen Niveaus ($F = 5/2, m_F = \pm 5/2$) sind fett eingezeichnet.

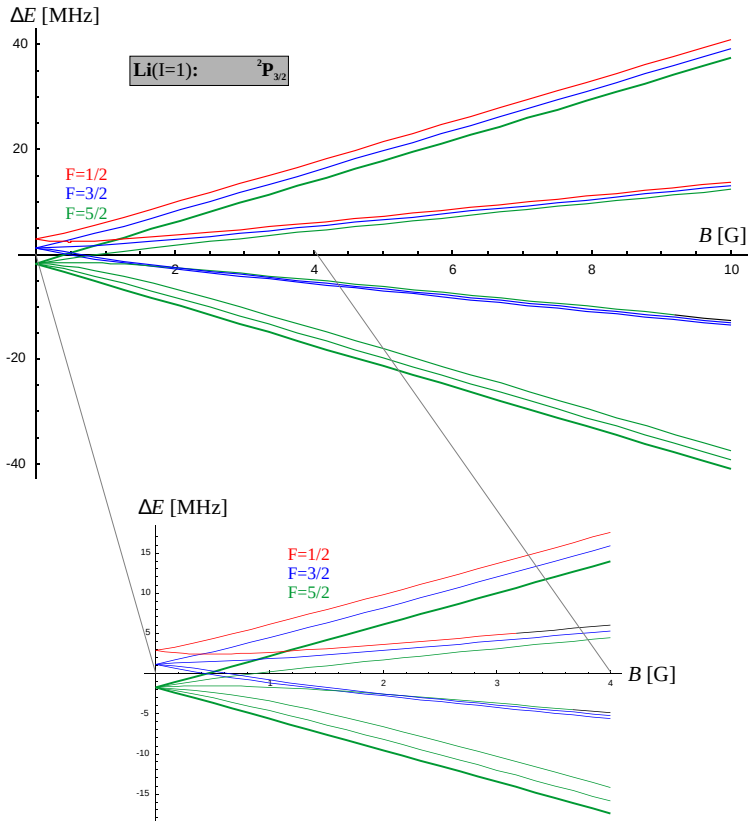


Abb. 13.7: Zeeman-Aufspaltung des $2^2\mathrm{P}_{3/2}$-Zustandes von Lithium, berechnet mit Mathematica nach den obigen Formeln. Die für das Kühlen wichtigen Niveaus ($F = 3/2, m_F = \pm 3/2$) sind fett eingezeichnet.

13.4 Landau-Niveaus

13.4.1 Quantisierung der Bewegung im konstanten Magnetfeld

Man betrachte eine einfache Situation: Ein Teilchen der Masse μ und der Ladung q befindet sich in einem homogenen Magnetfeld $\vec{B}(\vec{r}) = (0, 0, B)$, das nur eine Komponente in z-Richtung aufweist.

Ein beliebiges Magnetfeld $\vec{B}(\vec{r})$ kann mithilfe des Vektorpotentials $\vec{A}(\vec{r})$ ausgedrückt werden. Für dieses Vektorpotential gilt:

$$\vec{B}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}) = \begin{vmatrix} \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ \partial/\partial x & \partial/\partial y & \partial/\partial z \\ A_x & A_y & A_z \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} \partial A_z/\partial y - \partial A_y/\partial z \\ \partial A_x/\partial z - \partial A_z/\partial x \\ \partial A_y/\partial x - \partial A_x/\partial y \end{pmatrix} \tag{13.4.1}$$

Damit ist das Magnetfeld bis auf eine additive Funktion $\mathrm{grad}\,\phi(\vec{r})$ festgelegt. DIe Funktion $\phi(\vec{r})$ wird durch die sog. Eichung festgelegt. Für ein homogenes Magnetfeld kann man z.B. das folgende Potential verwenden:

$$\vec{A}(\vec{r}) = -\frac{\vec{r} \times \vec{B}}{2}, \qquad \vec{B} = \text{const.} \tag{13.4.2}$$

Man kann das Koordinatensystem immer so wählen, dass ein solches homogenes Feld parallel zur z-Achse ist. Darum kann man wie oben $\vec{B}(\vec{r}) = (0, 0, B)$ schreiben und erhält:

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{B}{2}\begin{pmatrix} -y \\ x \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \text{oder} \qquad \vec{A}(\vec{r}) = B\begin{pmatrix} 0 \\ x \\ 0 \end{pmatrix} \tag{13.4.3}$$

Die Zweite Möglichkeit in (13.4.3) ist einfacher und wird deswegen im Folgenden verwendet. Die Hamilton-Funktion des Systems ergibt sich dann als:

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{2\mu}\left[\vec{p} - q \cdot \vec{A}(\vec{r})\right]^2 = \frac{1}{2\mu}\left[p_x^2 + (p_y - qBx)^2 + p_z^2\right] = \frac{1}{2}\mu\vec{V}^2 \tag{13.4.4}$$

Hierbei wurde die Funktion

$$\vec{V} = \frac{1}{\mu}\left[\vec{p} - q\vec{A}(\vec{r})\right] = \frac{1}{\mu}\begin{pmatrix} p_x \\ p_y - q \cdot B \cdot x \\ p_z \end{pmatrix} \tag{13.4.5}$$

definiert. Ersetzt man in (13.4.4) und (13.4.5) die Orts- und Impulsvariablen durch die entsrpechenden quantenmechanischen Operatoren, so erhält man den Hamilton-Operator des Problems. Aus der klassichen Behandlung weiß man, dass sie Lösung des Problems eine Spiralbewegung in z-Richtung ist. Darum ist es sinnvoll (was sich in den späteren Rechnungen auch zeigen wird), die folgende Aufteilung des Hamilton-Operators vorzunehmen:

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}_\perp + \hat{\mathrm{H}}_\parallel, \quad \text{mit:} \quad \hat{\mathrm{H}}_\perp = \frac{\mu}{2}\left(\hat{\mathrm{V}}_x^2 + \hat{\mathrm{V}}_y^2\right), \quad \hat{\mathrm{H}}_\parallel = \frac{\mu}{2}\hat{\mathrm{V}}_z^2 \tag{13.4.6}$$

Man erhält für den „Geschwindigkeitsoperator“ $\hat{\vec{V}}$ folgende Vertauschungsrelation:

$$[\hat{\mathrm{V}}_x, \hat{\mathrm{V}}_y] = \frac{1}{\mu^2}\left([\hat{\mathrm{P}}_x, \hat{\mathrm{P}}_y] - qB \cdot [\hat{\mathrm{P}}_x, \hat{\mathrm{X}}]\right) = i\hbar\frac{qB}{\mu^2} = -i \cdot \frac{\hbar\omega_c}{\mu}. \tag{13.4.7}$$

Dabei wurde die Zyklotronfrequenz $\omega_c = -\frac{q \cdot B}{\mu}$ eingesetzt. Desweiteren sieht man in (13.4.5) leicht, dass

$$[\hat{\mathrm{V}}_x, \hat{\mathrm{V}}_z] = [\hat{\mathrm{V}}_y, \hat{\mathrm{V}}_z] = 0 \tag{13.4.8}$$

Damit vertauschen auch $\hat{\mathrm{H}}_\perp$ und $\hat{\mathrm{H}}_\parallel$ miteinander und es gibt eine Basis von gemeinsamen Eigenvektoren zu $\hat{\mathrm{H}}_\perp$ und $\hat{\mathrm{H}}_\parallel$.

Es gilt folgende Vertauschungsrelation:

$$\mu \cdot [\hat{\mathrm{Z}}, \hat{\mathrm{V}}_z] = [\mu \cdot \hat{\mathrm{Z}}, \hat{\mathrm{P}}_z] = i\hbar. \tag{13.4.9}$$

Damit ist ein Satz aus 2.5 anwendbar und wir können schließen, dass alle Zahlen $v_z \in \mathbb{R}$ Eigenwerte von $\hat{\mathrm{V}}_z$ sind. Nach (13.4.6) sind weiterhin alle Eigenvektoren von $\hat{\mathrm{V}}_z$ ebenfalls Eigenvektoren zu $\hat{\mathrm{H}}_\parallel$. Die Eigenwerte $E_\parallel$ von $\hat{\mathrm{H}}_\parallel$ können damit in folgender Form geschrieben werden:

$$E_\parallel = \frac{\mu}{2}v_z^2 \tag{13.4.10}$$

Damit beschreibt also $\hat{\mathrm{H}}_\parallel$, in Analogie zur klassischen Mechanik die freie Propagation eines Teilchens in z-Richtung.

Um die Energieeigenwerte von $E_\perp$ (und damit die sog. Landau-Niveaus) zu erhalten, führt man folgende Operatoren mit ihrer Vertauschungsrelation ein:

$$\hat{\mathrm{Q}} = \sqrt{\frac{\mu}{\hbar\omega_c}} \cdot \hat{\mathrm{V}}_y, \qquad \hat{\mathrm{S}} = \sqrt{\frac{\mu}{\hbar\omega_c}} \cdot \hat{\mathrm{V}}_x, \qquad [\hat{Q}, \hat{S}] = \frac{\mu}{\hbar\omega_c} \cdot [\hat{\mathrm{V}}_x, \hat{\mathrm{V}}_x] = i \tag{13.4.11}$$

Damit hat dann $\hat{\mathrm{H}}_\perp$ die Form eines quantenharmonischen Oszillators, der mit Frequenz ω_c schwingt.

$$\hat{\mathrm{H}}_\perp = \frac{\hbar\omega_c}{2}\left(\hat{\mathrm{Q}}^2 + \hat{\mathrm{S}}^2\right) \tag{13.4.12}$$

Damit erhält man aber sofort die selbe Quantelungsbedingung, wie für den harmonischen Oszillator. Damit erhält man die Energieeigenwerte des Systems, also die erlaubten Energiewerte zu:

$$E(n, v_z) = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{\mu \cdot v_z^2}{2}, \qquad n \in \mathbb{N}, v_z \in \mathbb{R} \tag{13.4.13}$$

Diese Niveaus bezeichnet man als *Landau-Niveaus*. Aufgrund des kontinuierlichen, freien Parameters v_z sind die Niveaus unendlich fach entartet. In Abb. 13.8 sieht man die erlaubten Energien des Teilchens im transversalen Impulsraum (nur p_x- und p_y-Komponente). Betrachtet man den vollen 3-dimensionalen Impulsraum, so bewegt sich das Teilchen auf den sog. Landau-Zylindern. Dabei gilt $p_r = \sqrt{p_x^2 + p_y^2} \propto \sqrt{n + \frac{1}{2}}$. Im Ortsraum bewegt sich das Teilchen auf einer Spiralbahn um das Magnetfeld.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

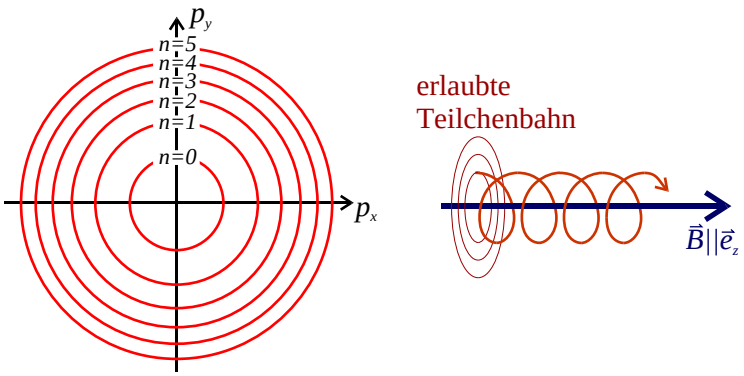


Abb. 13.8: Landau-Niveaus: Erlaubte Zustände von Teilchen im transversalen Impulsraum und die Bahn eines Teilchens im Ortsraum (Spiralbahn um das Magnetfeld)

Je nach angelegtem Magnetfeld erhält man für festes v_z verschiedene Aufspaltungen. Es gilt nach (13.4.13):

$$\Delta E = \hbar\omega_c = \frac{q \cdot B \cdot \hbar}{\mu} \tag{13.4.14}$$

13.4.2 De Haas-van Alphén-Effekt

In der Festkörperphysik kann man die Landau-Aufspaltung im Magnetfeld beobachten, wenn man Metalle bei sehr tiefen Temperaturen in starken Magnetfeldern untersucht. Dabei werden die Elektronenbahnen der Leitungselektronen im Magnetfeld nach Gleichung (13.4.13) quantisiert. Verändert man nun das Magnetfeld, so ergeben sich Oszillationen aufgrund der unterschiedlichen Besetzung der Landau-Niveaus. Wir betrachten nur die x-y-Ebene: Ein einzelner Elektronenzustand nimmt im $\vec{k}$-Raum bekannterweise das Volumen $(2\pi/L)^2$ ein. Die Fläche eines Zustandes obiger Energie ergibt sich aus $\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = E_n$ zu (v_z-Anteil vernachlässigt):

$$S_n = \pi k^2 = \frac{2\pi \cdot \omega_c \cdot \mu}{\hbar} \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{2\pi \cdot e \cdot B}{\hbar} \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right). \tag{13.4.15}$$

Daraus erhält man die Anzahl freier Elektronenbahnen in einem Niveau:

$$D = \frac{2\pi \cdot e \cdot B}{\hbar \cdot (2\pi/L)^2} \propto B. \tag{13.4.16}$$

Dabei gehen nur die Niveaus, die zwischen zwei Bahnen (Flächen-Differenz $\Delta S = \frac{2\pi \cdot e \cdot B}{\hbar}$) liegen in das nächsthöhere Niveau ein. Das bedeutet, dass alle Landau-Niveaus mit der gleichen maximalen Anzahl von Elektronen besetzt werden können (unabhängig von n!!!). Bei sehr tiefen Temperaturen liegt ein nahezu ideales Fermigas vor. Die Elektronen des Gases besetzen alle Zustände bis zur Fermi-Energie E_F. Ändert man das Magnetfeld, so überstreichen die quantisierten Niveaus die Fermi-Energie-Grenze und es finden Oszillationen der Besetzungszahl der Niveaus statt. Da aber die Gesamtenergie mit der Energie auch von der Besetzungszahl der Landau-Niveaus abhängt und die Magnetisierung durch $\mu = -\partial U/\partial B$ gegeben ist, oszilliert diese mit dem sich verändernden Magnetfeld. Diese Oszillation der Magnetisierung wird De Haas-van Alphén-Effekt genannt. Es ist noch zu beachten, dass die Landau-Niveaus im 3-dimensionalen natürlich mit unendlich vielen Elektronen besetzt werden können, da die Impulskomponente k_z nicht quantisiert ist.

Indiziert man die Magnetfeldstärken B_q, bei denen die Fermi-Energie gerade gleich der Energie des q-ten Niveaus ist, so erhält man:

$$B_q = \underbrace{\frac{E_F \cdot m}{\hbar e}}_{=:B_0} \cdot \frac{1}{q} = \frac{1}{q} \cdot B_0 \tag{13.4.17}$$

Man erhält also eine Zunahme des Abstandes zwischen zwei Resonanzen, bei steigendem angelegten Magnetfeld, da die B_q mit steigendem q immer dichter liegen und kleiner werden. Die Oszillationen hören auf, sobald das angelegte Magnetfeld $B > B_1$ ist.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

14 Atom-Licht-Wechselwirkung

14.1 Wechselwirkungs-Hamiltonian

Zunächst soll die Herleitung einer Wechselwirkung zwischen einem QM-System (beschrieben durch den Hamiltonian $\hat{\mathrm{H}}_0$) und einer elektromagnetischen Welle behandelt werden. Die Behandlung geht dabei zunächst von den allgemeinen Hamiltonians in Abschnitt 13.1 aus. Später wird dann noch ein intuitiver Zugang präsentiert. Beide erweisen sich aber als Äquivalent.

Hier soll die Wechselwirkung eines Atomelektrons mit einem oszillierenden Strahlungsfeld betrachtet werden. Eine elektromagnetische Welle kann man (mit der richtigen Eichung) immer so darstellen, dass ihr skalares Potential verschwindet. Es gilt dann:

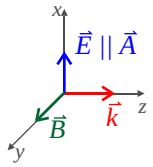


Abb. 14.1: Koordinaten der EM-Welle

$$\phi(\vec{r},t) = 0 \tag{14.1.1}$$

$$\vec{A}(\vec{r},t) = A_0\vec{e}_x\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(kz-\omega t)} + A_0^*\vec{e}_x\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(kz-\omega t)} = 2\mathrm{Re}\,\{A_0\}\vec{e}_x\cos(kz-\omega t) \tag{14.1.2}$$

Daraus kann man leicht das $\vec{E}$- und $\vec{B}$-Feld der EM-Welle berechnen:

$$\vec{E}(\vec{r},t) = -\frac{\partial}{\partial t}\vec{A}(\vec{r},t) = -2\mathrm{i}\omega\mathrm{Re}\,\{A_0\}\vec{e}_x\sin(kz-\omega t) = E_0\vec{e}_x\cdot\cos(kz-\omega t)$$

$$\vec{B}(\vec{r},t) = \vec{\nabla}\times\vec{A}(\vec{r},t) = B_0\vec{e}_y\cdot\cos(kz-\omega t)$$

Es handelt sich also um eine, sich in z-Richtung ausbreitende, linear polarisierte EM-Welle. Hier wurden die folgenden Konstanten eingeführt:

$$E_0 = 2\mathrm{i}\omega\mathrm{Re}\,\{A_0\} \quad \text{und} \quad B_0 = 2\mathrm{i}k\mathrm{Re}\,\{A_0\} \tag{14.1.3}$$

Der Hamilton-Operator des Atomelektrons in dieser Welle lautet nach (13.1.2):

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{1}{2m}\left[\hat{\vec{\mathrm{P}}} - q\hat{\vec{\mathrm{A}}}(\hat{\vec{\mathrm{R}}},t)\right]^2 + \underbrace{V(\hat{\mathrm{R}})}_{\text{Atom-Potential}} \underbrace{-\frac{q}{m}\hat{\vec{\mathrm{S}}}\cdot\hat{\vec{\mathrm{B}}}(\hat{\vec{\mathrm{R}}},t)}_{e^-\text{-Spin WW}} =$$

$$= \underbrace{\frac{\hat{\vec{\mathrm{P}}}^2}{2m} + V(\hat{\mathrm{R}})}_{=\hat{\mathrm{H}}_0\ \text{Atomoperator}} \underbrace{-\frac{q}{m}\hat{\vec{\mathrm{P}}}\cdot\hat{\vec{\mathrm{A}}} - \frac{q}{m}\hat{\vec{\mathrm{S}}}\cdot\hat{\vec{\mathrm{B}}} + \frac{q^2}{2m}\hat{\vec{\mathrm{A}}}^2}_{=\hat{\mathrm{W}}(t)\ \text{Störoperator}} \tag{14.1.4}$$

Die (zeitabhängige) Störung des Atom-Hamiltonian besteht in diesem Modell aus drei Termen:

- Der letzte Term $\propto \hat{\vec{\mathrm{A}}}^2$ kann üblicherweise vernachlässigt werden, weil die EM-Felder klein sind.
- Der Wechselwirkungsterm des Elektronen-Spins mit dem $\vec{B}$-Feld der EM-Welle kann ebenfalls vernachlässigt werden.
- Es bleibt der Term $\frac{q}{m}\hat{\vec{\mathrm{P}}}\cdot\hat{\vec{\mathrm{A}}}$, mit $\vec{A} = 2\mathrm{Re}\,\{A_0\}\vec{e}_x\cos(kz-\omega t)$ Da hier $\lambda = \frac{2\pi}{k} \gg a_0$ (a_0 ist der Bohr-Radius) gelten soll, variiert das EM-Feld nur zeitlich am Ort des Atoms und kann auf der Größenskala eines Atoms als räumlich konstant angesehen werden (**elektrische Dipolnäherung**!!!). Es bleibt also:

$$\boxed{\hat{\mathrm{W}}_{\mathrm{DE}}(t) = \frac{qE_0}{m\omega}\sin(\omega t)\hat{\mathrm{P}}_x} \tag{14.1.5}$$

  Dabei wurde der Operator $\hat{\vec{\mathrm{P}}} = -\mathrm{i}\hbar\vec{\nabla}$ bereits auf $\vec{A}(\vec{r},t)$ angewendet.

Mit Hilfe von (14.1.3) kann man die Größenordnungen der Terme abschätze und damit obige Aussagen begründen: Zunächst gilt

$$\frac{E_0}{B_0} = \frac{\omega}{k} = c \quad \Rightarrow \quad E_0 = c\cdot B_0 \gg B_0$$

Dann kann man die beiden Terme $\hat{\mathrm{W}}_I = \frac{q}{m}\hat{\vec{\mathrm{P}}} \cdot \hat{\vec{\mathrm{A}}}$ und $\hat{\mathrm{W}}_{II} = \frac{q}{m}\hat{\vec{\mathrm{S}}} \cdot \hat{\vec{\mathrm{B}}}$ vergleichen. Dazu beachtet man, dass $\hat{\vec{\mathrm{S}}}$ von der Größenordnung $\hbar$ ist. Es gilt dann mit $B_0 \approx kA_0$:

$$\frac{\hat{\mathrm{W}}_{II}}{\hat{\mathrm{W}}_I} \approx \frac{\frac{q}{m}\hbar k A_0}{\frac{q}{m} p A_0} = \frac{\hbar k}{p}$$

Der Impuls p des Elektron wird durch die Unschärferelation $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2$ beschränkt, wenn man davon ausgeht, dass sich das Teilchen in einem Gebiet der Größenordnung $2a_0$ des Bohr'schen Radius aufhällt. Es gilt dann, dass $\frac{\hbar}{p} \approx a_0$ gelten muss. Nutzt man noch $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, so erhält man weiter:

$$\frac{\hat{\mathrm{W}}_{II}}{\hat{\mathrm{W}}_I} \approx \frac{a_0}{\lambda} \ll 1$$

Die letzte Abschätzung gilt, weil man Übergänge mit optischen und größeren Wellenlängen (bis hinunter zu einigen zehn Nanometer) betrachtet, wohingegen $a_0 \approx 0,5\,\mathrm{nm}$ gilt.

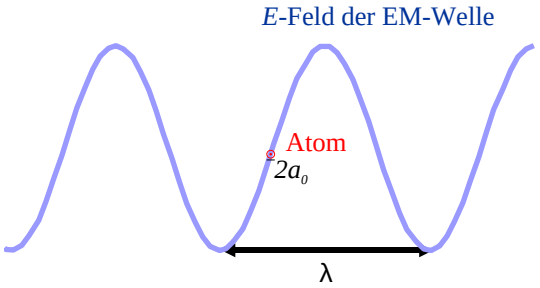


Abb. 14.2: zur Erläuterung der Dipolnäherung

Matrixelemente des Dipol-Wechselwirkungs-Operator: Den so erhaltenen Dipol-Wechselwirkungsoperator kann man mit den Methoden der zeitabhängigen Störungsrechnung behandeln (siege Abschnitt 5.2 und dort besonders Unterabschnitt 5.2.4 über Fermi's Goldene Regel). Im folgenden Abschnitt werden die Übergangswahrscheinlichkeiten bei einem durch EM-Wellen angeregten atomaren Übergang berechnet. Dazu benötigt man auch die Matrixelemente des Operators $\hat{\mathrm{W}}_{\mathrm{DE}}$. Diese kann so erfolgen:

$$\langle f|\hat{\mathrm{W}}_{\mathrm{ED}}|i\rangle = \frac{qE_0}{m\omega}\sin(\omega t) \cdot \langle f|\hat{\mathrm{P}}_x|i\rangle$$

Es bleibt also die Matrixelemente des Impulsoperators $\hat{\mathrm{P}}_x$ zu berechnen (parallel zur Schwingungrichtung des $\vec{E}$-Feldes). Dazu kann man folgende Vertauschungsrelation benutzen, die sich aus Gleichung (3.2.8) für die zwei konjugierten Operatoren $\hat{\mathrm{X}}, \hat{\mathrm{P}}_x$ zusammen mit dem Operator $\hat{\mathrm{H}}_0 \equiv \hat{\mathrm{H}}_0(\hat{\mathrm{P}}_x)$ ergibt:

$$[\hat{\mathrm{X}}, \hat{\mathrm{H}}_0(\hat{\mathrm{P}}_x)] = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial \hat{\mathrm{H}}_0}{\partial \hat{\mathrm{P}}_x} = \mathrm{i}\hbar\frac{\hat{\mathrm{P}}_x}{m} \tag{14.1.6}$$

Sie liefert eine neue Darstellung des Impulsoperators, mit der man erhält:

$$\begin{aligned}\langle f|\hat{\mathrm{P}}_x|i\rangle = \frac{m}{\mathrm{i}\hbar}\langle f|[\hat{\mathrm{X}}, \hat{\mathrm{H}}_0]|i\rangle = \frac{m}{\mathrm{i}\hbar}\langle f|\hat{\mathrm{X}}\hat{\mathrm{H}}_0 - \hat{\mathrm{H}}_0\hat{\mathrm{X}}|i\rangle = \\ = \frac{m}{\mathrm{i}\hbar} \cdot \left[\langle f|\hat{\mathrm{X}}\hat{\mathrm{H}}_0|i\rangle - \langle f|\hat{\mathrm{H}}_0\hat{\mathrm{X}}|i\rangle\right] \underset{\hat{\mathrm{H}}_0|i\rangle = E_i|i\rangle}{=} \frac{m}{\mathrm{i}\hbar} \cdot (E_f - E_i) \cdot \langle f|\hat{\mathrm{X}}|i\rangle\end{aligned} \tag{14.1.7}$$

Die Berechnung der Matrixelemente von $W_{\mathrm{DE}}(t)$ lässt sich also auf die Berechnung der Matrixelemente von $\hat{\mathrm{X}}$ zurückführen.

Phänomenologischer Dipol-Operator: Man kann (durch Umeichung der EM-Welle, siehe z.B. [Cohen-Tannoudji u.a. 1999b]) noch eine andere, äquivalente Darstellung des Operators $\hat{\mathrm{W}}_{\mathrm{DE}}(t)$ finden:

$$\boxed{\hat{\mathrm{W}}_{\mathrm{DE}}(t) = -\hat{\vec{\mathrm{D}}} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = -qE_0\hat{\mathrm{X}}\cos(\omega t)} \tag{14.1.8}$$

Dabei ist $\hat{\vec{\mathrm{D}}} = q \cdot \hat{\vec{\mathrm{R}}}$ das elektrische Dipolmoment des Atomelektrons (als Operator!). Im letzten Schritt wurde wieder die Dipolnäherung angewendet. In dieser Form ist die Wechselwirkungsenergie des elektrischen Feldes $\vec{E}(t)$ der EM-Welle mit dem Dipolmoment $\hat{\vec{\mathrm{D}}}$ des Atomelektrons direkt sichtbar. Auch ergibt sich die Berechnung der Matrixelemente über $\langle f|X|i\rangle$ ganz natürlich aus obiger Form.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Beliebig polarisierte Schwingung: Bisher war die EM-Welle immer in x-Richtung polarisiert. Man kann aber auch von dem allgemeineren Ansatz $\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_0 \cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}\cdot(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$ ausgehen. Damit erhält man dann:

$$\hat{\mathrm{W}}_{\mathrm{DE}}(t) = -\hat{\vec{\mathrm{D}}} \cdot \vec{E}(\vec{r},t) = -q\vec{E}_0 \cdot \hat{\vec{\mathrm{R}}} \cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}\cdot(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \tag{14.1.9}$$

Nutzt man wieder die Dipolnäherung $\lambda \gg a_0$ und damit $\vec{k}\cdot\vec{r} \ll 1$ aus, so erhält man weiter:

$$\hat{\mathrm{W}}_{\mathrm{DE}}(t) = -q\vec{E}_0 \cdot \hat{\vec{\mathrm{R}}} \cdot \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \tag{14.1.10}$$

Dies entspricht der allgemeinen Form eines periodischen Störoperators, wie er in 5.2.4 behandelt wurde. Man erhält deswegen Übergangswahrscheinlichkeiten, die proportional zu $\left|\langle f|\vec{E}_0 \cdot \hat{\vec{\mathrm{R}}}|i\rangle\right|^2$ sind. Man kann so zusammenfassen:

Satz 14.1 (Dipolübergänge) *Ein Atomelektron, beschrieben durch den Hamiltonian $\hat{\mathrm{H}}_0$, wechselwirkt mit einer elektromagnetischen Welle mit*

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_0 \cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}\cdot(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}\,.$$

Das System wird dann unter der Dipolnäherung $\lambda \ll a_0$ durch den folgenden Hamiltonian beschrieben:

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}_0 + \hat{\mathrm{W}}_{DE}(t) = \hat{\mathrm{H}}_0 - q\vec{E}_0 \cdot \hat{\vec{\mathrm{R}}} \cdot \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \tag{14.1.11}$$

Nach Fermi's Goldener Regel (siehe 5.2.4) ist also die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen $|i\rangle, |f\rangle$ des Systems $\hat{\mathrm{H}}_0$ proportional zum Betragsquadrat von $\vec{E}_0 \cdot \vec{M}_{if}$ mit den Übergangsmatrixelementen $\vec{M}_{if}$:

$$\vec{M}_{if} = e\langle f|\hat{\vec{\mathrm{R}}}|i\rangle = e\iint \psi_f^* \cdot \vec{r} \cdot \psi_i \,\mathrm{d}\vec{r} \tag{14.1.12}$$

Bisher wurde also die Form des Wechselwirkungshamiltonian hergeleitet. Das hier tatsächlich Übergänge stattfinden ist experimentell bekannt. Theoretisch kann es aus der Behandlung des Systems als Zwei-Zustands-System und der zeitabhängigen Störungsrechnung hergeleitet werden. Dies leistet die sog. Rabi-Theorie, die in Abschnitt 14.2 eingeführt wird. Der danach folgende Abschnitt 14.4 beschreibt die Verhältnisse mehr phänomenologisch. Er orientiert sich an der Darstellung in experimentalphysikalischen Lehrbüchern und hier insbesondere das Buch [Demtröder 2002]. Welche aller möglichen Übergänge im Energiespektrum eines Atoms erlaubt sind wird im Abschnitt 14.3 über Auswahlregeln beschrieben.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

14.2 Rabi-Theorie der atomaren Übergänge

Im letzten Abschnitt wurde die allgemeine Form des Wechselwirkungs-Hamiltonians hergeleitet. Dieser Abschnitt führt ein Zwei-Niveau-Modell für den atomaren Übergang ein, in dem sich einige experimentell beobachtbare Effekte herleiten lassen.

14.2.1 Atom als Zwei-Zustands-System

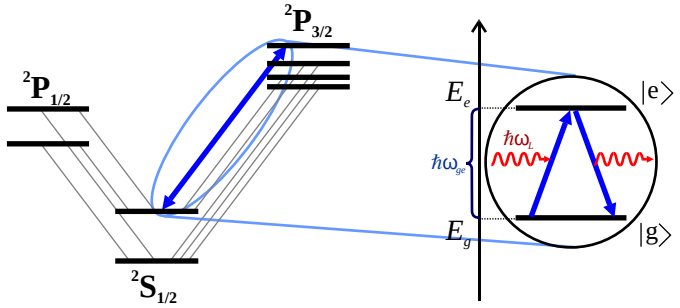


Abb. 14.3: Vereinfachung eines atomaren Überganges im Zwei-Niveau-System

Dieser Abschnitt gibt eine etwas theoretischere Einführung in das System eines atomaren Überganges. Man betrachtet wieder ein Atom als Zwei-Niveau-System (siehe Abb. 14.3 und auch Kapitel 6.4). Es werde durch den Hamiltonian $\hat{\mathrm{H}}_A$ beschrieben. Im Allgemeinen hat der Hamiltonian eines Atoms natürlich mehr als zwei Eigenzustände (siehe etwa das Wasserstoffatom in Kapitel 10), für die Betrachtung eines angeregten Überganges reicht es aber meist nur den entsprechenden Grund- und angeregten Zustand zu betrachten. Es gelte also im folgenden für das ungestörte System:

$$\hat{\mathrm{H}}_A|g\rangle = E_g|g\rangle \quad \text{und} \quad \hat{\mathrm{H}}_A|e\rangle = E_e|e\rangle \tag{14.2.1}$$

Diese Zustände $|e\rangle, |g\rangle$ sind stationäre Lösungen der Schrödingergleichung des Atoms mit $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$. Die Zeitentwicklung dieser Zustände erhält man also Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichungen:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\phi_t\rangle = \hat{\mathrm{H}}_A|\phi_t\rangle \tag{14.2.2}$$

Als Ansatz für die $|\phi_t\rangle$ nutzt man, dass $|e\rangle, |g\rangle$ eine Basis des Hilbertraumes des Problems bilden und stellt $|\phi_t\rangle$ durch diese dar: $|\phi_t\rangle = b_g(t)|g\rangle + b_e(t)|e\rangle$. Danach betrachtet man die zeitabhängige Schrödingergleichung in der $|e\rangle, |g\rangle$-Darstellung und nutzt aus, dass hier $\hat{\mathrm{H}}_A$ Diagonalgestallt hat $\langle i|\hat{\mathrm{H}}_A|j\rangle = E_i\delta_{ij}$:

$$\begin{aligned}
\mathrm{i}\hbar\langle g|\big[\dot{b}_g(t)|g\rangle + \dot{b}_e(t)|e\rangle\big] &= b_g(t)\langle g|\hat{\mathrm{H}}_A|g\rangle + b_e(t)\langle g|\hat{\mathrm{H}}_A|e\rangle &\Rightarrow\quad \mathrm{i}\hbar\dot{b}_g(t) &= b_g(t)E_g + 0\\
\mathrm{i}\hbar\langle e|\big[\dot{b}_g(t)|g\rangle + \dot{b}_e(t)|e\rangle\big] &= b_g(t)\langle e|\hat{\mathrm{H}}_A|g\rangle + b_e(t)\langle e|\hat{\mathrm{H}}_A|e\rangle &\Rightarrow\quad \mathrm{i}\hbar\dot{b}_e(t) &= 0 + b_e(t)E_e
\end{aligned}$$

Diese Differentialgleichungen haben eine einfache Lösung:

$$b_g(t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_g t/\hbar} \quad \text{und} \quad b_e(t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_e t/\hbar} \tag{14.2.3}$$

Präpariert man das System bei $t = 0$ in einem der Zustände $|e\rangle, |g\rangle$, so bleibt es in diesem Zustand. Er erhält allerdings eine zusätzliche Phase nach Gleichung (14.2.3). Dies ergibt folgendes orthogonale System von zeitabhängigen Basisvektoren:

$$|g_t\rangle = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_g t/\hbar}|g\rangle \quad \text{und} \quad |e_t\rangle = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_e t/\hbar}|e\rangle \tag{14.2.4}$$

14.2.2 Störung durch ein Lichtfeld, Rabi-Frequenz

Das Lichtfeld, das an dieses Atom koppelt kann nun durch einen zusätzlichen Term $\hat{\mathrm{H}}_L$ im Hamilton-Operator geschrieben werden. Das Zwei-Niveau-System wird also gestört: $\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}_A + \hat{\mathrm{H}}_L$. Gesucht ist nun das Verhalten des so gestörten Systems, das durch folgende Schrödingergleichung beschrieben wird:

$$\hat{\mathrm{H}}|\psi_t\rangle = \big(\hat{\mathrm{H}}_A + \hat{\mathrm{H}}_L\big)|\psi_t\rangle = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_t\rangle \tag{14.2.5}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Die Aufgabenstellung entspricht weitgehend der zeitabhängigen Störungstheorie aus Abschnitt 5.2, allerdings mit dem Unterschied, dass die Störung $\hat{\mathrm{H}}_L$ hier nicht klein sein muss. Man kann aber auch hier einen ähnlichen Ansatz nutzen: Dazu stellt man die gesuchte (zeitabhängige) Lösung $|\psi_t\rangle$ der zeitabhängigen Schrödingergleichung (14.2.5) als Superposition der ungestörten Lösungen $|g_t\rangle, |e_t\rangle$ dar:

$$\boxed{|\psi_t\rangle = c_g(t)|g_t\rangle + c_e(t)|e_t\rangle = c_g(t)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_g t/\hbar}\,|g\rangle + c_e(t)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_e t/\hbar}\,|e\rangle} \quad \text{mit} \quad c_i(t) = \langle i_t|\psi_t\rangle \tag{14.2.6}$$

Dies entspricht Gleichung (5.2.9) für den Spezialfall eines Zwei-Niveau-Systems. Die Zeitabhängigkeit steckt jetzt also vollständig in den Parametern $c_g(t)$ und $c_e(t)$. Zur Lösung des Problems setzt man nun in die zeitabhängige Schrödingergleichung (14.2.5) ein:

$$\big(\hat{\mathrm{H}}_A + \hat{\mathrm{H}}_L\big)\big(c_g(t)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_g t/\hbar}\,|g\rangle + c_e(t)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_e t/\hbar}\,|e\rangle\big) = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\big(c_g(t)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_g t/\hbar}\,|g\rangle + c_e(t)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_e t/\hbar}\,|e\rangle\big) \tag{14.2.7}$$

Man betrachtet nun wieder die Projektion dieser Gleichung auf $|e\rangle$ und $|g\rangle$. Daraus ergeben sich zwei gekoppelte Differentialgleichungen. Die Rechnung wir hier exemplarisch an der Projektion auf $|g\rangle$ durchgeführt:

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\hbar\Big[\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_g t/\hbar}\,\frac{\partial c_g(t)}{\partial t} - \mathrm{i}\frac{E_g}{\hbar}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_g t/\hbar}\,c_g(t)\Big] &= c_g(t)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_g t/\hbar}\big[E_g + \langle g|\hat{\mathrm{H}}_L|g\rangle\big] + c_e(t)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_e t/\hbar}\langle g|\hat{\mathrm{H}}_L|e\rangle \\ \Rightarrow\quad \mathrm{i}\hbar\frac{\partial c_g(t)}{\partial t} &= c_g(t)\cdot\langle g|\hat{\mathrm{H}}_L|g\rangle + c_e(t)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{ge}t}\langle g|\hat{\mathrm{H}}_L|e\rangle\end{aligned}$$

Dabei ist $\omega_{ge} = \frac{E_e - E_g}{\hbar}$ die Übergangsfrequenz zwischen den Zuständen $|g\rangle$ und $|e\rangle$. Man erhält also folgende zwei Differentialgleichungen:

$$\boxed{\begin{aligned}\mathrm{i}\hbar\frac{\partial c_g(t)}{\partial t} &= c_g(t)\cdot\langle g|\hat{\mathrm{H}}_L|g\rangle + c_e(t)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{ge}t}\langle g|\hat{\mathrm{H}}_L|e\rangle \\ \mathrm{i}\hbar\frac{\partial c_e(t)}{\partial t} &= c_e(t)\cdot\langle e|\hat{\mathrm{H}}_L|e\rangle + c_g(t)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{ge}t}\langle e|\hat{\mathrm{H}}_L|g\rangle\end{aligned}} \tag{14.2.8}$$

Für den Störoperator $\hat{\mathrm{H}}_L$ setzt man den elektrischen Dipoloperator aus dem letzten Abschnitt 14.1 ein:

$$\hat{\mathrm{H}}_L = -e\vec{E}(\vec{r},t)\cdot\hat{\vec{\mathrm{R}}} \quad \text{mit} \quad \vec{E}(\vec{r},t) = E_0\vec{\epsilon}\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}(kz-\omega_L t)} \tag{14.2.9}$$

Das Symbol $\vec{\epsilon}$ steht für einen Einheitsvektor ($|\vec{\epsilon}| = 1$) parallel zur Schwingungsebene des elektrischen Feldes. DIe Frequenz des eingestrahlten Lichtes ist ω_L (Laser-Frequenz). Unter Einführung der **Rabi-Frequnz** Ω_R kann man dies noch etwas umschreiben:

$$\boxed{\langle e|\hat{\mathrm{H}}_L|g\rangle = \langle g|\hat{\mathrm{H}}_L|e\rangle^* = \hbar\Omega_R\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}(kz-\omega_L t)} \quad \text{mit} \quad \Omega_R := -\frac{eE_0}{\hbar}\,\vec{\epsilon}\cdot\langle e|\hat{\vec{\mathrm{R}}}|g\rangle = -\frac{E_0}{\hbar}\vec{\epsilon}\cdot\vec{M}_{ge}} \tag{14.2.10}$$

Dabei ist die Rabi-Frequenz also ein Maß für die Kopplung zwischen den zwei Zuständen $|g\rangle$ und $|e\rangle$. Sie hängt im Wesentlichen von der elektrischen Feldstärke E_0 und dem Übergangsmatrix-Element $\vec{M}_{ge} = e\cdot\langle e|\hat{\vec{\mathrm{R}}}|g\rangle$ ab.

14.2.3 Lösung der Bewegungsgleichungen

Nun sollen die Bewegungsgleichungen (14.2.8) gelöst werden, wenn man den Dipoloperator in der Form (14.2.10) einsetzt. Als zusätzliche Vereinfachung kann man die Diagonalelemente des Operator $\hat{\mathrm{H}}_L$ mit in den Operator $\hat{\mathrm{H}}_A$ übernehmen, sodass gilt $\langle g|\hat{\mathrm{H}}_L|g\rangle = \langle e|\hat{\mathrm{H}}_L|e\rangle = 0$. Diese Diagonalelemente bewirken dann nur eine Verschiebung der Energie-Eigenwerte von $\hat{\mathrm{H}}_A$ (Light-Shift). Die beiden Gleichungen (14.2.8) kann man entkoppeln, wenn man die erste nach der Zeit differenziert und in die zweite einsetzt:

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\hbar\frac{\partial c_g(t)}{\partial t} &= c_e(t)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{ge}t}\,\hbar\Omega_R^*\cdot\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(kz-\omega_L t)} = c_e(t)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_L-\omega_{ge})t}\cdot\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kz}\,\hbar\Omega_R^* \\ \overset{\delta=\omega_L-\omega_{ge}}{\Rightarrow}\quad \mathrm{i}\hbar\frac{\partial^2 c_g(t)}{\partial t^2} &= \hbar\Omega_R^*\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kz}\cdot\left[\frac{\partial c_e(t)}{\partial t}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta t} + \mathrm{i}\delta\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta t}\,c_e(t)\right]\end{aligned}$$

Nun kann man die zweite DGL aus (14.2.8) in der Form

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial c_e(t)}{\partial t} = c_g(t)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta t}\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}\,\hbar\Omega_R \tag{14.2.11}$$

einsetzen und erhält weiter:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial^2 c_g(t)}{\partial t^2} = \hbar\Omega_R^*\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kz}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta t}\cdot\left[\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}c_g(t)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta t}\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}\,\hbar\Omega_R + \mathrm{i}\delta\frac{\mathrm{i}}{\Omega_R^*}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta t}\,\frac{\partial c_g(t)}{\partial t}\right] =$$
$$= -\mathrm{i}\hbar\Omega_R^*\Omega_R c_g(t) - \delta\frac{\partial c_g(t)}{\partial t}$$

Insgesamt ergeben sich also die folgenden Beiden DGL:

$$\boxed{\begin{array}{l}\dfrac{\partial^2 c_g(t)}{\partial t^2} - \mathrm{i}\delta\dfrac{\partial c_g(t)}{\partial t} + |\Omega_R|^2\,c_g(t) = 0\\[2ex] \dfrac{\partial^2 c_e(t)}{\partial t^2} + \mathrm{i}\delta\dfrac{\partial c_e(t)}{\partial t} + |\Omega_R|^2\,c_e(t) = 0\end{array}} \tag{14.2.12}$$

Diese Differentialgleichungen haben eine einfache Lösung. Man verwendet den Ansatz $c_g(t) = a\cdot\mathrm{e}^{\lambda t}$, weil diese DGl den Bewegungsgleichungen eines gedämpften Oszillators ähneln. Damit erhält man dann für $c_g(t)$:

$$a\lambda^2 + \mathrm{i}\delta a\lambda + |\Omega_R|^2\,a = 0$$
$$\Rightarrow\quad \lambda_{1/2} = \frac{-\mathrm{i}\delta \pm \sqrt{-\delta^2 - 4\,|\Omega_R|^2}}{2} = -\mathrm{i}\left[\frac{\delta}{2} \mp \sqrt{\frac{\delta^2}{4} + |\Omega_R|^2}\right]$$

Die allgemeine Lösung der DGl für $c_g(t)$ lautet dann:

$$c_g(t) = \alpha\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\left[\delta/2-\Omega'\right]\cdot t} + \beta\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\left[\delta/2+\Omega'\right]\cdot t} \quad \text{mit} \quad \boxed{\Omega' = \sqrt{\frac{\delta^2}{4} + |\Omega_R|^2}} \tag{14.2.13}$$

Die Vorfaktoren α und β ergeben sich aus den Startbedingungen. Analog erhält man für $c_e(t)$:

$$c_e(t) = \alpha'\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\left[\delta/2+\Omega'\right]\cdot t} + \beta'\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\left[\delta/2-\Omega'\right]\cdot t} \tag{14.2.14}$$

Aus diesen Gleichungen sieht man bereits, dass die Besetzung der Zustände für $\delta = 0$ mit der Rabi-Frequenz Ω_R oszilliert. Für den Spezialfall $c_g(0) = 1$ und $c_e(0) = 0$ erhält man $\alpha + \beta = 1$ und $\alpha' + \beta' = 0$ und daraus:

$$c_g(t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\left[\delta/2+\Omega'\right]\cdot t} + \alpha\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta t/2}\cdot\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\Omega' t} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Omega' t}\right) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\left[\delta/2+\Omega'\right]\cdot t} + \alpha\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta t/2}\,2\mathrm{i}\sin(\Omega' t) =$$
$$= \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta t/2}\cdot\left[\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Omega' t} + 2\alpha\mathrm{i}\sin(\Omega' t)\right] = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta t/2}\cdot\left[\cos(\Omega' t) + (2\alpha-1)\cdot\mathrm{i}\sin(\Omega' t)\right] \tag{14.2.15}$$

$$c_e(t) = \alpha'\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta t/2}\cdot\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\Omega' t} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Omega' t}\right) = \alpha'\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta t/2}\,2\mathrm{i}\sin(\Omega' t) \tag{14.2.16}$$

Hierin bleiben noch zwei Konstanten α und α' zu bestimmen. Dazu geht man von der Gleichung (14.2.11) aus und setzt dort die obigen Anfangsbedingungen ein. Es gilt dann für $t = 0$:

$$\frac{\partial c_g(0)}{\partial t} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial c_e(0)}{\partial t} = \frac{\langle e|\hat{\mathrm{H}}_L|g\rangle}{\mathrm{i}\hbar} = -\mathrm{i}\Omega_R$$

Nun kann man die obigen Ausdrücke für $c_g(t)$ und $c_e(t)$ nach der Zeit Differenzieren und mit diesen Bedingungen kombinieren. Daraus erhält man:

$$\frac{\partial c_e}{\partial t} = \alpha'\cdot\left[-\delta\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta t/2}\sin(\Omega' t) + \Omega'\cdot 2\mathrm{i}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta t/2}\cos(\Omega' t)\right] \stackrel{!}{=} -\mathrm{i}\Omega_r \;\; (t=0)$$
$$\Rightarrow \alpha'\Omega'\cdot 2\mathrm{i} \stackrel{!}{=} -\mathrm{i}\Omega_R$$

Damit gilt dann insgesamt:

$$\boxed{\alpha' = -\frac{\Omega_R}{2\sqrt{\frac{\delta^2}{4} + |\Omega_R|^2}} \quad \text{und damit:} \quad c_e(t) = \frac{-\mathrm{i}\Omega_R}{\sqrt{\frac{\delta^2}{4} + |\Omega_R|^2}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta t/2}\sin(\Omega' t)} \tag{14.2.17}$$

Daraus ergibt sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im angeregten Zustand als Betragsquadrat von $c_e(t)$:

$$\boxed{|c_e(t)|^2 = \frac{\Omega_R^2}{\frac{\delta^2}{4} + |\Omega_R|^2}\sin^2(\Omega' t)} \quad \text{und natürlich} \quad |c_g(t)|^2 = 1 - |c_e(t)|^2 \tag{14.2.18}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Durch eine analoge Rechnung erhält man noch:

$$\boxed{\alpha = \frac{\delta}{4\Omega'} + \frac{1}{2} \quad \text{und damit:} \quad c_g(t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta t/2} \cdot \left[\cos(\Omega' t) + \frac{\Delta}{2\Omega'} \cdot \mathrm{i} \cdot \sin(\Omega' t)\right]} \tag{14.2.19}$$

Dazu berechnet man zunächst die zeitliche, partielle Ableitung von (14.2.15) und wertet sie bei $t = 0$ aus:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial t}\left[\mathrm{e}^{-\delta t/2} \cdot (\cos\Omega' t + (2\alpha - 1) \cdot \mathrm{i} \cdot \sin\Omega' t)\right] = \\
&\quad = -\mathrm{i}\frac{\delta}{2}\,\mathrm{e}^{-\delta t/2} \cdot (\cos\Omega' t + (2\alpha - 1) \cdot \mathrm{i} \cdot \sin\Omega' t) + \mathrm{e}^{-\delta t/2} \cdot (-\Omega' \sin\Omega' t + (2\alpha - 1) \cdot \mathrm{i}\Omega' \cdot \cos\Omega' t) = \\
&\qquad \underset{t=0}{=} -\frac{\delta}{2}\mathrm{i} + (2\alpha - 1) \cdot \mathrm{i}\Omega' \stackrel{!}{=} 0
\end{aligned}$$

Löst man die Gleichung in der letzten Zeile, so erhält man α und damit dann (14.2.19).

Man kann aus (14.2.18) direkt ablesen, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Zuständen oszilliert. Diese **Rabi-Oszillationen** werden dabei umso schwächer, je weiter der anregende Laser von der Resonanz verstimmt ist. Im Grenzfall $\delta \gg 0$ verschwinden die Oszillationen vollständig und der angeregte Zustand wird nicht besetzt, falls das System im Grundzustand präpariert wurde.

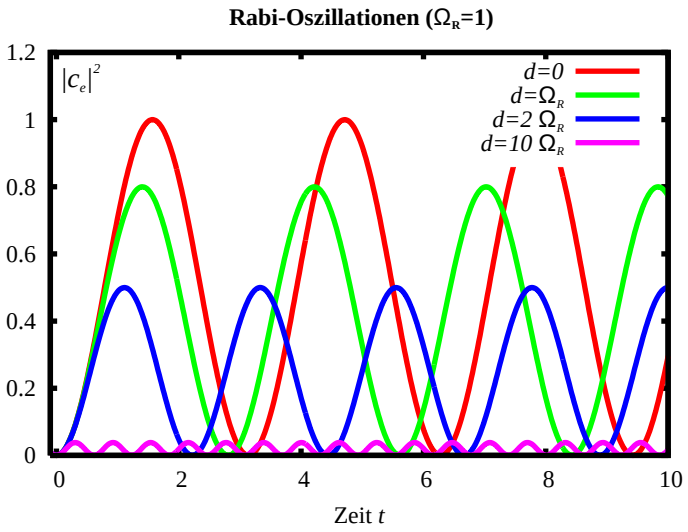


Abb. 14.4: Rabi-Oszillationen

14.3 Auswahlregeln

Es zeigt sich, dass nicht alle möglichen Übergänge in einem Atom auch erlaubt sind. Welche Übergänge erlaubt sind, also beobachtet werden können hängt vom Übergangsmatrixelement $\vec{M}_{if}$ ab. Im Falle des Wasserstoffatoms kann man für die allgemeinen Zustände $|i\rangle, |f\rangle$ die Wasserstoff-Wellenfunktionen einsetzen (siehe Abschnitt 10). Dabei erkennt man dann, dass nur für bestimmte Übergänge die Übergangsmatrixelemente $\vec{M}_{if}$ nicht verschwinden. Ist ein solches Übergangsmatrixelement null, so kann der Übergang mit einem einzelnen (!) Photon nicht angeregt werden. Es ist aber zu beachten, dass hier die Dipolnäherung angenommen wurde. Übergänge höherer Ordnung (z.B. magnetische Dipolübergänge, Quadrupolübergänge etz.) sind durchaus erlaubt und können zu einer Aufhebung des Verbots führen. Solche Übergänge sind aber um Größenordnungen schwächer, als elektrische Dipolübergänge.

Die Wasserstoff-Wellenfunktionen haben folgende allgemeine Form:

$$\psi_{n,l,m_l}(r,\vartheta,\varphi) = \langle \vec{x}|nlm_l\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} R_{n,l}(r)\cdot\Theta^l_m(\vartheta)\cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi} \tag{14.3.1}$$

Linear polarisierte EM-Wellen: Zunächst betrachtet man den z-Anteil des Matrixelementes:

$$(M_{if})_z = e\langle f|\hat{\mathrm{Z}}|i\rangle = \frac{1}{2\pi}\cdot\int\limits_{r=0}^{\infty} R_f R_i r^3\,\mathrm{d}r \;\cdot\int\limits_{\vartheta=-\pi/2}^{\pi/2}\Theta^{l_f}_{m_f}\Theta^{l_i}_{m_i}\sin\vartheta\cos\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\;\cdot\int\limits_{\varphi=0}^{2\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(m_f-m_i)\varphi}\,\mathrm{d}\varphi \tag{14.3.2}$$

Dabei wurde die Beziehung $z = r\cdot\cos\vartheta$ für Kugelkoordinaten und das Volumenelement $\mathrm{d}V = r^2\sin\vartheta\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi$ eingesetzt. Es sind also nur solche Übergänge erlaubt, in denen alle drei Integrale in (14.3.2) ungleich 0 sind. Für das letzte Integral kann man direkt ablesen, dass es nur dann nicht verschwindet, wenn gilt:

$$\Delta m = m_f - m_i = 0$$

Dies bedeutet, dass für linear polarisierte EM-Wellen zwingend $\Delta m = 0$ erfüllt sein muss, um den Übergang anregen zu können. Die Anregung erfolgt hier mit einer in z-Richtung polarisierten Welle. Die selben Ergebnisse ergeben sich natürlich für x- und y-polarisierte Wellen. Da dem Atom aber keine Vorzugsrichtungs vorgegeben ist, kann es unter diesen nicht unterscheiden.

zirkular polarisierte EM-Wellen: Es zeigt sich, dass noch weitere Auswahlregeln erhält, wenn man auch zirkular polarisiertes Licht $\vec{E}_0 \propto \vec{e}_x \pm \mathrm{i}\vec{e}_y$ betrachtet. Dazu betrachtet man die folgenden Matrixelemente:

$$(M_{if})_x + \mathrm{i}(M_{if})_y = \frac{1}{2\pi}\cdot\int\limits_{r=0}^{\infty} R_f R_i r^3\,\mathrm{d}r \;\cdot\int\limits_{\vartheta=-\pi/2}^{\pi/2}\Theta^{l_f}_{m_f}\Theta^{l_i}_{m_i}\sin^2\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\;\cdot\int\limits_{\varphi=0}^{2\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(m_f-m_i+1)\varphi}\,\mathrm{d}\varphi \tag{14.3.3}$$

$$(M_{if})_x - \mathrm{i}(M_{if})_y = \frac{1}{2\pi}\cdot\int\limits_{r=0}^{\infty} R_f R_i r^3\,\mathrm{d}r \;\cdot\int\limits_{\vartheta=-\pi/2}^{\pi/2}\Theta^{l_f}_{m_f}\Theta^{l_i}_{m_i}\sin^2\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\;\cdot\int\limits_{\varphi=0}^{2\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(m_f-m_i-1)\varphi}\,\mathrm{d}\varphi \tag{14.3.4}$$

Dabei wurde (analog zu oben) benutzt, dass für Kugelkoordinaten $x = r\sin\vartheta\cos\varphi$ und $y = r\sin\vartheta\sin\varphi$ gilt. Es ergibt sich dann:

$$x \pm \mathrm{i}y = r\sin\vartheta\cdot(\cos\varphi \pm \mathrm{i}\sin\varphi) = r\sin\vartheta\cdot\mathrm{e}^{\pm\varphi}\,.$$

Man kann aus (14.3.4) und (14.3.4) wieder direkt ablesen, dass folgende Auswahlregel für die Quantenzahl m gelten muss:

$$\Delta m = \pm 1$$

Dabei kann ein Übergang mit $\Delta m = +1$ nur von σ^+-Licht und ein Übergang $\Delta m = -1$ nur von σ^--Licht angeregt werden.

Paritätsauswahlregel: Man kann außerdem zeigen, dass das Integral über die Koordinate ϑ in (14.3.2) nur dann von null verschieden ist, wenn sich die Bahndrehimpuls-Quantenzahl l um genau 1 ändert:

$$\Delta l = 1$$

Dies ist auch anschaulich vollkommen klar, weil das Photon $l = 1$ hat, also bei Absorption oder Emission den Drehimpuls des Atoms nur um maximal 1 ändern kann. Das Integral verschwindet dann, wenn es über ein Funktionen Θ^l_m berechnet wird, die unterschiedliche Parität aufweisen. Andernfalls wäre $\Theta^{l_f}_{m_f}\Theta^{l_i}_{m_i}$ symmetrisch und $\sin\vartheta\cos\vartheta$ antisymmetrisch. Das Gesamtintegral wäre also 0 und der Übergang ist verboten. Es sei hier noch angemerkt, dass die Parität der Wasserstoffwellenfunktionen $(-1)^l$ ist.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Quadrupolübergänge: Betrachtet man auch elektrische Quadrupolübergänge, so erhält man Matrixelemente, die von zwei Ortsoperatoren abhängen, also insgesamt gerade Parität aufweist. Damit muss die Parität der zwei Zustände gleich sein und es gilt:

$$\Delta l = 0, \pm 2$$

Da die Wahrscheinlichkeit für Quadrupolübergänge sehr viel kleiner ist, als die Wahrscheinlichkeit für Dipolübergänge, können diese nur in Dipol-verbotenen Linien beobachtet werden.

Auswahlregeln der Spinquantenzahl, Interkombinationsverbot: Der Gesamtspin eines Atoms darf sich bei Übergängen nicht ändern, da der Spin in der hier angewendeten Näherung nicht mit dem EM-Feld interagiert. Darum gilt bei Atomen mit einem Elektron (H-Atom, näherungsweise Alkali-Atome) die Regel

$$\Delta S = 0.$$

Dies kann man leicht einsehen, wenn man beachtet, dass nach den Näherungen in Abschnitt 14.1 in $\hat{\mathrm{W}}_{DE}$ kein Spin-Operator enthalten ist. berechnet man dann die Matrixelemente zu zwei Zuständen $|\psi_{i/f}\rangle = |\phi_{i/f}\rangle|s_{i/f}\rangle$, wobei $|s_{i/f}\rangle$ den Spinanteil des atomaren Zustandes darstellt, so erhält man:

$$\langle s_f|\langle\phi_f|\hat{\mathrm{W}}_{DE}|\phi_i\rangle|s_i\rangle = \langle\phi_f|\hat{\mathrm{W}}_{DE}|\phi_i\rangle\langle s_f|s_i\rangle$$

Dabei ist $\langle s_f|s_i\rangle = \delta_{s_i,s_f}$ aufgrund der Orthogonalität der Spin-Zustände nur dann ungleich 0, wenn $s_i = s_f$, also auch $\Delta s = 0$ gilt.

Da der Spin-Term in Abschnitt 14.1 sehr klein war, kann zwar in der Realität ein Anteil auftreten, der diese Auswahlregel verletzt, die Intensität eines solchen Überganges ist aber sehr viel kleiner als diejenige der normalen Dipolübergänge.

Sind mehrere Elektronen im Atom vorhanden, so erhält man Matrixelemente der folgenden Form:

$$\vec{M}_{if} = e \iint \psi_i^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot [\vec{r}_1 + \vec{r}_2] \cdot \psi_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\, \mathrm{d}V_1\, \mathrm{d}V_2$$

Aus der Theorie des Mehrelemtronensysteme (z.B. Helium) weiß man, dass es dort ein Liniensystem für $S = 0$ und eines für $S = 1$ gibt (Singulett- und Triplett-System). Im Singulett-System ($S = 0, M_S = 0$) ist der Ortsanteil von $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ symmetrisch, im Triplett-System ($S = 1, M_S = 0, \pm 1$) antisymmetrisch. Da die Elektronen desweiteren ununterscheidbar sind, muss $\vec{M}_{if}$ unabhängig von der Vertauschung der Koordinaten $\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2$ sein. Dies ist aber nur dann gewährleistet, wenn beide Zustände ψ_i, ψ_k symmetrisch oder antisymmetrisch sind. Es ist also kein Wechsel der Systeme erlaubt (**Interkombinationsverbot**).

Auswahlregeln des Gesamtdrehimpulses:

Zusammenfasung: Man erhält also Zusammenfassend folgenden Auswahlregeln:

Auswahlregel	Bemerkungen
$\Delta l = \pm 1$	gilt für Einelektronenatome streng
$\Delta M = 0$	wird durch linear polarisiertes Licht angeregt
$\Delta M = \pm 1$	wird durch $\sigma^{\pm}$-Licht (zirkular polarisiert) angeregt
$\Delta S = 0$	gilt für leichte Atome streng, bei schweren Atomen (Mehrelektronensysteme) überwiegt die $\vec{j}$-$\vec{j}$-Kopplung, sodass S keine gute Quantenzahl mehr ist und die Auswahlregel aufgeweicht wird
$\Delta J = 0, \pm 1$	Der Übergang zwischen zwei $J = 0$-Niveaus ist aber verboten

14.4 Phänomenologie der atomaren Übergänge

Bisher wurde diskutiert, wie Atomzustände an ein Strahlungsfeld koppeln können und welche Übergänge dabei erlaubt sind (Auswahlregeln). In diesem Abschnitt soll nun darauf aufbauend etwas allgemeiner auf die Art der Übergänge eingegangen werden. Er klärt die Frage, was im Photonenbild an einem Übergang passiert und mit welcher Wahrscheinlichkeit die Zustände ineinander übergehen. Außerdem werden die Einstein'schen Koeffizienten eingeführt, mit denen man Ratengleichungen für die Besetzung der einzelnen Niveaus aufstellen kann. Dieser Abschnitt ist eher experimentell gehalten und orientiert sich an dem Buch [Demtröder 2002]. Es werden einige Phänomene betrachtet, die vor Allem experimentell von Bedeutung sind (Linienverbreiterung etz.).

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

14.4.1 Induzierte und spontane Übergänge

Stellt man sich die EM-Welle als Strom von Photonen (Lichtquanten) vor, so gibt es drei mögliche Wechselwirkungen mit einem atomaren Übergang (Zwei-Niveau-System):

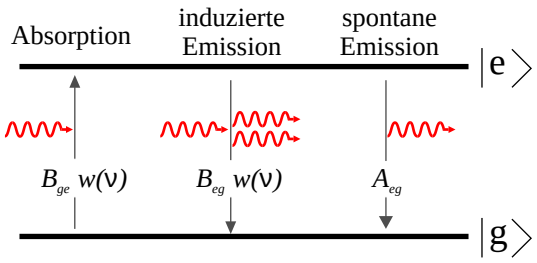


Abb. 14.5: Emission und Absorption am atomaren Übergang

1. **(stimulierte) Absorption:** Ein Photon wird vom Elektron aufgenommen. Die Energie des Photons wird dazu benutzt, das Elektron auf ein höheres Energieniveau zu heben: $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$
2. **stimulierte Emission:** Ein atomarer Übergang ist nur dann möglich, wenn ein EM-Feld vorhanden ist, das sich in Resonanz mit dem Übergang befindet. In diesem Fall ist natürlich auch der umgekehrte Effekt, der Absorption erlaubt. Dies bedeutet, dass unter Anwesenheit eines Photons ein System vom angeregten Zustand $|e\rangle$ in den Grundzustand $|g\rangle$ übergeht. Dabei wird die überflüssige Energie als zweites Photon frei, dass die selbe Energie und Richtung wie das erste Photon besitzt. Man kann das auch so auffassen, dass der Übergang an die Mode des Strahlungsfeldes koppelt, die zum eingestrahlten Photon gehört und deren Photonenzahl um eins erhöht.
3. **spontane Emission:** Der Übergang kann auch an das Vakuumfeld (Feldfluktuationen aufgrund der Quantisierung des Strahlungsfeldes, auch wenn kein externes Feld angelegt wird) koppeln und so spontan zerfallen. Ein dabei abgestrahltes Photon wird mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle Raumrichtungen emittiert.

Bei all diesen Vorgängen werden Photonen aus einem Strahlungsfeld entnommen oder in dieses abgegeben. Das Strahlungsfeld kann über die **spektrale Energiedichte**

$$w(\nu) = n(\nu) \cdot h\nu$$

beschrieben werden. Diese gibt an, wieviel Energie in einer Schwingungsmode ν eines Feldes enthalten ist. Dabei ist $n(\nu)$ die Dichte der Photonen bei einer Frequenz ν (also die Anzahl der Photonen in einem Einheitsintervall $[\nu..\nu + \mathrm{d}\nu]$.

Einstein-Koeffizienten: Um die obigen Vorgänge zu beschreiben führt man die sog. **Einstein-Koeffizienten** ein. Diese geben die Wahrscheinlichkeit für die einzelnen Übergänge an:

Definition 14.1 (Einstein-Koeffizienten) *Ein Zweiniveausystem der Frequenz $\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_e - E_g}{h}$ mit den Zuständen $|g\rangle, |e\rangle$ kann drei verschiedene Übergangsprozesse ausführen. Dabei werden Photonen aus einem externen Strahlungsfeld der spektralen Energiedichte $w_\nu(\nu)$ absorbiert und in diese emittiert.*

1. ***spontane Emission:*** *Die Wahrscheinlichkeit $W_{e\rightarrow g}^{spontan}$ für diesen Übergang hängt nicht vom Strahlungsfeld ab. Sie wird als konstant angenommen:*
$$W_{e\rightarrow g}^{spontan} = A_{eg}$$
2. ***Absorption:*** *Die Wahrscheinlichkeit für die Aufnahme eines Photons hängt linear von der Anzahl der Photonen in der zugehörigen Mode ab:*
$$W_{g\rightarrow e} = B_{ge} \cdot w(\nu)$$
3. ***induzierte Emission:*** *Die Wahrscheinlichkeit für die stimulierte Abgabe eines Photons hängt ebenfalls linear von der Anzahl der Photonen in der zugehörigen Mode ab:*
$$W_{e\rightarrow g}^{induziert} = B_{eg} \cdot w(\nu)$$

Stationärer Zustand (Gleichgewicht): Nach gewisser Zeit wird sich in einem System aus einem atomaren Übergang und einem Strahlungsfeld ein Gleichgewicht einstellen. Angenommen der Grund- bzw. angeregte Zustand des Überganges ist mit N_g, N_e Elektronen besetzt, so müssen sich im Gleichgewicht Absorptions- und Emissionsprozesse die Waage halten:

$$\big(A_{eg} + B_{eg} w_\nu(\nu)\big) \cdot N_e = B_{ge} w(\nu) N_g \tag{14.4.1}$$

Sind die Niveaus thermisch besetzt (Gleichgewichtstemperatur T), so folgt die Besetzungszahl N_α einer Boltzmannverteilung:

$$N_\alpha(E) = N_0 \cdot \mathrm{e}^{-\frac{E}{k_B T}} \tag{14.4.2}$$

Jeder Zustand wird jetzt noch zusätzlich durch seinen Entartungsgrad g_α beschrieben, der angibt wie viele energetisch entartete Unterniveaus es zu einem Zustand $|\alpha\rangle$ gibt. Je größer g_α, desto größer ist auch das Gewicht des Zustandes. Damit ergibt sich dann aus (14.4.2):

$$\frac{N_e}{N_g} = \frac{g_e}{g_g} \cdot \mathrm{e}^{-\frac{E_e - E_g}{k_B T}} = \frac{g_e}{g_g} \cdot \mathrm{e}^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \tag{14.4.3}$$

Dieses Ergebnis kann man in (14.4.1) einsetzen und so einen Ausdruck für $w(\nu)$ erhalten:

$$\begin{aligned} A_{eg} N_e &= B_{ge} w(\nu) N_e \frac{g_g}{g_e} \cdot \mathrm{e}^{\frac{h\nu}{k_B T}} - B_{eg} w(\nu) N_e \\ \Rightarrow A_{eg} &= \Big(B_{ge} \frac{g_g}{g_e} \cdot \mathrm{e}^{\frac{h\nu}{k_B T}} - B_{eg}\Big) \cdot w(\nu) \end{aligned}$$

Für sehr große Photonendichten $w(\nu)$ wird die spontane Emission vernachlässigbar ($A_{eg}/w(\nu) \ll 1$). Daraus erhält man dann:

$$B_{ge} \frac{g_g}{g_e} \cdot \mathrm{e}^{\frac{h\nu}{k_B T}} - B_{eg} = 0.$$

Dies gilt also auch für $T \to \infty$. Daraus folgt dann:

$$\boxed{\frac{B_{ge}}{B_{eg}} = \frac{g_e}{g_g}} \tag{14.4.4}$$

Da die Einstein-Koeffizienten nicht von der Temperatur abhängen (per Definition) muss diese Beziehung für jede Temperatur gelten. Insbesondere sind die Koeffizienten bei gleichen statistischen Gewichten $g_g = g_e$ gleich. Dies ist auch anschaulich klar, weil die Absorption und die induzierte Emission inverse Prozesse darstellen. Aus obigem Ausdruck

$$A_{eg} = \Big(B_{ge} \frac{g_g}{g_e} \cdot \mathrm{e}^{\frac{h\nu}{k_B T}} - B_{eg}\Big) \cdot w(\nu)$$

folgt jetzt mit $B_{ge} \frac{g_g}{g_e} = B_{eg}$ weiter:

$$A_{eg} = B_{eg}\big(\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1\big) \cdot w(\nu) \quad \Rightarrow \quad w(\nu) = \frac{A_{eg}}{B_{eg}\big(\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1\big)} \tag{14.4.5}$$

Aus dem Planck'schen Strahlungsgesetz kennt man die Energiedichte des EM-Feldes:

$$\boxed{w(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}} \tag{14.4.6}$$

Nun kann man (14.4.5) und (14.4.6) vergleichen und folgende Beziehung ableiten:

$$\boxed{A_{eg} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot B_{eg}} \tag{14.4.7}$$

Nun kann man noch das Verhältnis zwischen spontaner und induzierter Emission berechnen, wenn man (14.4.5) verwendet:

$$\frac{W_{eg}^{\text{induziert}}}{W_{eg}^{\text{spontan}}} = \frac{B_{eg} w(\nu)}{A_{eg}} = \frac{B_{eg}}{A_{eg}} \cdot \frac{A_{eg}}{B_{eg}\big(\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1\big)} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \tag{14.4.8}$$

Diese Bose-Verteilung gibt die Anzahl der Photonen in einer bestimmten Mode bei bestimter Temperatur T an. Je stärker also eine Mode besetzt ist, desto mehr überwiegt die induzierte Emission. Dieses Prinzip kann man umgekehrt beim Laser ausnutzen, indem man die induzierte Emission begünstigt und damit viele Photonen in eine einzige Mode bekommt (=hohe Strahlleistung).

Zusammenfassend erhält man also:

Satz 14.2 (induzierte und spontane Übergänge) *Mit den Einsteinkoeffizienten A_{eg} für die spontane Emission, B_{eg} für die induzierte Emission und B_{ge} für die Absorption erhält man folgende Gesetze:*

$$\frac{B_{ge}}{B_{eg}} = \frac{g_e}{g_g}$$

Dies zeigt die Komplementarität der induzierten Emission und der Absorption, weil für gleiche statistische Gewichte $g_e = g_g$ beie Prozesse gleich wahrscheinlich sind. Außerdem gilt:

$$A_{eg} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot B_{eg}$$

Man kann zum dritten zeigen, dass das Verhältnis von induzierter zu spontaner Emission von der Anzahl der Photonen in der Mode abhängt:

$$\frac{W_{eg}^{induziert}}{W_{eg}^{spontan}} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

Beispiele:

1. Nahe einer 100 W-Glühbirne befinden sich bei $\lambda \approx 500\ \mathrm{nm}$ etwa 10^{-8} Photonen in einer Mode. Hier überwiegt also die spontane Emission wesentlich.
2. In einem HeNe-Laser befinden sich dagegen etwa 10^7 Photonen in der Lasermode ($\lambda = 632.2\ \mathrm{nm}$), sodass hier die induzierte Emission überwiegt und man einen kollimierten und kohärenten Lichtstrahl erhält.

Berechnung des Einstein-Koeffizienten der Absorption: Im Abschnitt 14.1 wurde gezeigt, dass die Übergangswahrscheinlichkeit in einem Zweizustandssystem vom Betragsquadrat der Übergangsmatrixelemente $\vec{M}_{eg}$. Im Abschnitt 14.3 wurden diese verwendet, um erlaubte und verbotene Übergänge im Atomspektrum zu unterscheiden. Man kann noch etwas weiter gehen und die obigen Einstein-Koeffizienten mit Hilfe dieser Matrixelemente berechnen. Zunächst betrachtet man die induzierte Emission und die Absorption. Dabei treten die Koeffizienten B_{eg} und B_{ge} auf. Ist einer von ihnen bekannt, so kann man mit Hilfe von (14.4.4) den anderen Berechnen. Nach Fermi's goldener Regel (5.2.23) ist die Übergangswahrscheinlichkeit bei der Absorption (Dipolübergang):

$$\mathbb{P}_{ge} = \frac{2\pi}{\hbar^2}\left|\langle e|\hat{\mathrm{W}}_{DE}|g\rangle\right|^2 = \frac{2\pi}{\hbar^2}\left|\langle e|e\vec{E}_0 \cdot \hat{\vec{\mathrm{R}}}|g\rangle\right|^2 = \frac{2\pi}{\hbar^2}\left|e\int \psi_e^* \cdot \vec{E}_0 \cdot \vec{r} \cdot \psi_g \,\mathrm{d}^3r\right|^2 \tag{14.4.9}$$

Hier wurde ein Strahlungsfeld $\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_0 \cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)}$ angenommen und die Dipolnäherung $\vec{k}\cdot\vec{x} \ll 1$ angewendet. Wenn das Strahlungsfeld isotrop ist, so kann man die drei Raumrichtungen im Skalarprodukt $\vec{E}_0 \cdot \vec{r}$ getrennt mitteln. Für jede Raumrichtung gilt $\langle x \cdot E_{0x}\rangle = \frac{1}{3}\langle r\rangle$, sodass man erhält:

$$\left\langle \left|\vec{r}\cdot\vec{E}_0\right|^2 \right\rangle = 3 \cdot \left[\frac{1}{3}\langle r\rangle\right]^2 = \frac{1}{3}\left\langle |\vec{r}|^2 \right\rangle$$

Die Energiedichte des EM-Feldes ist $\langle w(\nu)\rangle = \epsilon_0 \cdot \left|\left\langle \vec{E}(\nu)\right\rangle\right|^2 = \frac{1}{2}\epsilon_0 \cdot E_0^2$. Setzt man diese beiden Gleichungen in (14.4.9), so erhält man:

$$\begin{aligned}\mathbb{P}_{ge} &= \frac{2\pi}{\hbar^2}\left|e\int \psi_e^* \cdot \vec{E}_0 \cdot \vec{r} \cdot \psi_g \,\mathrm{d}^3r\right|^2 \approx \frac{6\pi}{\hbar^2}\left|\frac{eE_0}{3}\int \psi_e^* \cdot \vec{r} \cdot \psi_g \,\mathrm{d}^3r\right|^2 = \\ &= \frac{6\pi e^2 E_0^2}{9\hbar^2}\left|\int \psi_e^* \,\vec{r}\,\psi_g \,\mathrm{d}^3r\right|^2 = \frac{4}{3}\frac{\pi e^2 w(\nu)}{\epsilon_0\hbar^2}\left|\int \psi_e^* \,\vec{r}\,\psi_g \,\mathrm{d}^3r\right|^2\end{aligned} \tag{14.4.10}$$

Daraus ergibt sich also der Einteinkoeffizient B_{eg} unter Vergleich mit $\mathbb{P}_{ge} = B_{ge} \cdot w(\nu)$ zu:

$$\boxed{B_{ge} = \frac{4}{3}\frac{\pi e^2}{\epsilon_0\hbar^2}\left|\int \psi_e^* \,\vec{r}\,\psi_g \,\mathrm{d}^3r\right|^2 = \frac{4}{3}\frac{\pi e^2}{\epsilon_0\hbar^2}\left|\langle e|\hat{\vec{\mathrm{R}}}|g\rangle\right|^2 = \frac{4}{3}\frac{\pi}{\epsilon_0\hbar^2}\left|\vec{M}_{eg}\right|^2} \tag{14.4.11}$$

Berechnung des Einstein-Koeffizienten der spontanen Emission: Ein Herzscher Dipol strahlt (integriert über alle Raumwinkel) die Leistung

$$\overline{P} = \frac{2}{3}\frac{\overline{p^2}\omega^4}{4\pi\epsilon_0 c^3} \tag{14.4.12}$$

ab. Dabei ist $\omega = 2\pi\nu$ die Kreisfrequenz des Dipols und p sein Dipolmoment. Die Mittelung $\overline{(...)}$ bedeutet eine Mittelung über die Zeit, sodass man für einen sinusförmig schwingenden Dipol $\overline{p^2} = \frac{1}{2}p_0^2$ erhält. In der quantenmechanischen Behandlung berechnet man den Erwartungswert des Dipolmoments $\langle\vec{p}\rangle = e \cdot \langle\vec{r}\rangle$ und erhält so mit den Matrixelementen $\vec{M}_{eg}$ die in eine Mode emittierte Leistung:

$$\langle P_{eg}\rangle = \frac{4}{3}\frac{\omega_{eg}^4}{4\pi\epsilon_0 c^3} \cdot \left|\vec{M}_{eg}\right|^2 \tag{14.4.13}$$

Andererseits gilt mit dem Einsteinkoeffizienten A_{eg} für die abgestrahlte Leistung:

$$\langle P_{eg}\rangle = N_e \cdot A_{eg} \cdot \hbar\omega_{eg} \tag{14.4.14}$$

Aus dem Vergleich von (14.4.13) und (14.4.14) erhält man dann folgenden Ausdruck:

$$\boxed{A_{eg} = \frac{1}{3}\frac{\omega_{eg}^3}{4\pi\epsilon_0 c^3\hbar} \cdot \left|\vec{M}_{eg}\right|^2} \tag{14.4.15}$$

14.4.2 Lebensdauer und nicht-strahlende Übergänge

Die folgende Abb. 14.6 zeigt, wie die Energie eines angeregten Zustandes verloren gehen kann. Dabei kann es neben der spontanen Emission (charakterisiert durch den Koeffizienten A_{eg}) noch zu Fluoreszenz-Übergängen (charakterisiert durch $A_e i, i = 1, 2, ...$) und zu inelastischen Stößen (strahlungsloser Übergang, charakterisiert durch $R_{ei}, i = 1, 2, ...$) kommen. Bei inelastischen Stößen wird die Energie des angeregten Elektrons nicht als Strahlung frei. Sie kann z.B. in Gitterschwingungen im Kristall o.ä. umgesetzt werden. Die verschiedenen Übergangskoeffizienten addieren sich für jeden angeregten Zustand $|e\rangle$ zu zwei Konstanten:

$$A_e = \sum_i A_{ei} \quad \text{und} \quad R_e = \sum_i R_{ei} \tag{14.4.16}$$

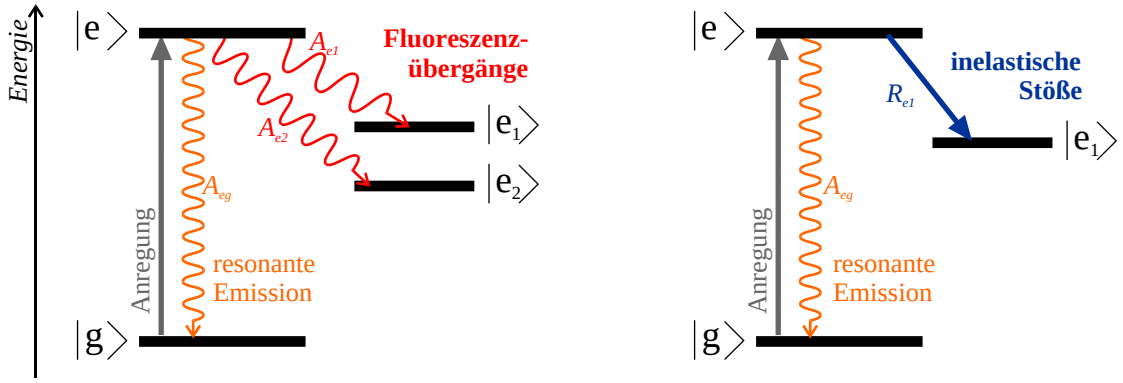


Abb. 14.6: Abregung eines Niveaus $|e\rangle$ durch spontane Resonante Emission, Fluoreszenz (links) und inelastische Stöße (rechts)

Mit der Definition der Einstein-Koeffizienten kann man nun **Ratengleichungen** für die Lebensdauer der Zustände aufstellen:

$$\frac{\mathrm{d}N_e}{\mathrm{d}t} = -\sum_i (A_{ei} + R_{ei}) \cdot N_e = -(A_e + R_e) \cdot N_e \tag{14.4.17}$$

Diese Differentialgleichung hat eine einfache Lösung:

$$\boxed{N_e(t) = N_e(0) \cdot \mathrm{e}^{-(A_e+R_e)\cdot t} = N_e(0) \cdot \mathrm{e}^{-t/\tau_e} \quad \text{mit} \quad \tau_e = \frac{1}{A_e + R_e}} \tag{14.4.18}$$

Dabei wird $\tau_e = \frac{1}{A_e+R_e}$ als **effektive Lebensdauer** bezeichnet. Berücksichtigt man nur die Fluoreszenz-Anteile, so erhält man die sog. **mittlere Lebensdauer** $\bar{t} = \frac{1}{A_e}$.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Experimentelle Bestimmung der spontanen Lebensdauer: Wird die Energie durch Stöße mit anderen Gasatomen abgegeben, so kann man die Rate R_e auch so formulieren:

$$R_e = n \cdot \overline{v} \cdot \sigma_e^{\text{inelastisch}} \tag{14.4.19}$$

Dabei ist n die Teilchendichte, die man aus der allgemeinen Gasgleichung $pV = nk_BT$ ableiten kann und $\sigma_e^{\text{inelastisch}}$ der Wirkungsquerschnitt des Stoßprozesses. Die mittlere Geschwindigkeit erhält man aus der allgemeinen Gastheorie:

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi\mu}}$$

Dabei ist μ die effektive Masse des Stoß-Systems. Für die Lebensdauern gilt dann:

$$\underbrace{\frac{1}{\tau_{\text{eff}}}}_{=A_e+R_e} = \underbrace{\frac{1}{\tau_{\text{spontan}}}}_{=A_{eg}} + \underbrace{n_B \cdot \overline{v} \cdot \sigma_e^{\text{inelastisch}}}_{=R_e} \tag{14.4.20}$$

Dies beschreibt eine Gerade, wenn man $n \cdot \overline{v}$ gegen $1/\tau_{\text{eff}}$ aufträgt. Aus der Extrapolation kann dann $1/\tau_{\text{spontan}}$ als Achsenabschnitt und $\sigma_e^{\text{inelastisch}}$ als Steigung extrahiert werden. Dies zeigt Abb. 14.7.

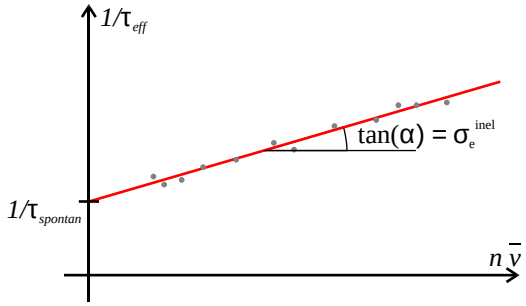


Abb. 14.7: Stern-Volmer-Plot

14.4.3 Linienbreite

Auch bei beliebig großer Auflösung eines Spektrometers hat die Linienbreite eines atomaren Überganges eine Mindestbreite. Die Breite eines solchen Überganges wird als **Halbwertsbreite** angegeben, es gilt:

$$\begin{aligned} \delta\nu &= |\nu_i - \nu_k| \quad \text{oder} \\ \delta\omega &= 2\pi \cdot \delta\nu \quad \text{oder} \\ \delta\lambda &= \left|\frac{c}{\nu_i} - \frac{c}{\nu_k}\right| = \frac{\lambda}{\nu}\dot{\delta}\nu \end{aligned} \tag{14.4.21}$$

Dabei sind ν_i und ν_k die Frequenzen bei denen die Linienintensität auf $I_{\text{max}}/2$ abgefallen ist. Außerdem wird noch das Maß der **relativen Linienbreite** verwendet:

$$\left|\frac{\delta\nu}{\nu}\right| = \left|\frac{\delta\omega}{\omega}\right| = \left|\frac{\delta\lambda}{\lambda}\right| \tag{14.4.22}$$

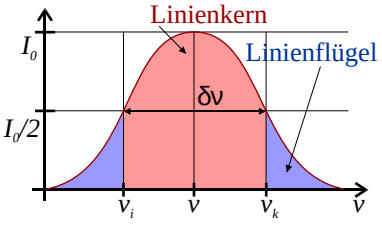


Abb. 14.8: zur Breite einer Spektrallinie

Für die Verbreiterung einer Spektrallinie gibt es verschiedene Gründe:

- Aufgrund der **Energie-Zeit-Unschärfe** (siehe Formel (4.3.3) in Abschnitt 4.3) führt die Lebensdauer τ eines Zustandes zu einer endlichen Energie-Unschärfe δE, die aber für stabile Zustände gegen null geht:

$$\delta E \geq \frac{\hbar}{2\tau} \tag{14.4.23}$$

- Durch die (zufällige) Abstrahlrichtung der Photonen und die unterschiedliche Relativgeschwindigkeiten der Atome zum Detektor ergibt sich eine Verbreiterung der Linie aufgrund des **Doppler-Effektes**.
- Die Wechselwirkung der emittierten Photonen mit den Nachbaratomen führt zu einer Verschiebung der atomaren Energieniveaus.

natürliche Linienbreite: Ein atomarer Übergang kann als elektrischer Dipol modelliert werden. Nach Aufnahme eines Photons führt dieser eine gedämpfte Schwingung aus. Mit einer Dämpfungskonstante $\gamma \ll \omega_0$ und einer Resonanzfrequenz ω erhält man daher die folgende Lösung der Bewegungsgleichung des Dipolmomentes $\vec{p} = e \cdot [0, 0, x]^t$:

$$x \approx x_0 \, \mathrm{e}^{-(\gamma/2)t} \cdot \cos(\omega t) \tag{14.4.24}$$

Aufgrund der exponentiellen Dämpfung kommt es zu einer Veränderung der Frequenz mit der Zeit t. Man kann die Frequenzbreite (das Linienprofil) einer solchen Schwingung berechnen, wenn man seine Fourier-Transformierte berechnet. Es ergibt sich:

$$A(\omega) = \frac{x_0}{\sqrt{8\pi}} \cdot \left[\frac{1}{\mathrm{i}(\omega_0 - \omega) + \gamma/2} + \frac{1}{\mathrm{i}(\omega_0 + \omega) + \gamma/2} \right] \tag{14.4.25}$$

Das Betragsquadrat dieser Funktion (= Power-Spectrum) gibt die Intensitätsverteilung bei einem solchen Übergang an. Es ergibt sich ein Lorenz-Profil:

$$\boxed{I(\omega) = |A(\omega|^2 = \frac{\text{const}}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}} \tag{14.4.26}$$

Diese Funktion hat eine Halbwertsbreite von γ und ein (eigentlich zwei) um $\pm\omega_0$ zentriertes Maximum. In Abb. 14.9 ist das ganze illustriert.

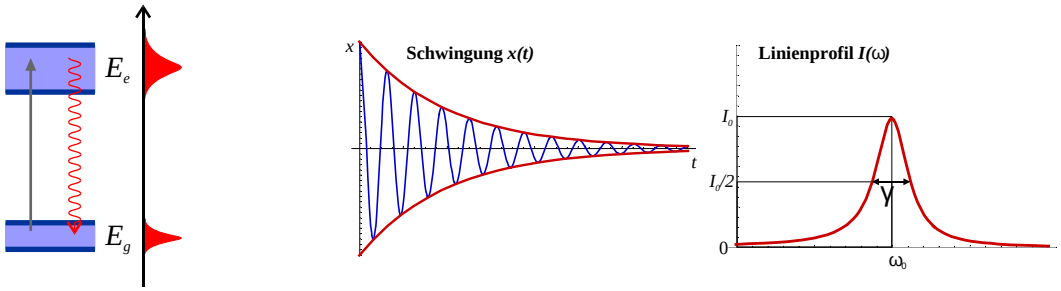


Abb. 14.9: Schema des verbreiterten Überganges; exponetiell gedämpfte harmonische Schwingung und ihr Power-Spectrum (Lorenz-Profil).

Diese Linienbreite γ heißt **natürliche Linienbreite**, weil sie durch die gedämpfte Schwingung, also endliche Abstrahldauer, des atomaren Überganges erzeugt wird. Die Größenordnung der natürlichen Linienbreite sind etwa $10\,\mathrm{MHz}$ bei einer Lebensdauer von $\tau = 16\,\mathrm{ns}$.

Doppler-Verbreiterung: Die Atome in einem Gas bewegen sich in zufällige, aber gleichverteilte, Richtungen. Angenommen das Atom hat die Geschwindigkeit $\vec{v}$ relativ zum Detektor, dann misst man am Detektor die Frequenz

$$\omega_d = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v} \quad \text{mit} \quad \left|\vec{k}\right| = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{14.4.27}$$

Dabei ist $\vec{k}$ der Wellenvektor des Photons und gibt die Richtung an, in das das Photon ausgesannt wurde. Umgekehrt nimmt das Atom eine eingestrahlte Welle der Frequenz ω und des Wellenvektors $\vec{k}$ mit der verschobenen Frequenz ω' wahr:

$$\omega' = \omega - \vec{k} \cdot \vec{v} \tag{14.4.28}$$

In einem thermischen Gas folgt die Geschwindigkeit der Atome einer Boltzmann-Verteilung. Das bedeutet, dass eine Richtungskomponente z.B. v_z) Gauß-verteilt ist. Es gilt also:

$$n(v_z) = \frac{N}{v_w \sqrt{\pi}} \, \mathrm{e}^{-(v_z/v_w)^2} \tag{14.4.29}$$

Dabei ist $v_w = \sqrt{2k_B T/m}$ die wahrscheinlichste Geschwindigkeit eines Atoms. Nimmt man an, dass $\vec{k} = [0, 0, k_z]^t$ nur eine z-Komponente hat, so kann man (14.4.28) auch so schreiben:

$$\omega' = \omega - k_z v_z \quad \Rightarrow \quad v_z = \frac{\omega - \omega'}{k_z}, \quad \mathrm{d}v_z = \frac{1}{k_z}\mathrm{d}\omega \tag{14.4.30}$$

Damit kann man (14.4.29) auf Frequenzen umschreiben und erhält eine Gauß-förmige Verbreiterung der Absorptionslinie:

$$n(\omega) \propto \mathrm{e}^{-(\omega-\omega_0)^2} \tag{14.4.31}$$

Man erhält noch die Breite dieser Verteilung zu

$$\delta\omega_D = \frac{\omega_0}{c} \cdot \sqrt{\frac{8k_B T \cdot \ln 2}{m}} \propto \sqrt{\frac{T}{m}} \quad \text{und damit} \quad n(\omega) = n_0 \cdot \mathrm{e}^{-\left[(\omega-\omega_0)/(0.6\delta\omega_D)\right]^2} \tag{14.4.32}$$

Die Doppler-Verbreiterung einer Spektrallinie liegt üblicherweise etwa zwei Größenordnungen über der natürlichen Linienbreite (bei Raumtemperatur).

Stoßverbreiterung: Es können elastische und inelastische Stöße zwischen den Atomen eines Gases vorkommen. Bei **elastischen Stößen** nähern sich zwei Atome A und B bis auf einen Abstand R_{min} an. Je nach dem Abstand $R(A,B)$ verschieben sich die Energieniveaus der einzelnen Atome etwas, das sich die Wellenfunktionen leicht überlappen. Dies führt zu einer Frequenzverschiebung in der Absorption und Emission bei atomaren Übergängen. Aufgrund der statistischen Verteilung der Stoßabstände R im Gas bewirkt dieser Prozess auch eine Verbreiterung der Linie. Man kann dies auch so interpretieren: Während des Vorbeifluges stört das Atom B die Frequenz des Überganges. Dies führt insgesamt zu einer Phasenverschiebung in der Abstrahlung. Dauert die Störung lange genug an, so erhält man zwei getrennte, sich außer Phase befindende, Wellenzüge.

Bei inelastischen Stößen wird ein Teil der Energie nicht als Strahlung abgegeben, sondern in Bewegungsenergie umgesetzt. Andersherum kann die Energie auch durch einen Stoß erhöht werden. Dies führt ebenfalls zu einer Verbreiterung der Linienprofile.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

15 Festkörperphysik

15.1 Grundlegende Eigenschaften von Festkörpern

In diesem Abschnitt sollen einige Größen definiert und erklärt werden, die für die Festkörperphysik grundlegend sind und im folgenden gebraucht werden.

15.1.1 Aufbau von Festkörpern

Ein kristalliner Festkörper besteht aus einem regelmäßigen Gitter von Atomen. Diese befinden sich (idealerweise) an den Minima der potentiellen Energie. Dabei bestimmen verschiedene Bindungsverhältnisse die potentielle Energie zwischen zwei Atomen:

- **Ionenkristall:** Die Ionenbindung kommt durch die elektrostatische Anziehung entgegengesetzt geladener Ionen zustande. Damit gilt $\phi(r) \propto -\frac{1}{r}$
- **van-der-Waals-Kräfte:** Die Bindung von ungeladenen Molekülen erfolgt durch die Wechselwirkung der durch Fluktuationen in der Elektronenverteilung entstehenden Dipolmomente. Darum gilt $\phi(r) \propto -\frac{1}{r^6}$. Werden die Kerne zu weit angenähert, so stoßen sie sich aufgrund des Pauli-Prinzips gegenseitig ab. Dort gilt $\phi(r) \propto \frac{1}{r^{12}}$. Beispiele sind etwa Molekülkristalle, z.B. aus Ethen oder Kristalle aus Edelgasen.
- **kovalente Bindung:** hier überlagern sich die atomaren Orbitale und bilden Molekülorbitale. Das sind Zustände, in denen ein Elektron zwei oder mehr Atomrümpfen zugeordnet wird. Der Diamant ist z.B. ein kovalent gebundener Kristall.
- **Metallbindung:** Hier sind die (positiv geladenen) Atomrümpfe zu einem Gitter angeordnet. Das Valenzelektron aller Atome ist quasi frei und kann sich im gesamten Festkörper bewegen. Diese „verschmierten“ Elektronen bewirken die Bindung. Beispiele sind natürlich alle Metalle, wie Eisen usw.
- **Wasserstoff-Brücken-Bindung:** Hier wechselwirken ebenfalls Dipolmomente miteinander. Im H_2O-Molekül besitzt der Sauerstoff eine wesentlich größere Elektronegativität, wie der Wasserstoff, sodass er die Elektronen stärker zu sich hinzieht. Dies führt dazu, dass das Wassermolekül ein permanentes Dipolmoment aufweist (Teilladungen $\delta_\pm$). Zwei solcher Dipolmomente können nun zu einer Bindung zusammenkoppeln:

  $$H - O - H^{\delta+} \cdots\cdots {}^{\delta-}O - H_2$$

  Ein Beispiel für einen solchen Kristall ist Wassereis.

In einem amorphen Festkörper ist die Anordnung der Atome nicht mehr regelmäßig. Die Bindungstypen sind aber noch die selben.

15.2 Phononen (Gitterschwingungen)

15.2.1 Adiabatische Näherung

Ein Kristall (periodisches Gitter von Atomen) kann zu Schwingungen angeregt werden. Dabei schwingen die Atome um ihre Ruhelage im Kristallpotential ϕ. Zunächst beginnt man aber etwas allgemeiner mit dem Hamiltonian der Atome und Elektronen im Festkörper:

$$\hat{H}_0 = \sum_k \frac{\hat{\vec{P}}_k^2}{2M_k} + \sum_i \frac{\hat{\vec{p}}_i^2}{2m_e} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{\left|\hat{\vec{r}}_i - \hat{\vec{r}}_j\right|} + \sum_{k<l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{\left|\hat{\vec{R}}_k - \hat{\vec{R}}_l\right|} - \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{\left|\hat{\vec{r}}_i - \hat{\vec{R}}_k\right|} \tag{15.2.1}$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\sum_k \frac{m_e}{M_k}\hat{\vec{P}}_k^2 + \frac{1}{2}\sum_i \hat{\vec{p}}_i^2 + m_e e^2 \left(\sum_{i<j} \frac{1}{\left|\hat{\vec{r}}_i - \hat{\vec{r}}_j\right|} + \sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{\left|\hat{\vec{R}}_k - \hat{\vec{R}}_l\right|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{\left|\hat{\vec{r}}_i - \hat{\vec{R}}_k\right|} \right) \tag{15.2.2}$$

In (15.2.1) und (15.2.2) beschreiben die ersten zwei Terme die kinetische Energie der Atomkerne und der Elektronen. Danach folgt die elektromagnetische Wechselwirkung der Elektronen untereinander, der Kerne untereinander und der Elektronen mit den Kernen. In der zweiten Formel (15.2.2) wurden die Skalen transformiert, sodass nur noch wenige Parameter übrig bleiben. Für das Verhältnis von Elektronen- zu Kernmasse gilt $\frac{m_e}{M_k} < \frac{1}{1800}$, sodass man die kinetische Energie im $\hat{\mathrm{H}}$ gegenüber der Energie der Elektronen vernachlässigen kann. Ist man also nur an der Bewegung der Elektronen interessiert (z.B. bei der Aufklärung der Bandstruktur von Metallen), so kann man die kinetische Energie der Kerne vernachlässigen. Dies nennt man die **adiabatische** oder **Born-Oppenheimer-Näherung**. Sie bedeutet, dass die Elektronenbewegung so schnell erfolgt, dass sie jeder Veränderung der Lage der Kerne sofort folgen kann. Mit diese Näherung erhält man den einfacheren adiabatischen Hamiltonian:

$$\hat{\mathrm{H}}_a = \frac{1}{2}\sum_i \hat{\vec{\mathrm{p}}}_i^2 + m_e e^2 \left(\sum_{i<j} \frac{1}{\left|\hat{\vec{\mathrm{r}}}_i - \hat{\vec{\mathrm{r}}}_j\right|} + \sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{\left|\hat{\vec{\mathrm{R}}}_k - \hat{\vec{\mathrm{R}}}_l\right|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{\left|\hat{\vec{\mathrm{r}}}_i - \hat{\vec{\mathrm{R}}}_k\right|} \right) \tag{15.2.3}$$

Man kann nun folgende Darstellung von $\hat{\mathrm{H}}$ finden. Dabei bezeichnet $\hat{\mathrm{I}} = \frac{1}{2}\sum_k \frac{m_e}{M_k}\hat{\vec{\mathrm{P}}}_k^2$ die kinetische Energie der Elektronen:

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}_a + \hat{\mathrm{I}} \tag{15.2.4}$$

Damit wird deutlich, dass man so den Einfluss der Kernbewegung mit der Störungstheorie aus Abschnitt 5 behandeln kann. Das Potential Φ_{Elektron}, in dem sich die Elektronen bewegen kann nun als Funktion der Elektron-Koordinaten (Operatoren $\hat{\vec{\mathrm{r}}}_i$) und der Kernkoordinaten (Parameter $\vec{R}_k$) angenommen werden:

$$\hat{\mathrm{H}}_a = \frac{1}{2}\sum_i \hat{\vec{\mathrm{p}}}_i^2 + \Phi_{\text{Elektron}}(\hat{\vec{\mathrm{r}}}_1, ..., \hat{\vec{\mathrm{r}}}_N; \vec{R}_1, ..., \vec{R}_N) \tag{15.2.5}$$

Die Kerne bewegen sich in dieser Näherung in einem Potential $\Phi_K(\vec{R}_1, ..., \vec{R}_N)$, das von den Kernkoordinaten $\vec{R}_k$ (und den Elektronenkoordinaten) abhängt. Im nächsten Unterabschnitt wird gezeigt, wie man dieses Potential behandeln kann.

15.2.2 harmonische Näherung

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, wie man mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung die Kern- von der Elektronenbewegung entkoppeln kann. Die Kerne bewegen sich danach in einem Potential $\Phi_K(\vec{R}_1, ..., \vec{R}_N)$, das von den Koordinaten aller Kerne abhängt. Hier soll nun ein Weg gezeigt werden, wie man mit diesem (bisher unbekannten) Potential umgehen kann. Dazu betrachtet man zunächst, die Position eines Atoms im Festkörper. Sie lässt sich (wie in Abb. 15.1 gezeigt) in mehrere Anteile aufspalten:

$$\vec{r}_{n\alpha} = \vec{R}_n + \vec{r}_\alpha + \vec{u}_{n\alpha} = \vec{R}_{0n\alpha} + \vec{u}_{n\alpha} \tag{15.2.6}$$

Dabei ist $\vec{R}_n$ der Aufpunkt der Gitterzelle, in der sich das Atom befindet. Hierbei handelt es sich um einen Gittervektor, der sich als Linearkombination der Gitterbasisvektoren darstellen lässt:

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \tag{15.2.7}$$

Der Vektor $\vec{r}_\alpha$ beschreibt die Position des Atomes α in der Gitterzelle und $\vec{u}_{n\alpha}$ schließlich ist die Auslenkung dieses Atoms aus seiner Ruhelage $\vec{R}_{0n\alpha}$.

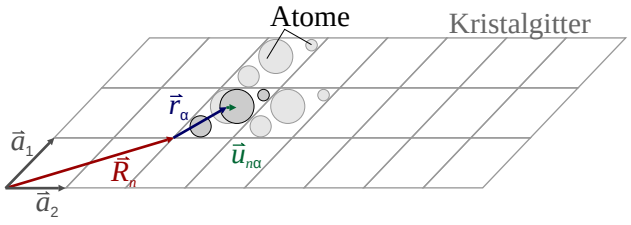


Abb. 15.1: Aufspaltung der Position eines Atomes im Kristallgitter

Die potentielle Gesamtenergie des Systems erhält man als Summe über alle Paarwechselwirkungen zwischen allen Atom- und Ionenpaaren:

$$\Phi_K(..., \vec{r}_{n\alpha}, ...) = \sum_{n\alpha \neq m\beta} \phi(\vec{r}_{n\alpha} - \vec{r}_{m\beta}) = \sum_{n\alpha \neq m\beta} \phi(\vec{R}_{0n\alpha} - \vec{R}_{0m\beta} + \vec{u}_{n\alpha} - \vec{u}_{m\beta}) \tag{15.2.8}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Dabei ist $\phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ das Wechselwirkungspotential zwischen zwei Atomen. Hierbei kann es sich z.B. um ein Coulomb-Potential (Ionenkristall) oder ein Lennard-Jones-Potential handeln, wie es in Abb. 15.2 gezeigt ist.

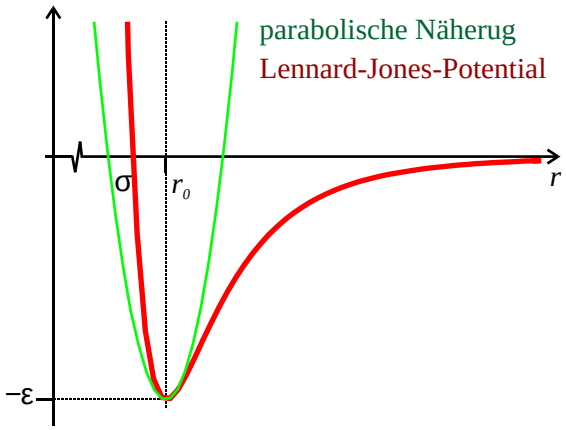


Abb. 15.2: Lennard-Jones-Potential mit parabolischer Näherung

Nun wird das Potential $\Phi_K(..., \vec{r}_{n\alpha}, ...)$ um die relative Auslenkung $\vec{u}_{n\alpha} - \vec{u}_{m\beta}$ (=relative Abweichung aus der Ruhelage $\vec{R}_{0n\alpha} - \vec{R}_{0m\beta}$) entwickelt. Man erhält dann:

$$\Phi_K(..., \vec{r}_{n\alpha}, ...) = \sum_{n\alpha \neq m\beta} \phi(\vec{R}_{0n\alpha} - \vec{R}_{0m\beta}) + \sum_{n\alpha \neq m\beta} (\vec{u}_{n\alpha} - \vec{u}_{m\beta}) \cdot \vec{\nabla}\phi(\vec{R}_{0n\alpha} - \vec{R}_{0m\beta}) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha \neq m\beta} \left[\vec{u}_{n\alpha} - \vec{u}_{m\beta} \cdot \vec{\nabla}\right]^2 \phi(\vec{R}_{0n\alpha} - \vec{R}_{0m\beta}) + ... \quad (15.2.9)$$

Dabei ist der erste Term die potentielle Energie der Ruhelage, die man durch Verschieben des Energienullpunktes auf null setzen kann. Der zweite Term summiert über alle Kräfte $\vec{\nabla}\phi$ auf alle Atome im Gleichgewichtszustand. Da diese stationär ist muss auch dieser Term verschwinden, sonst würde sich eine Bewegung der Atome ergeben. Es bleibt also der dritte, quadratische Term. Die Entwicklung kann natürlich noch fortgeführt werden, für die Einführung der Gitterschwingungen genügt hier aber die zweite Ordnung, sodass man das Potential in der **harmonischen Näherung** schreiben kann, als:

$$\Phi_K^{\text{harmon}} \approx \frac{1}{2} \sum_{n\alpha \neq m\beta} \left[\vec{u}_{n\alpha} - \vec{u}_{m\beta} \cdot \vec{\nabla}\right]^2 \phi(\vec{R}_{0n\alpha} - \vec{R}_{0m\beta}) \quad (15.2.10)$$

Mit Hilfe dieses Potentials kann man in Analogie zum Federpotential $V = \frac{k}{2}x^2$ die zweiten Ableitungen als verallgemeinerte Kopplungskonstanten auffassen:

$$C_{n\alpha i}^{m\beta j} = \frac{\partial^2 \Phi_K^{\text{harmon}}}{\partial r_{n\alpha i}\, \partial r_{m\beta j}}, \qquad i, j \in \{x, y, z\} \quad (15.2.11)$$

Man kann sich also die Gitteratome durch Federn der Härte $C_{n\alpha i}^{m\beta j}$ verbunden vorstellen.

15.2.3 Normalkoordinaten und lineare Kette

Nachdem das Potential Φ_K^{harmon} nun auf einen quadratischen Term zurückgeführt wurde kann man damit beginnen die Lösungen dieses Vielteilchenproblems zu ermitteln. Dazu vereinfacht man das Problem nochmals ein wenig: Man betrachtet nun nur noch eine lineare Kette von Atomen, die durch Federn der Stärke C verbunden sind. Dieses Modell ist auch für reale Festkörper nicht so schlecht, wenn man beachtet, dass ganze Gitterebenen gegeneinander schwingen. Auch die Beschränkung auf nächste Nachbarn entspricht den Gegebenheiten im Kristall, weil die Wechselwikungspotentiale relativ schnell (auf der Skala von zwei Atomabständen) abfallen. Man erhält also folgenden Hamiltonian:

$$\hat{\mathrm{H}} = \sum_{s=1}^{N} \left\{ \frac{1}{2M} \hat{\mathrm{p}}_s^2 + \frac{C}{2} (\hat{\mathrm{x}}_{s+1} - \hat{\mathrm{x}}_s)^2 \right\} \quad (15.2.12)$$

Um die Periodizität des Problemes (Kristallgitter) auszunutzen führt man eine Variablentransformation durch:

$$\hat{\mathrm{x}}_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \hat{\mathrm{X}}_q \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}qsa} \quad \text{bzw.} \quad \hat{\mathrm{X}}_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_s \hat{\mathrm{x}}_s \, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}qsa} \quad (15.2.13)$$

Diese Transformation entspricht der diskreten Fouriertransformation (DFT) der Koordinaten. Man nimmt also die Fourierkoeffizienten des Gitters als Koordinaten. Der Index $s \in \mathbb{N}$ nummeriert einfach die Atome der Kette durch. Es also bleibt dabei noch zu klären, über welche q hier summiert wird. Dafür betrachtet man das Modell der linearen Kette. Da der Festkörper sehr groß sein soll ($N \gg 1$) kann man beliebige (mathematisch geschickte) Randbedingungen fordern, ohne die Ergebnisse stark zu beeinflussen. Deswegen sollen hier periodische Randbedingungen angenommen werden:

$$x_1 = x_N \tag{15.2.14}$$

Dies führt zu einer maximalen Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = L$, wobei die Länge der Kette mit $L = N \cdot a$ festgelegt ist. Eine Schwingung der Welle muss mindestens 3 Gitterpunkte umfassen, damit sie sinnvoll in das Modell passt (Nyquist-Theorem). Die kleinste Wellenlänge im Modell ist also $\lambda_{\text{min}} = 2a$, wobei a der Abstand zweier Atome im Gitter ist. Daraus erhält man den minimalen und den maximalen Wellenvektor $q_{\text{min}} = -\frac{\pi}{a}$ und $q_{\text{max}} = \frac{\pi}{a}$. Dazwischen liegen N mögliche Wellenvektoren im Abstand $\frac{2\pi}{L}$. Es gilt also insgesamt[1]:

$$q = \frac{2\pi}{L} \cdot p = \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{p}{N}, \quad p = 0, \pm 1, \pm 2, ..., \pm\frac{N}{2} \tag{15.2.19}$$

Der Wellenvektor q wurde so gewählt, dass die Längen symmetrisch um $q = 0$ liegen. Dies ist aber aufgrund der Periodizität des Problems eine willkürliche Festlegung. Die Transformation für den Impuls/Wellenvektor $\hat{\mathrm{p}}_s$ lautet analog:

$$\hat{\mathrm{p}}_s = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \hat{\mathrm{P}}_q \, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}qsa} \quad \text{bzw.} \quad \hat{\mathrm{P}}_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_s \hat{\mathrm{p}}_s \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}qsa} \tag{15.2.20}$$

Man kann nun zeigen, dass auch $\hat{\mathrm{X}}_s$ und $\hat{\mathrm{P}}_q$ ein Paar konjugierter Variablen (siehe Abschnitt 3.1 und Abschnitt 3.2) bilden, indem man die Kommutator-Relation

$$[\hat{\mathrm{x}}_s, \hat{\mathrm{p}}_q] = \mathrm{i}\hbar\delta_{s,q} \tag{15.2.21}$$

ausnutzt. Es gilt dann nämlich weiter:

$$\begin{aligned}
[\hat{\mathrm{X}}_{q'}, \hat{\mathrm{P}}_q] &= \frac{1}{N}[\sum_s \hat{\mathrm{x}}_s \, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}q'sa}, \sum_r \hat{\mathrm{p}}_r \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}qra}] = \\
&\underset{(2.3.8)}{=} \frac{1}{N} \sum_r [\sum_s \hat{\mathrm{x}}_s \, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}q'sa}, \hat{\mathrm{p}}_r \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}qra}] \underset{(2.3.8)}{=} \frac{1}{N} \sum_r \sum_s [\hat{\mathrm{x}}_s \, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}q'sa}, \hat{\mathrm{p}}_r \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}qra}] = \\
&= \frac{1}{N} \sum_r \sum_s [\hat{\mathrm{x}}_s, \hat{\mathrm{p}}_r] \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}a(qr-q's)} \underset{(15.2.21)}{=} \frac{1}{N} \sum_r \sum_s \mathrm{i}\hbar\delta_{s,r} \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}a(qr-q's)} = \\
&= \frac{\mathrm{i}\hbar}{N} \sum_s \mathrm{e}^{\mathrm{i}as(q-q')} \underset{p=\frac{2\pi}{a}\cdot\frac{n}{N}}{=} \frac{\mathrm{i}\hbar}{N} \sum_s \mathrm{e}^{\mathrm{i}2\pi s(n-n')/N} = \mathrm{i}\hbar\delta_{q,q'}
\end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde die Fourier-Darstellung des Kronecker-Delta verwendet. Dies entspricht der Vollständigkeitsrelation der diskreten Fourier-Basis, bzw. der Orthogonalität deren Basisvektoren $\mathrm{e}^{\mathrm{i}2\pi sn/N}$:

$$\sum_r \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(q-q')ra} = N\delta_{q,q'} \tag{15.2.22}$$

Damit sind also auch $\hat{\mathrm{X}}_q$ und $\hat{\mathrm{P}}_q$ konjugierte Variablen. Dieses Ergebnis wird sich später noch als nützlich für die Analogie zum quantenharmonischen Oszillator (siehe Abschnitt 8) erweisen. Mit diesen neuen Operatoren kann

[1] In der klassischen Betrachtung erhält man die folgende Differentialgleichung für die Gitterschwingungen:

$$M \cdot \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = C \cdot (u_{n+1} - u_n) + C \cdot (u_{n-1} - u_n). \tag{15.2.15}$$

Dafür kann man eine einfache Lösung für die Auslenkung des n-ten Atoms $u_n(t) = U(q) \cdot \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega_q t - qan)}$ finden. Daraus ergibt sich durch Einsetzen die Dispersionsrelation:

$$\omega^2 = \frac{2C}{M}[1 - \cos qa]. \tag{15.2.16}$$

Nimmt man weiter periodische Randbedingungen $u_0(t) = u_N(t)$ bei einer linearen Kette der Länge $L = Na$. Daraus ergibt sich dann weiter

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}qa} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}qaN} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{e}^{\mathrm{i}qa(N-1)} = 1. \tag{15.2.17}$$

Daraus ergibt sich die Bedingung $qa(N-1) = 2\pi m, m \in \mathbb{Z}$, oder:

$$q = \frac{2\pi a}{N-1} \cdot m = \frac{2\pi}{L-a} m \approx \frac{2\pi}{L} m, \quad m \in \mathbb{Z} \tag{15.2.18}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

man nun den Hamiltonian (15.2.12) umformulieren:

$$\sum_{s=1}^{N}\hat{\mathrm{p}}_s^2 = \frac{1}{N}\sum_{s=1}^{N}\left(\sum_q \hat{\mathrm{P}}_q\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}qsa}\right)^2 = \frac{1}{N}\sum_s\sum_q\sum_{q'}\hat{\mathrm{P}}_q\hat{\mathrm{P}}_{q'}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(q+q')sa} =$$
$$= \frac{1}{N}\sum_q\sum_{q'}\hat{\mathrm{P}}_q\hat{\mathrm{P}}_{q'}\delta_{-q,q'} = \frac{1}{N}\sum_q\hat{\mathrm{P}}_q\hat{\mathrm{P}}_{-q} \tag{15.2.23}$$

$$\sum_{s=1}^{N}[\hat{\mathrm{x}}_{s+1}-\hat{\mathrm{x}}_s]^2 = \frac{1}{N}\sum_s\left[\sum_q\hat{\mathrm{X}}_q\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}q(s+1)a}-\sum_q\hat{\mathrm{X}}_q\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}qsa}\right]^2 = \frac{1}{N}\sum_s\left[\sum_q(\mathrm{e}^{\mathrm{i}qa}-1)\hat{\mathrm{X}}_q\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}qsa}\right]^2 =$$
$$= \frac{1}{N}\sum_s\sum_q\sum_{q'}\hat{\mathrm{X}}_q\hat{\mathrm{X}}_{q'}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}qa}-1)\cdot(\mathrm{e}^{\mathrm{i}q'a}-1)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(q+q')sa} =$$
$$= \frac{1}{N}\sum_q\sum_{q'}\hat{\mathrm{X}}_q\hat{\mathrm{X}}_{q'}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}qa}-1)\cdot(\mathrm{e}^{\mathrm{i}q'a}-1)N\delta_{q,-q'} = \sum_q\hat{\mathrm{X}}_q\hat{\mathrm{X}}_{-q}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}qa}-1)\cdot(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}qa}-1) =$$
$$= \frac{1}{N}\sum_q\hat{\mathrm{X}}_q\hat{\mathrm{X}}_{-q}\cdot(1-\mathrm{e}^{\mathrm{i}qa}-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}qa}+1) = 2\sum_q\hat{\mathrm{X}}_q\hat{\mathrm{X}}_{-q}\cdot(1-\cos qa) \tag{15.2.24}$$

Mit diesen Ergebnissen kann man den Hamiltonian (15.2.12) nun umschreiben:

$$\hat{\mathrm{H}} = \sum_{q=1}^{N}\left\{\frac{1}{2M}\hat{\mathrm{P}}_q\hat{\mathrm{P}}_{-q}+C\cdot(1-\cos qa)\cdot\hat{\mathrm{X}}_q\hat{\mathrm{X}}_{-q}\right\} = \sum_{q=1}^{N}\left\{\frac{1}{2M}\hat{\mathrm{P}}_q\hat{\mathrm{P}}_{-q}+\frac{M\omega_q^2}{2}\cdot\hat{\mathrm{X}}_q\hat{\mathrm{X}}_{-q}\right\} \tag{15.2.25}$$

Dabei wurde die Oszillatorfrequenz ω_q so definiert:

$$\omega_q = \sqrt{\frac{2C}{M}(1-\cos ka)} \tag{15.2.26}$$

Dies entspricht gerade der auch klassisch erhaltenen Phonon-Dispersionsrelation (15.2.16). Sie ist (für kontinuierliches q) in Abb. 15.3 aufgetragen.

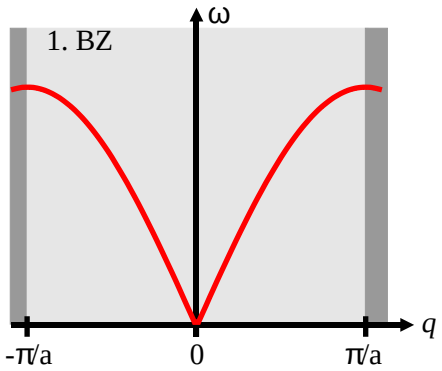


Abb. 15.3: Phononendispersionsrelation für eine 1D-Kette und nächste-Nachbarn-Wechselwirkung. Die 1. Brillouin-Zone (1. BZ) ist hellgrau schattiert. In der Nähe von $q = 0$, also für Wellenlängen $\lambda \approx L$ ergibt sich nahezu lineare Dispersion. An den Rändern der 1. Brillouin-Zone (1. BZ) gilt $\lambda \approx 2a$. Dort ergeben sich stehende Wellen.

Nun kann man aus (15.2.25) die Bewegungsgleichungen extrahieren. Nach der Heisenberg-Gleichung (4.7.5) gilt:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\hat{\mathrm{X}}_q}{\mathrm{d}t} = [\hat{\mathrm{X}}_q,\hat{\mathrm{H}}] = \mathrm{i}\hbar\frac{1}{M}\hat{\mathrm{P}}_{-q} \tag{15.2.27}$$

Damit folgt durch Einsetzen weiter (die Energie ist erhalten!):

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}^2\hat{\mathrm{X}}_q}{\mathrm{d}t^2} = [\dot{\hat{\mathrm{X}}}_q,\hat{\mathrm{H}}] = \frac{1}{M}[\hat{\mathrm{P}}_{-q},\hat{\mathrm{H}}] = \mathrm{i}\hbar\omega_q^2\hat{\mathrm{X}}_q \tag{15.2.28}$$

Dieses Ergebnis entspricht aber der Bewegungsgleichung eines harmonischen Oszillators, sodass man sofort die Energieeigenwerte des Hamiltonian $\hat{\mathrm{H}}$ angeben kann (siehe Ergebnisse von Abschnitt 8):

$$E_q = \left(n_q+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_q \tag{15.2.29}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Dabei gibt n_q die Besetzung der Oszillator-Mode q an. Man kann die Gitterschwingungen also als System von N ungekoppelten harmonischen Oszillatoren auffassen, deren Frequenzen durch ω_q mit den diskreten Werten für $q = \frac{2\pi}{L} \cdot p, \quad p \in \mathbb{N}$ gegeben sind. Nun kann man natürlich weiter noch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $\hat{a}_q^\dagger, \hat{a}_q$ für die einzelnen Moden q definieren und so zur 2. Quantisierung übergehen. Es bleibt noch zu bemerken, dass man diese Schwingungsanregung durch den Übergang zu Normalkoordinaten auf den gesamten Kristall verteilt hat. Dies bedeutet, dass die Schwingung nicht bei einzelnen Atomen lokalisiert ist, sondern jedes Atom in gewissem Maße zu jedem Phonon beiträgt. Aus den Normalmoden lassen sich nun beliebige Schwingungen als Linearkombination zusammensetzen.

15.2.4 Phononenzustandsdichte

Im letzten Abschnitt wurde der 1D-Fall der Gitterschwingungen klassisch und quantenmechanisch behandelt. Dabei ergab sich die Bedingung $q = \frac{2\pi}{L} m, \quad m \in Z$ für den Wellenvektor. Betrachtet man einen kubischen, isotropen Kristall der Kantenlänge L, so erhält man analog für $\vec{q} = (q_x, q_y, q_z)^t$:

$$q_i = \frac{2\pi}{L} m_i, \quad i \in \{x, y, z\}, \quad -\frac{M}{2} < m_i \leq \frac{M}{2} \tag{15.2.30}$$

Dabei ist $M = N^3$ die Anzahl der Atome. Der Abstand zwischen zwei Atomen beträgt wieder a. Geht man davon aus, dass die Kopplungskonstanten C_i in allen Richtungen unterschiedlich sind, so erhält man drei unterschiedliche Zweige der Dispersionsrelation, die jeweils N Schwingungszustände aufweisen. Auch bei einem beliebigen Kristall (mit windschiefen Achsen) kann man leicht zeigen, dass die Zustände innerhalb einer Elementarzelle des reziproken Gitters (1. Brillouin-Zone) gleichverteilt sind. Damit kann man die Zustandsdichte im $\vec{q}$-Raum direkt angeben:

$$\rho_{\vec{q}} = \frac{M}{(2\pi)^3 / V_Z} = \frac{V}{(2\pi)^3} \tag{15.2.31}$$

Dabei ist $V_Z = \frac{V}{M}$ das Volumen einer Elementarzelle des Kristalls mit dem Volumen V und der Anzahl der Atome M. Diese Gleichung besagt, dass es im $\vec{q}$-Raum einen Schwingungszustand pro Volumen $\Delta q = \frac{(2\pi)^3}{V}$ gibt. Dies entspricht dem kleinsten erlaubten Wellenvektor $q_{\min} = \frac{2\pi}{L}$ bei der linearen Kette.

In der statistischen Mechanik ist die Zustandsdichte $D(E)$ oder $D(\omega)$ (mit $\omega = E/\hbar$) eine wichtige Größe. Aus ihr lässt sich z.B. die innere Energie $U(T)$ und daraus mit $c_V = \frac{\partial U}{\partial T}$ die Wärmekapazität berechnen. Darum soll nun die Funktion $D(\omega)$ ermittelt werden. Dazu betrachtet man zunächst Abb. 15.4.

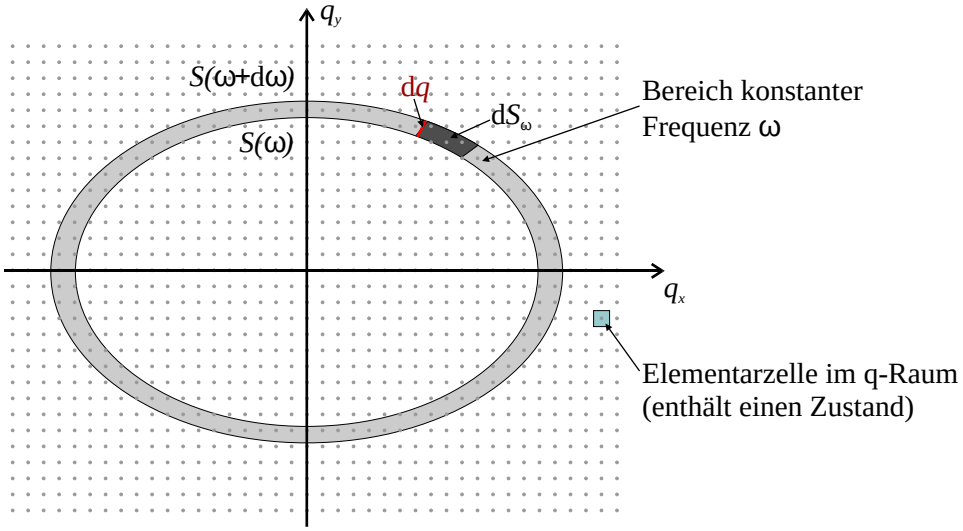


Abb. 15.4: zur Berechnung der Zustandsdichte von Phononen: Gezeigt ist der $\vec{q}$-Raum. jeder graue Punkt bezeichnet einen Zustand. Die Kurve $S(\omega)$ ist die Kurve konstanter Frequenz, die über die Dispersionsrelation $q(\omega)$ festgelegt ist. Außerdem sind die Integrationskonstanten eingezeichnet.

Es gilt formal:

$$D(\omega)\,\mathrm{d}\omega = \rho_{\vec{q}} \cdot V_q(\omega = \text{const}) = \rho_{\vec{q}} \cdot \int_{\omega=\text{const}}^{omega+\mathrm{d}\omega=\text{const}} \rho_{\vec{q}} \mathrm{d}^3 q \tag{15.2.32}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Dabei wird über den Raum der Schale zwischen $S(\omega)$ und $S(\omega + \mathrm{d}\omega)$ integriert. Die Integration lässt sich nach Abb. 15.4 umformen:

$$\int \mathrm{d}^3 q = \int \mathrm{d}q_\perp \, \mathrm{d}S_\omega$$

Hierin kann man das Element $\mathrm{d}q_\perp$ über die Gruppengeschwindigkeit $v_g = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}q} = |\vec{\nabla}_{\vec{q}}\omega|$ ausdrücken. Da sich die Gruppengeschwindigkeit nicht auf der Oberfläche $S(\omega)$ ändert (dort ist ja $\omega = \text{const}$), sondern nur senkrecht dazu, gilt weiter: $v_g = |\vec{\nabla}_{\vec{q}}\omega| = |\mathrm{d}\omega/\mathrm{d}q_\perp|$. Daraus erhält man dann durch Einsetzen in (15.2.32):

$$D(\omega)\,\mathrm{d}\omega = \frac{V}{(2\pi)^3}\mathrm{d}\omega \cdot \int\limits_{\omega=\text{const}} \frac{\mathrm{d}S_\omega}{v_g}. \tag{15.2.33}$$

Im Allgemeinen muss nun die Richtungsabhängigkeit der Gruppengeschwindigkeit betrachtet werden. Für einen isotropen, kubischen Kristall gilt aber, dass $S(\omega(q))$ die Oberfläche einer Kugel mit Radius $q = |\vec{q}|$ ist. Man erhält dann:

$$D(\omega)\,\mathrm{d}\omega = \frac{V}{(2\pi)^3}\frac{4\pi q^2(\omega)}{v_g}\,\mathrm{d}\omega = \frac{V}{2\pi^2}\frac{q^2}{v_g}\,\mathrm{d}\omega. \tag{15.2.34}$$

In **isotropen Medien** gilt eine lineare Dispersion $\omega = v_g q$, sodass $D(\omega) \propto \omega^2$ wird. In Abb. 15.5 ist ein Vergleich von (isotropem) Modell und Realität gezeigt.

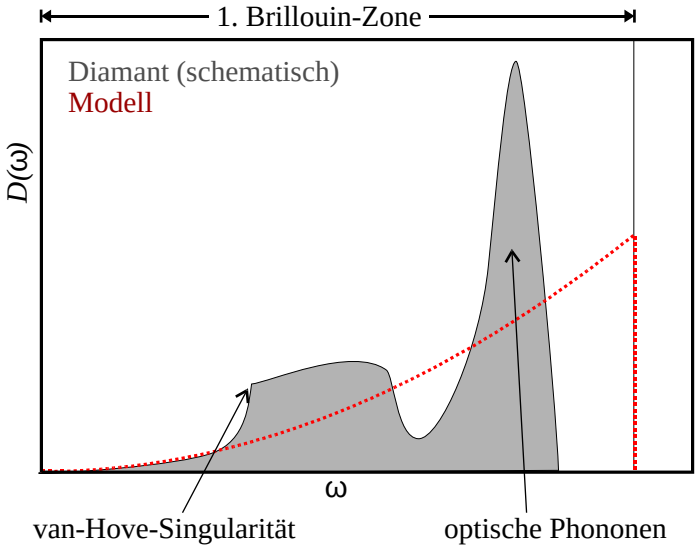


Abb. 15.5: Vergleich der Zustandsdichte der Phononen im Diamant und im isotropen Modell

Im Diamant treten aufgrund der zweiatomigen Basis auch optische Phononen auf, die aber nur einen sehr kleinen Frequenzbereich überschreiten. Sie erzeugen das rechte Maximum in der Kurve. Für kleine Frequenzen ist die Dispersionsrelation auch für Diamant gut linear, sodass sich hier eine weitgehende Übereinstimmung ergibt. An der Brillouin-Zonengrenze erreicht das theoretische Modell sein Maximum.

van-Hove-Singularitäten: In der Dispersionsrelation realer Kristalle gibt es immer Bereiche in denen $\omega(\vec{q}) = \text{const}$ gilt und die Gruppengeschwindigkeit somit (im 1D-Fall) divergiert. Man nennt solche Punkte kritische Punkte. In realen Festkörpern divergiert v_g hier nicht.

15.2.5 Wärmekapazität der Phononen (Debye-Modell)

Wie am Anfang von Abschnitt 15.2.4 bereits erwähnt kann man mit der Zustandsdichte der Phononen die Wärmekapazität c_V eines Festkörpers berechnen. Diese ist definiert als:

$$c_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{V=\text{const}} = \frac{1}{k_B T^2}\left(\left\langle \hat{\mathrm{H}}^2 \right\rangle - \left\langle \hat{\mathrm{H}} \right\rangle^2\right) \tag{15.2.35}$$

Sie gibt also einerseits an, wie sich die innere Energie U bei einer Temperaturerhöhung verhält und ist andererseits ein Maß für die Schwankung der inneren Energie $U = \left\langle \hat{\mathrm{H}} \right\rangle$. Die innere Energie $U(T)$ des Festkörpers lässt sich

nun mit der Besetzungszahl $\langle n(\omega,T)\rangle$ berechnen:

$$U(T) = \int_0^{\omega_D} \hbar\omega\; D(\omega)\; \langle n(\omega,T)\rangle\; \mathrm{d}\omega \tag{15.2.36}$$

Da Phononen Bosonen sind, muss man für $\langle n(\omega,T)\rangle$ die Bose-Einstein-Verteilung einsetzen:

$$\langle n(\omega,T)\rangle = \frac{1}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_BT}-1} \tag{15.2.37}$$

Insgesamt gilt dann also:

$$U(T) = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega\cdot D(\omega)}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_BT}-1}\,\mathrm{d}\omega \tag{15.2.38}$$

Um dieses Integral zu lösen muss man noch Die Zustandsdichte $D(\omega)$ bestimmen. Dabei soll hier in der **Debye-Näherung** gerechnet werden. Bei dieser setzt man eine lineare Dispersion $\omega = v_g q$ an. Dies gilt für einen isotropen Körper exakt. Durch Einsetzen in (15.2.34) erhält man dann für jeden Zweig der Dispersionsrelation:

$$D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3}\frac{4\pi q^2}{v_g} = \frac{V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{v_g^3} \tag{15.2.39}$$

Die maximal erlaubte Schwingungsfrequenz ω_{max} kann man über die Anzahl N von Schwingungszuständen pro Zweig der Dispersionsrelation definieren:

$$N = \int_0^{\omega_{\text{max}}} D(\omega)\,\mathrm{d}\omega = \int_0^{\omega_{\text{max}}} \frac{V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{v_g^3}\,\mathrm{d}\omega = \frac{V}{6\pi^2}\frac{\omega_{\text{max}}^3}{v_g^3} \tag{15.2.40}$$

Mit $\frac{V}{N} = a^3$ ergibt sich daraus:

$$\omega_{\text{max}} = v_g\cdot\sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}} = \frac{v_g}{a}\sqrt[3]{6\pi^2} \tag{15.2.41}$$

Ein 3-dimensionaler Festkörper hat nun drei Zweige für akustische Phononen, zwei transversale und einen longitudinalen. Die Gruppengeschwindigkeit in den transversalen Richtungen ist v_T und in longitudinaler Richtung v_L. Die Zustandsdichten dieser drei Zweige müssen addiert werden. Darum definiert man die sog. **Debye-Geschwindigkeit** über:

$$\frac{3}{v_D^3} = \frac{2}{v_T^3} + \frac{2}{v_L^3}. \tag{15.2.42}$$

Damit gilt dann:

$$D(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2}\left(\frac{1}{v_L^3}+\frac{1}{v_T^3}\right) = \frac{3V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{v_D^3} \tag{15.2.43}$$

Eigentlich gibt es für jeden Zweig eine eigene obere Grenzfrequenz ω_{max}. Für dieses Modell berechnet man aber üblicherweise ω_{max} aus (15.2.41), wenn man die Debye-Geschwindigkeit v_D einsetzt. Man nennt diese Frequenz dann **Debye-Frequenz** ω_D. Mit diesen Voraussetzungen kann man nun (15.2.38) berechnen:

$$U(T) = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_BT}-1}\cdot\frac{3V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{v_D^3}\,\mathrm{d}\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v_D^3}\int_0^{\omega_D}\frac{\hbar\omega^3}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_BT}-1}\,\mathrm{d}\omega = \frac{9N}{\omega_D^3}\int_0^{\omega_D}\frac{\hbar\omega^3}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_BT}-1}\,\mathrm{d}\omega \tag{15.2.44}$$

Mit der Debye-Frequenz ω_D lässt sich noch die **Debye-Temperatur** Θ_D definieren, über $\hbar\omega_D = k_B\Theta_D$. Setzt man noch $x = \hbar\omega/k_BT$, so ergibt sich $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\omega} = \frac{\hbar}{k_BT}$ und man erhält aus (15.2.44):

$$U(T) = \frac{9N\hbar^3}{(k_B\Theta_D)^3}\int_0^{x_D}\frac{\hbar\omega^3}{\mathrm{e}^x-1}\,\frac{k_BT\mathrm{d}x}{\hbar} = 9Nk_B\frac{T^4}{\Theta_D^3}\int_0^{x_D}\frac{x^3}{\mathrm{e}^x-1}\,\mathrm{d}x \tag{15.2.45}$$

Daraus lässt sich dann berechnen:

$$c_V(T) = \frac{\partial U}{\partial T} = 9Nk_B\frac{T^3}{\Theta_D^3}\int_0^{x_D}\frac{x^4\,\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x-1)^2}\,\mathrm{d}x \tag{15.2.46}$$

Die beiden Kurven $U(T)$ und $c_V(T)$ sind in Abb. 15.6 für verschiedene Stoffe (verschiedene Debye-Temperaturen) aufgetragen. Die Werte für Θ_D bewegen sich zwischen $\Theta_D(\mathrm{He}) = 25\ \mathrm{K}$ und $\Theta_D(\mathrm{C}) = 2230\ \mathrm{K}$.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

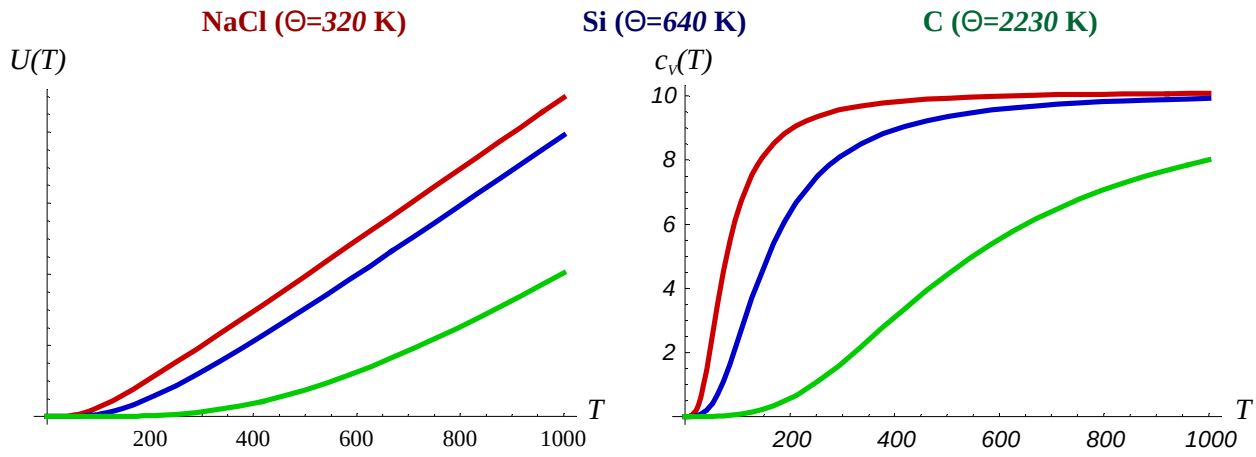


Abb. 15.6: Innere Energie und Wärmekapazität im Debye-Modell

Für hohe Temperaturen T geht die Wärmekapazität gegen eine Konstante $c_V = 3N_A k_B$. Dieses ist als DuLong-Petit-Gesetz bekannt. Für kleine Temperaturen ($x_D \to \infty$) erhält man $c_V \propto N k_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$.

15.2.6 Nullpunktsenergie

Bisher wurde bei der inneren Energie die Nullpunktsenergie U_0 noch nicht berücksichtigt. Da $U(T) \equiv U_0 + U(T)$ gilt, spielt sie für die Wärmekapazität $c_V = \frac{\partial U}{\partial T}$ keine Rolle. Man kann U_0 relativ leicht berechnen, da jede mögliche Schwingungsmode immer die Energie $\frac{1}{2}\hbar\omega$ trägt:

$$U_0 = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{2} D(\omega) \mathrm{d}\omega = \frac{9}{8} N k_B \Theta_D \tag{15.2.47}$$

15.3 Elektronen im Festkörper

15.3.1 Freies Elektronengas

Für viele Metalle kann man die erlaubten Energiezustände der Elektronen im Festkörper sehr einfach berechnen. Dazu geht man wieder (wie bei den Phononen aus Abschnitt 15.2) von der **adiabatischen Näherung** aus. Diese besagt, dass die Bewegung der Kerne wesentlich langsamer, als die Elektronenbewegung erfolgt und sich die Elektronen somit in einem quasi-statischen Potential bewegen. Zusätzlich macht man noch die sog. **Einelektron-Näherung**. Sie besagt, dass ein einzelnes Elektron herausgegriffen werden und alle anderen Elektronen zusammen mit den Kernen/Atomrümpfen das effektive Potential bilden, in dem sich dieses Elektron bewegt.

Es zeigt sich nun, dass es in vielen Fällen eine gute Näherung ist, die Valenzelektronen als **freies Gas von Elektronen** in einem Kastenpotential zu beschreiben. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkung mit den Atomrümpfen und untereinander vernachlässigt wird. Im Festkörper ist das Potential 0, außerhalb ∞. Das Kastenpotential wurde bereits in 6.3 besprochen. Die Teilchen (hier Elektronen) dürfen nur diskrete Energien annehmen, die sich im 1D-, 2D- und 3D-Fall allerdings unterscheiden.

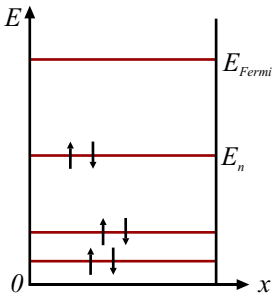


Abb. 15.7: Potentialkasten-Modell für die Elektronen im Festkörper (1D)

Man kann mit diesen Voraussetzungen recht einfach die Schrödingergleichung der Elektronen aufstellen:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r}) = E\cdot\psi(\vec{r}) \tag{15.3.1}$$

Hierfür findet man leicht die Lösung

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\mathcal{N}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{r}} \tag{15.3.2}$$

mit den Energien

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \tag{15.3.3}$$

Da der Festkörper (Länge L) groß sein soll gegen den Atomabstand a_0 kann die Randbedingungen beliebig wählen. Hier wählt man die periodischen Randbedingungen

$$\psi(x+L,y,z) = \psi(x,y,z) \quad \text{usw.} \tag{15.3.4}$$

Damit ergeben sich diskrete, erlaubte Werte für k:

$$k_i = \frac{2\pi}{L}m_i, \qquad m_i\in\mathbb{Z},\;\; z\in\{x,y,z\}. \tag{15.3.5}$$

Aus diesen Ergebnissen kann man die Dichte der Zustände im k-Raum berechnen. Dort belegt jeder Zustand (m_x,m_y,m_z) das Volumen $V_k = \frac{(2\pi)^d}{L^d}$, wobei d die Dimensionalität des Problemes ist. Es ergibt sich also:

$$\rho_k = \frac{1}{V_k} = \frac{L^d}{(2\pi)^d} \tag{15.3.6}$$

Die Zustandsdichte eines solchen Gases $D(E)$ berechnet man am einfachsten als Ableitung der Zustandssumme $Z(E)$. Diese gibt an, wieviele Zustände bis zu einer Energie E existieren. In Abb. 15.8 ist gezeigt, wie die Zustände im k-Raum gleichverteilt sind. Die Zustände innerhalb einer Kugel mit Radius $k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ haben Energien $E_{\text{Zustand}}\le E$. Sie müssen gezählt werden. Dies kann aber einfach erfolgen, wenn man das Volumen der Kugel durch das Volumen pro Zustand dividiert. Im dreidimensionalen Fall erhält man dann:

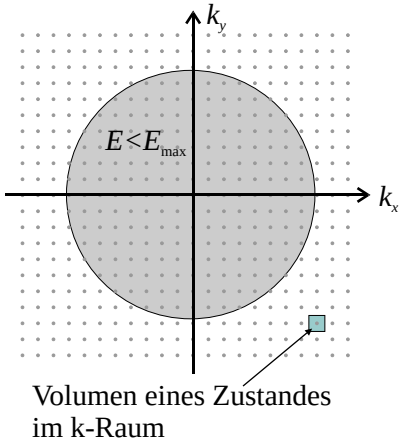


Abb. 15.8: zur Berechnung der Zustandssumme der Elektronen

$$Z(E) = \frac{\frac{4\pi}{3}k^3}{V_k} = \frac{\frac{4\pi}{3}k^3}{\frac{(2\pi)^3}{V}} = \frac{V\cdot k^3}{6\pi^2} \propto k^3 \tag{15.3.7}$$

Formt man (15.3.3) um, so ergibt sich $k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ und damit schließlich:

$$Z(E) = \frac{V}{6\pi^2}\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{3/2} \propto E^{3/2} \tag{15.3.8}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Daraus berechnet man dann die Zustandsdichte:

$$D(E) = \frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}E} = \frac{(2m)^{3/2}V}{2\pi^2\hbar^3}\sqrt{E} \propto \sqrt{E} \tag{15.3.9}$$

Für den zwei- und eindimensionalen Fall erhält man aus einer analogen Rechnung:

$$\text{2D:} \quad D(E) = \frac{L^2 m}{2\pi\hbar} \propto 1 \tag{15.3.10}$$

$$\text{1D:} \quad D(E) = \frac{L\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \cdot \frac{1}{\sqrt{E}} \propto \frac{1}{\sqrt{E}} \tag{15.3.11}$$

In Abb. 15.9 ist die 3D-Zustandsdichte gezeigt.

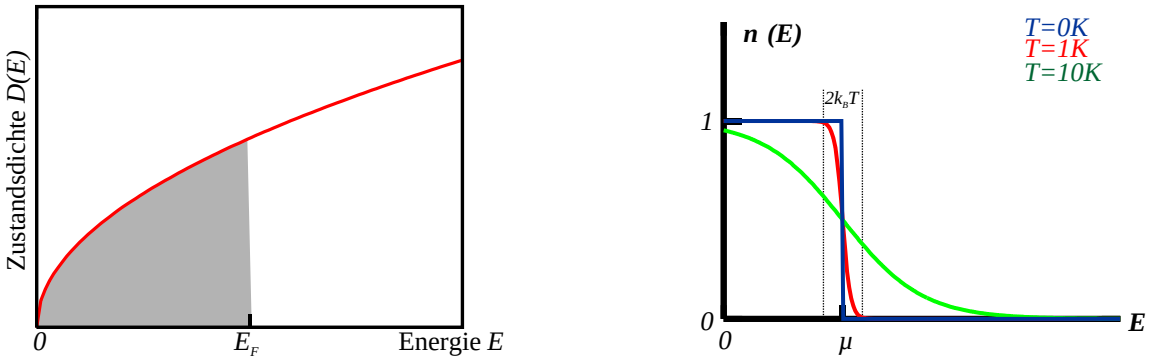


Abb. 15.9: Zustandsdichte des freien Elektronengases im 3D-Fall und die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion für verschiedene Temperaturen.

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Phononen sind Elektronen Fermionen, gehorchen also der Fermi-Dirac-Verteilung (siehe auch Abb. 15.9):

$$\langle n \rangle (E,T) = \frac{1}{\mathrm{e}^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \tag{15.3.12}$$

Wie man der Abbildung entnimmt nähert sich die Fermi-Dirac-Verteilung für $T \to 0$ einer Stufenfunktion an. Die Stufe liegt bei $E = \mu$, wobei μ das chemische Potential ist. Dies bedeutet, dass alle Zustände bis zur Energie μ besetzt sind. Zustände mit $E > \mu$ können bei $T = 0$ nicht besetzt sein. Im Falle von Bosonen würden sich alle Teilchen im niedrigsten Energiezustand sammeln ($\to$ Bose-Einstein-Kondensation). Für Fermionen gilt aber das Pauli'sche Ausschlussprinzip, welches besagt, dass sich keine zwei Elektronen im selben Zustand befinden dürfen. Dies impliziert, dass die Elektronen die niedrigsten Energiezustände sukzessive auffüllen müssen.

Das chemische Potential μ gibt die Mindestenergie an, die aufzuwenden ist, um ein zusätzliches Elektron in das Fermi-Gas einzubringen. Mit der freien Energie F gilt $\mu = \frac{\partial F}{\partial T}\big|_{T,V}$. Man nennt die Energie E_F, bis zu der die Zustände der Elektronen bei $T = 0$ aufgefüllt sind die Fermi-Energie. Es gilt damit:

$$E_F = \mu(T = 0) \tag{15.3.13}$$

Hier ist explizit $T = 0$ angenommen für $T > 0$ verschiebt sich das chemische Potential etwas. Es gibt aber immer die Mitte der Kante der Fermi-Verteilung an. Dort ist $\langle n \rangle (E,T) = \frac{1}{2}$, sodass man für kleine Temperaturen T nähern kann:

$$\mu(T) \approx E_F \cdot \left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2\right] \tag{15.3.14}$$

Über die Zustandsdichte $D(E)$ lässt sich die Fermienergie berechnen. Summiert man über alle bei $T = 0$ besetzten Zustände $E < E_F$ (innerhalb der sog. **Fermi-Kugel**), so muss sich die Gesamtzahl N der Valenzelektronen im Festkörper ergeben:

$$n = \frac{N}{V} = \int_0^\infty D(E)\,\langle n \rangle (E, T=0)\,\mathrm{d}E = \int_0^{E_F} D(E)\,\mathrm{d}E = \int_0^{E_F} \frac{(2m)^{3/2}V}{2\pi^2\hbar^3}\sqrt{E}\,\mathrm{d}E = \frac{(2m)^{3/2}V}{2\pi^2\hbar^3}\frac{2E_F^{3/2}}{3} \tag{15.3.15}$$

Diese Gleichung kann man nach E_F auflösen und erhält so:

$$E_F = \frac{\hbar^2(3\pi^2 n)^{2/3}}{2m} \propto n^{2/3} \tag{15.3.16}$$

Zusätzlich zu dieser Fermienergie definiert man noch weitere Größen:

- **Fermi-Wellenvektor** über $E = \hbar^2 k^2/(2m)$:

$$k_F = (3\pi^2 n)^{2/3} \tag{15.3.17}$$

- **Fermi-Geschwindigkeit** über $\hbar k = p = mv$:

$$v_F = \frac{\hbar}{m}(3\pi^2 n)^{2/3} \tag{15.3.18}$$

- **Fermi-Temperatur:**

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} \tag{15.3.19}$$

Diese Größen beschreiben die Eigenschaften eines Elektrons an der Fermikante $E = E_F$. Die folgende Tabelle gibt einige Beispiele für die Werte dieser Konstanten:

	$n[10^{28}\ \mathrm{m}^{-3}]$	$k_F[\mathrm{Å}^{-1}]$	$v_F[10^6\ \mathrm{m/s}]$	$E_F[\,\mathrm{eV}]$	$T_F[\,\mathrm{K}]$
Li	4.7	1.1	1.3	4.7	55 000
Al	1.8	1.8	2.0	11.7	136 000

Wie man an den ausgewählten Daten sieht liegt die Fermi-Temperatur T_F immer weit über der Schmelztemperatur T_S. Man kann also annehmen, dass sich Metalle so verhalten, als ob $T \approx 0$ gelte. Die Fermikante wird durch $T > 0$ etwas aufgeweicht. Die breite des verschmierten Bereiches ist etwa $2k_BT$, sodass nur ein Bruchteil der Größenordnung T/T_F der Elektronen thermisch angeregt wird. Es zeigt sich aus, dass das chemische Potential (15.3.14) üblicherweise als nahezu konstant angenommen werden kann.

Wie im Kapitel über Phononen soll hier noch die Wärmekapazität der Elektronen im Kristall berechnet werden. Dazu bestimmt man zunächst die innere Energie $U(T)$:

$$u = \frac{U}{V} = \int_0^\infty E \cdot D(E)\,\langle n\rangle\,(E,T)\,\mathrm{d}E = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{E^{3/2}}{\mathrm{e}^{(E-\mu)/k_BT}+1}\,\mathrm{d}E \tag{15.3.20}$$

Dieses Integral muss numerisch gelöst werden. Für $T \ll T_F$ erhält man folgende Näherungslösung:

$$u \approx u_0 + \frac{\pi^2}{6}D(E_F)\cdot 8k_BT)^2 \propto T^2 \tag{15.3.21}$$

Dabei ist u_0 die innere Energie bei $T = 0$. In diesem Spezialfall lässt sich (15.3.20) lösen und man erhält:

$$u_0 = \frac{U_0}{V} = \int_0^\infty E \cdot D(E)\,\langle n\rangle\,(E,T=0)\,\mathrm{d}E = \int_0^{E_F} E \cdot D(E)\,\mathrm{d}E = \frac{3n}{5}E_F = \frac{3n}{5}k_BT_F \tag{15.3.22}$$

Man kann nun weiter mit der Näherung (15.3.21) die Wärmekapazität c_V berechnen:

$$c_V = \frac{\partial u}{\partial T} \approx \frac{\pi^2}{3}\frac{T}{T_F}\frac{3nk_B}{2} \propto T \tag{15.3.23}$$

Nach (15.2.46) tragen die Phononen mit $c_V = \beta T^3$ bei kleinen Temperaturen zur Wärmekapazität bei. Bei hohen Temperaturen geht der phononische Anteil gegen eine Konstante (DuLong-Petit-Gesetz). Damit kann man die gesamte Wärmekapazität eines Festkörpers (elektronischer und phononischer Anteil) so anschreiben:

$$c_V = \gamma T + \begin{cases} 3n_A k_B & \text{für } T > \Theta_D \\ \beta T^3 & \text{für } T \ll \Theta_D \end{cases} \tag{15.3.24}$$

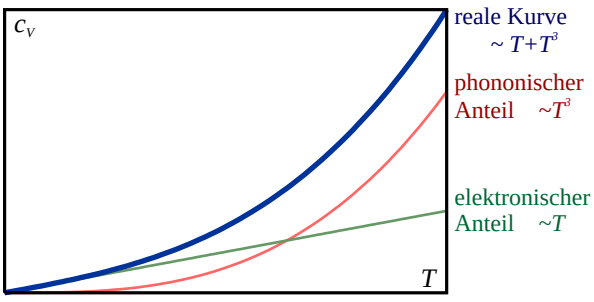


Abb. 15.10: spezifische Wärmekapazität eines Metalls für kleine Temperaturen, aufgeschlüsselt in elektronischen und phononischen Anteil.

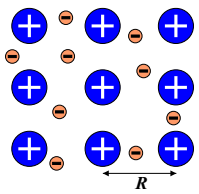
Bei hohen Temperaturen dominieren so die Beiträge des Phononen, während bei tiefen Temperaturen die elektronischen Effekte überwiegen. Dies ist für tiefe Temperaturen in Abb. 15.10 gezeigt. Das so berechnete Verhalten passt recht gut zu den Messergebnissen. Es ergeben sich aber auch (leichte) Abweichungen, die dadurch erklärt werden können, dass die Näherung eines flachen Potentials zu schlecht ist und man Wechselwirkungen mit den einzelnen Atomrümpfen beachten muss. Dies kann sehr einfach über die Einführung einer effektiven Masse $m^* \neq m_{\text{Elektron}}$ geschehen, die die Fehler phänomenologisch ausgleicht.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

15.3.2 Anschauliche Herleitung der Bänderstruktur

Im letzten Abschnitt wurden Elektronen in einem Kastenpotential betrachtet. Es zeigt sich, dass diese Näherung zu einfach ist. Darum soll im Folgenden untersucht werden, wie sich die Periodizität des Gitters auf die Wellenfunktion und Energiezustände der Elektronen auswirkt. Dabei wird sich eine Bänderstruktur der Elektronenniveaus im festkörper ergeben. In diesem Unterabschnitt soll diese anschaulich hergeleitet und motiviert werden. Der nächste Abschnitt beschäftigt sich dann mit einer genaueren Rechnung.

Die nebenstehende Abb. 15.3.2 zeigt ein einfaches Modell von Elektronen im Festkörper mit Gitterkonstante R und kubischem Gitter. Dabei werden nur die Valenzelektronen (üblicherweise eines pro Atom) betrachtet, die sich frei im Potential der Atomrümpfe bewegen können. Die anderen Elektronen sind fest an die Rümpfe gebunden. Die Rümpfe selber sind fest im Raum und können sich somit nicht bewegen (adiabatische Näherung). Daneben ist das $1/r$-Potential zweier Atomrümpfe mit Abstand R gezeigt.



2-dimensionales Modell der Valenzelektronen in einem Festkörpers

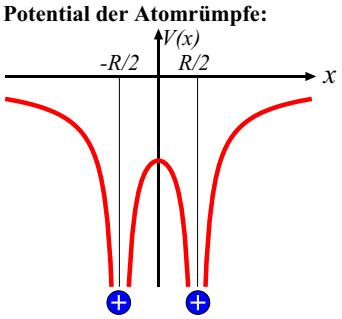


Abb. 15.11: *links:* Elektronen im Festkörper, *rechts:* Potential zweier positiver Ladungen im Abstand R.

Wir betrachten zunächst ein Elektron im Potential zweier Rümpfe. Ist $R \gg a_0$ (a_0 ist der Bohr'sche Radius), so überlappen die atomaren Wellenfunktionen nicht und das Elektron ist entweder an das linke oder rechte Atom gebunden. Man kann das System als Zweizustandssystem annähern (siehe auch Abschnitt 6.4), wobei die orthogonalen, stationären Zustände $|l\rangle$ und $|r\rangle$ existieren, die bedeuten, dass sich ein Elektron im Bereich des linken oder des rechten Atomrumpfes aufhält. Die Kopplung zwischen diesen Zuständen ist (wie gesagt) vernachlässigbar.

Wird der Abstand R mit a_0 vergleichbar, so treten die bereits in 6.4.2 besprochenen Phänomene auf. Die Zustände koppeln über die Kopplunskonstante A aneinander. Es sind jetzt zwei stationäre Lösungen $|+\rangle$ und $|-\rangle$ erlaubt (Linearkombinationen der $|l\rangle, |r\rangle$), die unterschiedliche Energie-Eigenwerte E_+, E_- aufweisen:

$$
\begin{aligned}
|+\rangle &= \alpha_+|l\rangle + \beta_+|r\rangle \\
|-\rangle &= \alpha_-|l\rangle + \beta_-|r\rangle \\
E_\pm &= E_{l/r} \pm |A|
\end{aligned}
$$

Die energetische Entartung der Zustände $|l\rangle, |r\rangle$ (Energie $E_{l/r}$) wird also aufgehoben. Außerdem ist eine Oszillation zwischen den zwei Basiszuständen $|l\rangle, |r\rangle$ möglich. Dies bedeutet, dass das Elektron zwischen den beiden Atomrümpfen hin- und herwandern kann. Die Kopplungsenergie A skaliert mit der breite des Potentialwalles zwischen den Potentialtöpfen.

Betrachtet man nun eine lineare Kette von N Atomen, so ergibt sich aus obiger Erklärung, dass die anfangs N-fache Entartung der Energie jedes atomearen Zustandes $|i\rangle$ auch hier mit kleiner werdendem R aufgehoben wird. Jeder Zustand spaltet dann in N verschiedene Energieniveaus auf, die ein „Band" der Breite Δ bilden (Abstand höchstes zum niedrigsten Niveau, die Unterniveaus liegen aber noch diskret!). In Abb. 15.3.2 ist dies für eine lineare Kette und zwei 6-fach entarteten Elektronenzustände $|1\rangle, |2\rangle$ mit den Energien E_1, E_2 gezeigt.

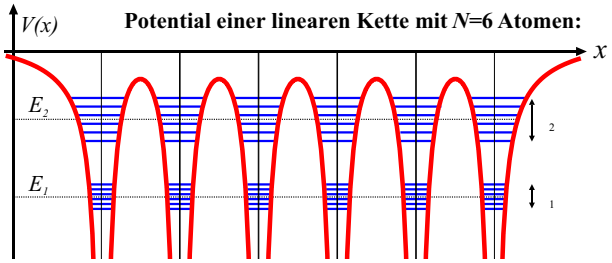


Abb. 15.12: Potential von $N = 6$ positiven Ladungen im Abstand R. Es sind zwei Energiebänder, zu den 6-fach entarteten atomaren Zuständen $|1\rangle, |2\rangle$ (Energien E_1, E_2) eingezeichnet.

Macht man nun den Grenübergang $N \to \infty$, so liegen die Energien dicht in den Intervallen Δ, sodass sich kontinuierliche Bänder mit erlaubten Energien herausbilden. In einem unendlich großen Kristall gibt es also bestimmte **erlaubte Bänder**, in denen sich die Elektronen aufhalten dürfen. Das oberste Band wird als Leitungsband bezeichnet, da es für die elektrische Leitfähigkeit des Kristalls verantwortlich ist. Diese erlaubten Bänder werden durch **verbotene Bänder** getrennt.

Bisher wurde immer ein Elektron im Potential von N Atomrümpfen betrachtet. Außerdem wurde der Elektronenspin (siehe Abschnitt 9) nicht berücksichtigt. Der Spin führt zu einer weiteren, zweifachen Aufspaltung jedes Zustandes, sodass sich bei N Atomen $2N$ Niveaus ergeben. Befinden sich mehrere Elektronen im Festkörperpotential, so füllen sie die Bänder so auf, dass ein Zustand immer von genau einem Elektron besetzt wird (Pauli'sches Ausschluss-Prinzip).

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

15.3.3 Schrödingergleichung im periodischen Potential

Es soll hier zunächst ganz allgemein die stationäre Schrödingergleichung für ein $\vec{R}$-periodisches Potential $\tilde{V}(\vec{r})$ formuliert werden ($\vec{R}$ ist ein Gittervektor). Es gilt also:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\Delta + \tilde{V}(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \qquad \tilde{V}(\vec{r}+\vec{R}) = \tilde{V}(\vec{r}) \tag{15.3.25}$$

Wie bei allen periodischen Problemen macht es Sinn das Potential als Fourier-Reihe nach den reziproken Gittervektoren $\vec{G}$ darzustellen:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{V}_{\vec{G}}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{r}\cdot\vec{G}} \tag{15.3.26}$$

Wie das Bloch-Theorem (siehe Abschnitt 4.6) zeigt, überträgt sich die Periodizität des Potentials $\tilde{V}$ auf die Wellenfunktion. Deswegen wird auch diese in eine Fouriersumme entwickelt:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{r}\cdot\vec{k}} \tag{15.3.27}$$

Damit kann man die Schrödingergleichung (15.3.25) auch so schreiben:

$$\sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{\vec{k}}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{k}',\vec{G}} c_{\vec{k}'}\tilde{V}_{\vec{G}}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{G}+\vec{k}')\cdot\vec{r}} = E\cdot\sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{r}} \tag{15.3.28}$$

Darin kann man die Summationen geschickt zusammenfassen, wenn man $\vec{k}' + \vec{G} \to \vec{k}$ im zweiten Summanden ersetzt und erhält:

$$\sum_{\vec{k}} \left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right) c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}}\tilde{V}_{\vec{G}}\right] \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{r}} = 0 \tag{15.3.29}$$

Diese Gleichung entspricht der Schrödingergleichung, muss also auch für jeden (erlaubten) Ortsvektor $\vec{r}$ gültig sein. Dies ist aber nur möglich, wenn jeder der Summanden in den eckigen Klammern einzeln 0 wird. Dies bedeutet folgende Darstellung der Schrödingergleichung im $\vec{k}$-Raum, die für jeden erlaubten Vektor $\vec{k}$ gültig sein muss:

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right) c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}}\tilde{V}_{\vec{G}} = 0 \tag{15.3.30}$$

Streng genommen erhält man also ein System von unendlich vielen Gleichungen (15.3.30), nämlich für jeden Vektor $\vec{k}$ eine, die dann gelöst werden können. Da für $\vec{k}$ nicht beliebige Werte erlaubt sind, erhält man ein endliches (oder zumindest abzählbar unendliches) System von Gleichungen (15.3.30). Jede dieser Gleichungen führt zu einer Wellenfunktion $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$, zu der eine Energie $E_{\vec{k}}$ gehört. Die periodischen Randbedingungen aus dem letzten Abschnitt 15.3.1 erlauben nur N verschiedene Wellenvektore $\vec{k}$, wenn N Atome im Festkörper vorhanden sind. Dies lässt sich analog zu (15.3.5) auch aus (15.3.27) berechnen:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{r}\cdot\vec{k}} \stackrel{!}{=} \psi(\vec{r}+L\vec{e}_x) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{r}\cdot\vec{k}}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}k_x L} \tag{15.3.31}$$

Dies kann nur erfüllt werden, wenn die einzelnen Summanden übereinstimmen. Damit muss aber $\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_x L} = 1$ oder auch $k_x L = 2\pi m_x,\ \ m_x \in \mathbb{Z}$ gelten, was zu den Bedingungen (15.3.5) führt:

$$k_x = \frac{2\pi}{L} m_x \tag{15.3.32}$$

Damit sind die Koeffizienten $c_{\vec{k}}$ nur noch mit solchen Koeffizienten $c_{\vec{k}-\vec{G}}$ verknüpft, bei denen $\vec{G}$ ein beliebiger reziproker Gittervektor ist. Man muss dann nur noch über alle verknüpften Koeffizienten summieren, um die Wellenfunktion $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ zu ermitteln:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}} = \left(\sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{G}\cdot\vec{r}}\right) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{r}} = u_{\vec{k}}(\vec{r})\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{r}} \tag{15.3.33}$$

Die letzte Schreibweise in (15.3.33) zeigt, dass man so eine Wellenfunktion erhält, die dem Bloch-Theorem (4.6.4) gehorcht. Man nennt daher die $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ auch **Bloch-Funktionen**. Für solche Bloch-Funktionen ergeben sich noch einige wichtige Eigenschaften:

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

1. Bloch-Funktionen weisen auch im reziproken Raum eine Periodizität auf, nämlich um beliebige Gittervektoren $\vec{G}'$. Dies sieht man leicht durch Einsetzen in (15.3.33):

$$\psi_{\vec{k}+\vec{G}'}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}'-\vec{G}}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{k}+\vec{G}'-\vec{G})\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{G}''=\vec{G}'-\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}''}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{k}+\vec{G}'')\cdot\vec{r}} = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{15.3.34}$$

   Dabei wurde nur die Ersetzung des Gittervektors $\vec{G}' - \vec{G}$ durch $\vec{G}''$ vorgenommen. Dies ist immer erlaubt, da ja über alle möglichen Gittervektoren summiert wird.

2. Die Eigenwerte $E_{\vec{k}}$ der Bloch-Funktionen $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ sind bezüglich der Gittervektoren periodisch. schreibt man die Schrödingergleichung an und nutzt (15.3.34), so ergibt sich nämlich:

$$E_{\vec{k}}|\psi_{\vec{k}}\rangle = \hat{\mathrm{H}}|\psi_{\vec{k}}\rangle \underset{(15.3.34)}{=} \hat{\mathrm{H}}|\psi_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle = E_{\vec{k}+\vec{G}}|\psi_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle \underset{(15.3.34)}{=} E_{\vec{k}+\vec{G}}|\psi_{\vec{k}}\rangle \tag{15.3.35}$$

   und damit also

$$E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}+\vec{G}} \tag{15.3.36}$$

3. Die Bloch-Funktionen sind keine Eigenzustände des Impulsoperators (im Gegensatz zur freien Wellenfunktion eines Elektrons). Es gilt nämlich:

$$\hat{\vec{\mathrm{P}}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = -\mathrm{i}\hbar\vec{\nabla}\left[u_{\vec{k}}(\vec{r})\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{r}}\right] = \hbar\vec{k}u_{\vec{k}}(\vec{r})\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{r}} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{r}}\,\vec{\nabla}u_{\vec{k}}(\vec{r}) \neq \text{const}\cdot\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{15.3.37}$$

Diese Eigenschaften implizieren, dass man den Wellenvektor $\vec{k}$, der in den Bloch-Funktionen auftaucht als Kristallimpuls auffassen muss und nicht als realen Impuls der Elektronen. Ähnlich wie bei den Phononen gilt somit die Impulserhaltung auch nur bis auf reziproke Gittervektoren. Dies kommt in den ersten Beiden Ergebnissen zum Ausdruck, die besagen, dass sich zwei Wellenfunktionen gleichen, wenn sie nur um einen reziproken Gittervektor $\vec{G}$ verschoben sind. Um den Wellenvektor $\vec{k}$ eindeutig zu definieren muss man also eine Konvention einführen. Hier schein es sinnvoll die Betrachtung auf die 1. Brillouin-Zone zu beschränken, die gerade eine Breite von $\frac{2\pi}{L} = |\vec{G}_x|$ hat. Man erhält so das sog. **reduzierte Zonenschema**. Liegt also ein $\vec{k}$ einer Wellenfunktion außerhalb der 1.BZ, so kann es mit Hilfe eines reziproken Gittervektors wieder dorthin verschoben werden.

15.3.4 Modell der quasi-freien Elektronen

In diesem Abschnitt soll die Schrödingergleichung aus dem letzten Abschnitt 15.3.3 für ein einfaches Potential gelöst werden. Es handelt sich um ein einfaches Potential mit nur den Fourier-Koponenten der Periodizität $\vec{g}$ und $2\vec{g}$ ($\vec{g}$ ist reziproker Basisvektor). Es soll außerdem gelten $\tilde{V}_{\vec{g}} = \tilde{V}_{-\vec{g}}$, sodass sich ergibt:

$$\begin{aligned}\tilde{V}(\vec{r}) &= \underbrace{\tilde{V}_0}_{=0} + \underbrace{\tilde{V}_{\vec{g}}}_{=\tilde{V}_1}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{g}\cdot\vec{r}} + \tilde{V}_{\vec{g}}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\vec{g}\cdot\vec{r}} + \underbrace{\tilde{V}_{2\vec{g}}}_{=\tilde{V}_2}\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\vec{g}\cdot\vec{r}} + \tilde{V}_{2\vec{g}}\,\mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\vec{g}\cdot\vec{r}} = \\ &= 2\tilde{V}_1\cos(\vec{g}\cdot\vec{r}) + 2\tilde{V}_2\cos(2\vec{g}\cdot\vec{r}).\end{aligned} \tag{15.3.38}$$

Setzt man dieses Potential in (15.3.30) ein, so erhält man das folgende Gleichungssystem, das für jeden erlaubten Vektor $\vec{k}$ zu lösen ist:

$$\begin{array}{ccccccccccc}
\vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\
(\eta_{\vec{k}-\vec{g}} - E)c_{\vec{k}-\vec{g}} & + & \tilde{V}_a c_{\vec{k}-2\vec{g}} & + & \tilde{V}_1 c_{\vec{k}} & + & \tilde{V}_2 c_{\vec{k}-3\vec{g}} & + & \tilde{V}_2 c_{\vec{k}+\vec{g}} & = & 0 \\
(\eta_{\vec{k}} - E)c_{\vec{k}} & + & \tilde{V}_a c_{\vec{k}-\vec{g}} & + & \tilde{V}_1 c_{\vec{k}+\vec{g}} & + & \tilde{V}_2 c_{\vec{k}-2\vec{g}} & + & \tilde{V}_2 c_{\vec{k}+2\vec{g}} & = & 0 \\
\vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots
\end{array}$$

Dieses lässt sich auch in Matrix-Form schreiben:

$$\mathbf{H}\cdot\vec{c} = \begin{pmatrix}
 & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \\
\cdots & \tilde{V}_1 & (\eta_{\vec{k}-\vec{g}} - E) & \tilde{V}_1 & \tilde{V}_2 & 0 & 0 & \cdots \\
\cdots & \tilde{V}_2 & \tilde{V}_1 & (\eta_{\vec{k}} - E) & \tilde{V}_1 & \tilde{V}_2 & 0 & \cdots \\
\cdots & 0 & \tilde{V}_2 & \tilde{V}_1 & (\eta_{\vec{k}+\vec{g}} - E) & \tilde{V}_1 & \tilde{V}_2 & \cdots \\
\cdots & 0 & 0 & \tilde{V}_2 & \tilde{V}_1 & (\eta_{\vec{k}+2\vec{g}} - E) & \tilde{V}_1 & \cdots \\
 & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots &
\end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix}
\vdots \\
c_{\vec{k}-2\vec{g}} \\
c_{\vec{k}-\vec{g}} \\
c_{\vec{k}} \\
c_{\vec{k}+\vec{g}} \\
c_{\vec{k}+2\vec{g}} \\
\vdots
\end{pmatrix} = 0 \tag{15.3.39}$$

Dabei ist $\eta_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2|\vec{k}|^2}{2m}$ die kinetische Energie eines Teilchens mit Impuls $\hbar\vec{k}$. Je nachdem, wie hoch die Güte der gesuchten Lösung ist, kann man mehr oder weniger Koeffizienten $c_{\vec{q}}$ berücksichtigen. Die Gleichung (15.3.39) hat natürlich nur dann Lösungen, wenn die Determinante der Matrix $\mathbf{H}$ verschwindet:

$$\det \mathbf{H} \stackrel{!}{=} 0 \tag{15.3.40}$$

Diese Gleichung (15.3.40) liefert dann zunächst einen Wert für die Energie $E_{\vec{k}}$ der Elektronen mit Wellenvektor $\vec{k}$. Der Vektor $\vec{k}$ kann beliebige Werte annehmen, also auch außerhalb der 1. BZ liegen. Nach den Bemerkungen am Ende des Abschnittes 15.3.3 (siehe Seite 153) gleichen sich aber die Energien und Wellenfunktionen, wenn man $\vec{k}$ um einen beliebigen reziproken Gittervektor $\vec{G}$ verschiebt. Dies führt zur Beschränkung von $\vec{k}$ auf die 1. BZ.

„leeres Gitter“: Unter noch stärker vereinfachten Bedingungen setzt man die Koeffizienten $\tilde{V}_{\vec{q}} = 0$ des Potentials 0, fordert aber trotzdem die Periodizität der Wellenfunktion. Das Gleichungssystem (15.3.39) entkoppelt dann. Für die Energieeigenwerte ergibt sich dann wie beim freien Elektron:

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2|\vec{k}|^2}{2m} \tag{15.3.41}$$

Diese Funktion ist eine Parabel. Sie erlaubt im Prinzip unendlich hohe Energien der Elektronen (bei entsprechend großen $\vec{k}$). Da die $\vec{k}$ aber nur innerhalb der 1.BZ (also bis auf Vielfache eines reziproken Gittervektors $\vec{G}$) eindeutig sind, ordnet dies jedem Wert von $\vec{k}$ mehrere mögliche Energien zu. Ein Elektron mit $k\frac{5}{4}\frac{\pi}{a} > \frac{\pi}{a}$ hat so etwa die Energie $E_{5\pi/4a}$. Projiziert man es zurück in die 1.BZ, so entspricht dieses Elektron einem Elektron mit $k = -\frac{3}{4}\frac{\pi}{a}$ mit der Energie $E_{3\pi/4a} < E_{5\pi/4a}$. Für ein solches Elektron sind also schon zwei erlaubte Energiezustände gegeben. Man faltet also sozusagen die Funktion $E(k)$ in die 1.BZ zurück. Die Abb. 15.13 zeigt das Vorgehen und das Ergebnis für den Spezialfall des leeren Gitters.

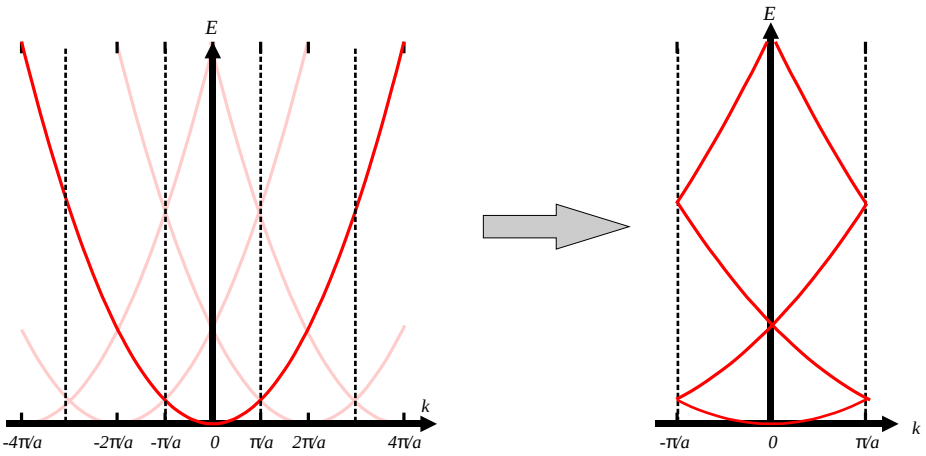


Abb. 15.13: zum reduzierten Zonenschema

Energielücken: In realen Festkörpern stoßen zwei Energiebänder an der Grenze der 1.BZ nicht direkt zusammen, wie es bei leeren Gitter in Abb. 15.13 zu sehen ist. Bei leeren Gitter sind dort zwei Zustände entartet, nämlich derjenige zu $k = \frac{\pi}{a}$ und der zu $k' = -\frac{\pi}{a} = k - g = k - \frac{2\pi}{a}$. Geht man nun von der Näherung des leeren Gitters weg, und erlaubt ein schwaches Potential $\tilde{V}(\vec{r}) \neq 0$, so wird diese Entartung aufgehoben. Das Potential soll nun durch einen Fourier-Koeffizienten dargestellt werden, es gilt also

$$\tilde{V}(\vec{r}) = \tilde{V}_{\vec{g}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{g}\cdot\vec{r}} + \tilde{V}_{-\vec{g}}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\vec{g}\cdot\vec{r}} = 2\tilde{V}_1\cos(\vec{g}\cdot\vec{r}) \tag{15.3.42}$$

Hier gilt $V_1 = V_{\vec{g}} = V_{-\vec{g}}$, es spielen also nur zwei Fourier-Komponenten eine Rolle, man spricht deswegen auch von der *Zweikomponenten-Näherung*. Auch in der Entwicklung der Wellenfunktion sollen nun nur noch die Beiträge $c_{\vec{k}}$ und $c_{\vec{k}-\vec{g}}$ eine Rolle spielen. Vom Gleichungssystem (15.3.39) bleiben dann nur noch zwei gekoppelte Gleichungen übrig:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\hbar^2|\vec{k}|^2}{2m} - E\right)c_{\vec{k}} + \tilde{V}_1 c_{\vec{k}-\vec{g}} &= 0\\ \left(\frac{\hbar^2|\vec{k}-\vec{g}|^2}{2m} - E\right)c_{\vec{k}-\vec{g}} + \tilde{V}_1 c_{\vec{k}} &= 0\end{aligned} \tag{15.3.43}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Für $\tilde{V}_1 = 0$ erhält man für die Energie E:

$$E^0_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m} \qquad E^0_{\vec{k}-\vec{g}} = \frac{\hbar^2 |\vec{k}-\vec{g}|^2}{2m} \tag{15.3.44}$$

für $k = \frac{\pi}{a}$ (Grenze der 1. BZ) und $g = \frac{2\pi}{a}$ gilt so $E^0_k = E^0_{k-g}$. Berücksichtigt man nun $\tilde{V}_1 \neq 0$, so kann man wieder die Determinante des Gleichungssystems (15.3.43) berechnen und 0 setzen:

$$\begin{aligned}
0 &= \begin{vmatrix} E^0_{\vec{k}-\vec{g}} - E & \tilde{V}_1 \\ V_1 & E^0_{\vec{k}} - E \end{vmatrix} \\
\Leftrightarrow\ & (E^0_{\vec{k}-\vec{g}} - E) \cdot (E^0_{\vec{k}} - E) - \tilde{V}_1^2 = 0 \\
\Leftrightarrow\ & E^0_{\vec{k}-\vec{g}} E^0_{\vec{k}} - \tilde{V}_1^2 - E \cdot (E^0_{\vec{k}-\vec{g}} + E^0_{\vec{k}}) + E^2 = 0 \\
\Rightarrow\ & E^{1/2} = \frac{E^0_{\vec{k}-\vec{g}} + E^0_{\vec{k}}}{2} \pm \sqrt{\frac{(E^0_{\vec{k}-\vec{g}} + E^0_{\vec{k}})^2}{4} - (E^0_{\vec{k}-\vec{g}} E^0_{\vec{k}} - \tilde{V}_1^2)} = \frac{E^0_{\vec{k}-\vec{g}} + E^0_{\vec{k}}}{2} \pm \sqrt{\frac{(E^0_{\vec{k}-\vec{g}} - E^0_{\vec{k}})^2}{4} + \tilde{V}_1^2}
\end{aligned} \tag{15.3.45}$$

Dieses Ergebnis entspricht genau demjenigen, das in 15.3.2 über das Zweiniveausystem angedeutet wurde. Am Rande der 1. BZ ergibt sich unter Ausnutzung von $E^0_k = E^0_{k-g}$ die einfache Bezeiehung:

$$E^{1/2} = E^0_{\pi/a} \pm \left|\tilde{V}_1\right| \tag{15.3.46}$$

Dies entspricht einer Energieaufspaltung von $\Delta E = 2\left|\tilde{V}_1\right|$ am Rande der 1. BZ. In Abb. 15.14 ist die Lösung (15.3.45) für die Energien gezeigt. In dem Verbotenen Band der Breite ΔE existieren keine Energiezustände.

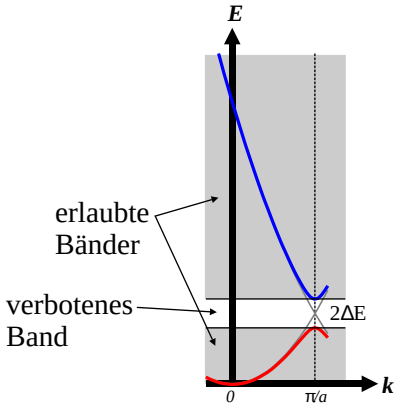


Abb. 15.14: Aufhebung der Entartung an der Grenze der 1.BZ

Am Rand der 1. BZ kann man nun das Gleichungssystem (15.3.43) lösen. Mit $E^0_k = E^0_{k-g}$ und den oben berechneten $E^{1/2}$ gilt:

$$E = E^0_{\pi/a} + \tilde{V}_1 \qquad \Rightarrow \quad -\tilde{V}_1 c_{\pi/a} + \tilde{V}_1 c_{-\pi/a} = 0 \tag{15.3.47}$$

$$E = E^0_{\pi/a} - \tilde{V}_1 \qquad \Rightarrow \quad +\tilde{V}_1 c_{\pi/a} + \tilde{V}_1 c_{-\pi/a} = 0 \tag{15.3.48}$$

Daraus erhält man dann die folgenden zwei Wellenfunktionen:

$$E = E^0_{\pi/a} + \tilde{V}_1 \qquad \Rightarrow \quad \psi_g(r) = \frac{1}{\mathcal{N}} \left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi r/a} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\pi r/a}\right) \propto \cos\left(\frac{\pi r}{a}\right) \tag{15.3.49}$$

$$E = E^0_{\pi/a} - \tilde{V}_1 \qquad \Rightarrow \quad \psi_u(r) = \frac{1}{\mathcal{N}} \left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi r/a} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\pi r/a}\right) \propto \mathrm{i}\sin\left(\frac{\pi r}{a}\right) \tag{15.3.50}$$

Die Elektronendichte $\rho = e\,|\psi|^2$ ergibt sich daraus so, dass im einen fll die Elektronen vornehmlich zwischen den Atomen liegen (höhere Energie, 2. Band) und im anderen Fall bei den Atomen, also in den Potentialmulden (niedrigere Energie, 1. Band) lokalisiert sind.

15.3.5 Stark gefundene Elektronen im Festkörper

Bisher wurde die Berechnung der Energiebänder bei einem freien Elektron begonnen und endete bei Zuständen, die durch das Gitter beeinflusst werden. Nun soll ein Weg skizziert werden, der gewissermaßen andersherum an das Problem herangeht. Er folgt der einfachen Erklärung in Abschnitt 15.3.2. Man geht von zunächst gebundenen Elektronen aus, die dann zu einem Festkörper verbunden werden, indem sich die Wellenfunktionen der einzelnen Atomelektronen überlagern. Dieses Modell eignet sich vor Allem für kovalent gebundene Kristalle. Die Modelle der letzten Abschnitte waren für Metalle, in denen man die Elektronen als nahezu frei betrachten kan.

Um eine Berechnung durchzuführen macht man folgende (vereinfachenden) Annahmen:

- unendliche lineare Kette von Atomrümpfen (1-dimensionales Problem, siehe auch Abb. 15.3.2). Das Gesamtproblem wird durch den Hamiltonian $\hat{\mathrm{H}}$ beschrieben.
- Bindet ein Elektron an das n-te Ion, so ist es im Zustand $|v_n\rangle$, der für eine Energie $E_n i$ eindeutig ist. D.h. das Einteilchen-Problem ist gelöst und für jedes Atom n gilt die zugehörige stationäre Schrödingergleichung:

$$\hat{\mathrm{H}}_n|v_{ni}\rangle = E_{ni}|v_{ni}\rangle \tag{15.3.51}$$

  Im folgenden betrachtet man nur eine Energie des Atomsystems, lässt also den Index i, der die Energiestufen durchnummeriert fort. Sind alle zustände in der Kette gleich, so besetzen sie alle die Energie E_0.
- Der räumliche Überlapp zwischen zwei benachbarten Zuständen $|v_n\rangle, |v_{n+1}\rangle$ wird vernachlässigt. Damit erhält man eine orthonormierte Basis aus den Zuständen $|vn\rangle$:

$$\langle v_n|v_m\rangle = \delta_{nm} \tag{15.3.52}$$

- Wir betrachten nur den Unterraum, der durch die $|v_n\rangle$ aufgespannt wird.
- Die Kopplung zwischen zwei Zuständen $|v_n\rangle$ wird durch die Kopplungskonstante A angegeben. Wie in Abschnitt 15.3.2 erwähnt, skaliert sie mit der Breite des Potentialwalls und dem Abstand des gebundenen Zustandes zur Spitze des Walls (Analogie: Tunneleffekt). Je größer also der Abstand zweier Atome der Kette, desto kleiner wird A. Für $R \gg a_0$ wird $A = 0$ und die Atome der Kette entkoppeln (a_0: Bohr-Radius).

In der $\{|v_n\rangle\}$-Basis hat der Hamilton-Operator folgende Darstellung:

$$\hat{\mathrm{H}} \hat{=} \begin{pmatrix} \ddots & & & & 0 \\ & E_0 & -A & 0 & \\ & -A & E_0 & -A & \\ & 0 & -A & E_0 & \\ 0 & & & & \ddots \end{pmatrix}; \qquad \langle v_n|\hat{H}|v_m\rangle = \begin{cases} -A & \text{für } m = n \pm 1 \\ E_0 & \text{für } n = m \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{15.3.53}$$

Dies bedeutet, dass jedes Atom nur an seine nächsten Nachbarn koppelt. Dies ist plausibel, wenn der Atomabstand mit der Größe der Atomorbitale vergleichbar ist. Mit $|\psi\rangle$ seien die Eigenvektoren des Hamilton-Operators $\mathcal{H}$ bezeichnet ($\hat{\mathrm{H}}|\psi\rangle = E \cdot |\psi\rangle$). Sie lassen sich mit Koeffizienten c_i in der Basis der $|v_i\rangle$ darstellen:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{i=-\infty}^{\infty} c_i|v_i\rangle. \tag{15.3.54}$$

Zusammen mit (15.3.53) ergibt sich aus (15.3.54) dann folgende Gleichung für die c_i:

$$E_0 \cdot c_i - A \cdot c_{i+1} - A \cdot c_{i-1} = E \cdot c_i, \qquad i \in \mathbb{Z}. \tag{15.3.55}$$

Dies ist ein unendliches System von Gleichungen, die von einem Ausdruck der Form

$$c_q = \mathrm{e}^{ikqR}, \qquad q \in \mathbb{Z} \tag{15.3.56}$$

gelöst werden. Dabei ist R wieder der Abstand zweier Ionen und k der Wellenvektor eines Elektrons ist ($[k] = 1\,\mathrm{m}^{-1}$). Für k ergibt sich ein sinnvoller Bereich (1. Brillouin-Zone):

$$-\frac{\pi}{R} \leq k < \frac{\pi}{R}. \tag{15.3.57}$$

Jedes k, dass außerhalb dieser Zone liegt, kann durch Addition eines ganzzahligen Vielfachen des reziproken Gittervektors $\frac{2\pi}{R}$ wieder in diesen Bereich gebracht werden, ohne dabei den Wert von c_q zu ändern (siehe die Argumentation der letzten Abschnitte 15.3.3 und 15.3.4). Setzt man nun in (15.3.55) ein, so ergibt sich:

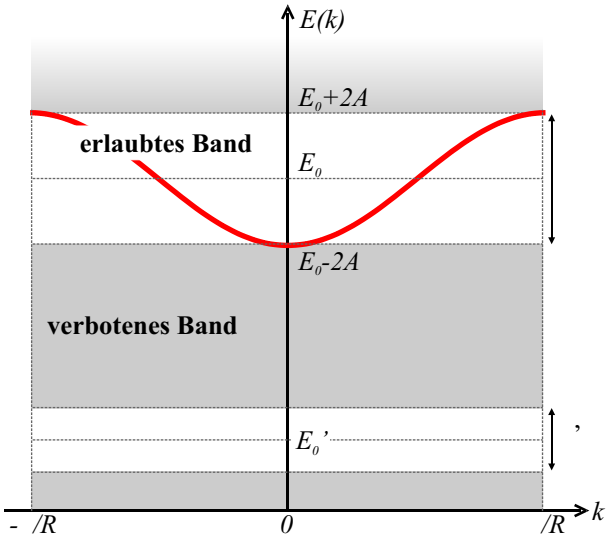
$$E_0 \cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}kqR} - A \cdot \left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}k(q+1)R} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}k(q-1)R}\right) = E \cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}kqR} \tag{15.3.58}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Teilt man durch e^{ikqR}, so ergibt sich für die Energie $E(k)$:

$$E(k) \equiv E = E_0 - 2A\cos(kR). \tag{15.3.59}$$

Für jede erlaubte Energie E_0 der Elektronen im Potential eines Atomrumpfes ergibt sich also ein Band der Breite $\Delta = 4A$, in dem sich das Elektron befinden darf. Die Bänder werden durch verbotene Bereiche getrennt. Die fogende Abbildung zeigt das. Außerdem ist in einem Band die *Dispersionsrelation* (15.3.59) gezeichnet.



Die Kopplungs-Konstante A wird umso größer (also die Kopplung stärker), desto schmaler und desto niedriger die Potentialbarriere zwischen zwei benachbarten Töpfen ist. Für große Energien werden also die Bänder breiter. Nimmt man für die Potentialtöpfe ein Kastenpotential an, so ergibt sich eine Verringerung des Abstandes zweier benachbarter Niveaus, für größer werdende Energien. Die Bänder rücken also auch näher zusammen. Das selbe gilt auch für das $1/r$-Potential (siehe 9 und 10).

15.3.6 Stark gebundene Elektronen als Problem der Störungsrechnung

Im letzten Abschnitt wurde das Problem der stark gebundenen Elektronen sehr vereinfacht gelöst. Hier soll noch kurz ein Rechenweg skizziert werden, der diesen Ansatz etwas verallgemeinert:

Man geht wieder davon aus, dass die Schrödingergleichung des Einatom-Systems gelöst ist:

$$\hat{\mathrm{H}}_A|v_m\rangle = E_0|v_m\rangle \tag{15.3.60}$$

Im folgenden betrachtet man nur Atomorbitale einer festen Energie E_0, sodass der Index m angibt an welches der Atome das Elektron gebunden ist. Der Zustand $|v_m\rangle$ gibt also an, dass das Elektron an das m-te Atom gebunden ist. Man kann dann den Hamiltonoperator für ein beliebiges gebundenes Atom im Gesamtsystem so anschreiben:

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}_A + \hat{\mathrm{H}}_S \tag{15.3.61}$$

Dabei beschreibt $\hat{\mathrm{H}}_A$ das Einatom-System und $\hat{\mathrm{H}}_S$ die Störung durch alle anderen Atome. Angenommen das Potential eines einzelnen Atoms am Ort $\vec{R}_m$ sei durch $V(\vec{r} - \vec{R}_m)$ beschrieben, so gilt:

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}_A + \hat{\mathrm{H}}_S = \frac{\hat{\vec{\mathrm{P}}}^2}{2m}\Delta + V_A(\hat{\vec{\mathrm{r}}} - \vec{R}_m) + \sum_{n\neq m} V_A(\hat{\vec{\mathrm{r}}} - \vec{R}_n) \tag{15.3.62}$$

Für Die Wellenfunktion $|\psi\rangle$ des Elektrons im Festkörper verwendet man den folgenden Ansatz, der eine Überlagerung der Wellenfunktionen $v(\vec{r})$ der einzelnen Atome darstellt:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \approx \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_m v(\vec{r} - \vec{R}_m)\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m} \qquad |\phi_{\vec{l}}\rangle = \sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\, |v_m\rangle \tag{15.3.63}$$

Um nun die Energie des Elektrons zu berechnen muss man folgenden Ausdruck auswerten:

$$E_{\vec{k}} \approx \frac{\langle\phi_{\vec{k}}|\hat{H}|\phi_{\vec{k}}\rangle}{\langle\phi_{\vec{k}}|\phi_{\vec{k}}\rangle} \tag{15.3.64}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Der Nenner dient nur der Normierung, interessant ist also hier der Zähler:

$$E_{\vec{k}} = \frac{1}{\mathcal{N}}\langle\phi_{\vec{k}}|\hat{H}|\phi_{\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\mathcal{N}}\sum_{m,n} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot(\vec{R}_m-\vec{R}_n)}\langle v_n|\hat{\mathrm{H}}_A + \hat{\mathrm{H}}_S(\hat{\vec{\mathrm{r}}}-\vec{R}_m)|v_m\rangle \tag{15.3.65}$$

Diese Summe kann man in zwei Anteile aufspalten:

$$E_{\vec{k}} = \frac{1}{\mathcal{N}}\sum_{m,n} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot(\vec{R}_m-\vec{R}_n)}\langle v_n|\hat{\mathrm{H}}_A|v_m\rangle + \frac{1}{\mathcal{N}}\sum_{m,n} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot(\vec{R}_m-\vec{R}_n)}\langle v_n|\hat{\mathrm{H}}_S(\hat{\vec{\mathrm{r}}}-\vec{R}_m)|v_m\rangle \tag{15.3.66}$$

Der erste Teil ergibt aufgrund des verschwindenden Überlapps der $|v_n\rangle$ die Energie E_0 des ungestörten, also atomaren Zustandes (siehe (15.3.60)). Die zweite Summe kann ebenfalls aufgeteilt werden, in die zwei Anteile α und β_n:

$$E_{\vec{k}} = E_0 - \alpha - \frac{1}{\mathcal{N}}\sum_{\mathrm{NN}\ n} \beta_n \,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot(\vec{R}_m-\vec{R}_n)} \tag{15.3.67}$$

$$\alpha = \frac{1}{\mathcal{N}}\sum_{m}\langle v_m|\hat{\mathrm{H}}_S(\hat{\vec{\mathrm{r}}}-\vec{R}_m)|v_m\rangle \tag{15.3.68}$$

$$\beta_n = \langle v_n|\hat{\mathrm{H}}_S(\hat{\vec{\mathrm{r}}}-\vec{R}_m)|v_m\rangle \tag{15.3.69}$$

Der Term α bewirkt also eine Absenkung der des Energieniveaus E_0 durch die Einwirkung des Gitters. Im Term β_n steckt der Überlapp des m-ten Atoms mit den anderen Atomen. Hier betrachtet man üblicherweise nur nächste Nachbarn. Dies kommt in der Summation $\sum_{\mathrm{NN}\ m}$ zum Ausdruck. Die β_n geben also die Stärke der Kopplung an die Nachbaratome an. In einer linearen Kette mit Gitterabstand a ergibt sich:

$$E_k = E_0 - \alpha - \frac{1}{2}\beta\cdot(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}a} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\vec{k}a}) = E_0 - \alpha - \beta\cos(ka) \approx E_0 - \alpha - \beta\cdot(1-k^2a^2) \tag{15.3.70}$$

Im letzten Schritt wurde diese Dispersionsrelation von um $k = 0$ entwickelt, wodurch man sieht, dass sich die Elektronen hier in 1. Näherung bis auf den Energienullpunkt wie freie Elektronen verhalten. Vergleicht man nun (15.3.70) mit $E_k = E_0 - \alpha - \frac{\hbar^2k^2}{2m^*}$, so kann man den Elektronen im Festkörper eine reduzierte Masse m^* zuschreiben:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2\beta a^2} \tag{15.3.71}$$

Da β die breite der Bänder bestimmt nimmt die effektive Masse mit abnehmender Bandbreite zu. Je nach dem Vorzeichen von β kann die effektive Masse positiv oder negativ sein. Je stärker der Überlapp der Wellenfunktionen ist, desto breiter ist auch das zugehörige Energieband. Dies erklärt, warum die Bänder in kovalent gebundenen Kristallen breiter sind, als z.B. in Ionenkristallen. Da hier nur nächste Nachbarn berücksichtigt werden und eigentlich keine Gitterperiodizität vorausgesetzt wurde ist die obige Rechnung auch auf amorphe Festkörper anwendbar und es gibt auch hier Energiebänder.

15.3.7 Allgemeine Wellenfunktionen der Elektronen im periodische Festkörperpotential

Mit Hilfe des Bloch'schen Theorems (siehe 4.6) lassen sich nun auch die stationären Lösungen der Schrödingergleichung für ein spezielles Potential berechnen. Für sie gilt immer, dass sie von folgender Form sind:

$$\phi_k(x) = e^{ikx}\cdot u_k(x), \qquad \text{mit:} \qquad u_k(x) = u_k(x+R). \tag{15.3.72}$$

Es gibt einfache Systeme, für die man die Wellenfunktionen explizit angeben kann (z.B.: das Kronig-Penning-Modell besteht aus aneinandergereihten Potentialtöpfen mit senkrechten Wänden, siehe Abschnitt 15.3.8). Es lassen sich aber noch einige Aussagen ableiten, ohne ein spezielles periodisches Potential anzunehmen:

Es gibt Wellenfunktionen, die Elektronen beschreiben, die nicht vollständig delokalisiert sind. Aus diesen kann man die Gruppengeschwindigkeit des Elektronen ableiten. Dazu betrachtet man sie als quasi-freie Teilchen im schwachen Potential des Festkörpers. Analog zu (6.1.3) kann man die Wellenfunktion eines freien Elektrons mit Wellenvektor $k = p/\hbar$ und Masse m darstellen als:

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\cdot\int g(k)\cdot\exp\left\{i\left(kx - \frac{E(k)\cdot t}{\hbar}\right)\right\}dk. \tag{15.3.73}$$

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

Die Gruppengeschwindigkeit dieses Wellenpaketes ist $v_{\text{g,free}} = \frac{\hbar k_0}{m}$ (mit $g(k_0) = \max$). Hier muss man eine Wellenfunktion vom Typ (15.3.72) betrachten. Dafür ergibt sich analog zu (15.3.73):

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int g(k) \cdot \exp\left\{-\frac{iE(k)\cdot t}{\hbar}\right\} \phi_k(x)\, dk. \tag{15.3.74}$$

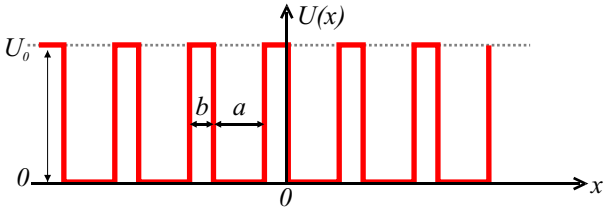
Man betrachtet also auch hier ein Wellenpaket $\psi(x,t)$ (das eine Lokalisation aufweist), als Kombination von (unendlich vielen) Elementarwellen $\phi_k(x)$. Die Funktion $g(k)$ gibt dabei die Form des Paketes im k-Raum an (z.B. Gauß'sch). Für die Energie gilt ja immernoch die Dispersionsrelation (15.3.59), sodass sich die Gruppengeschwindigkeit v_g des Elektrons im Kristall ergibt (R ist immernoch die Gitterkonstante des Kristalls):

$$v_g := \frac{d(E/\hbar)}{dk} = \frac{2AR}{\hbar} \cdot \sin kR. \tag{15.3.75}$$

Man sieht also, dass die Gruppengeschwindigkeit nicht nur für Elektronen mit $k = 0$ verschwindet, sondern auch an den Rändern der 1. Brillouin-Zone. Hier ergibt sich Bragg-Reflektion der Elektronen am Gitter, was zu stationären Lösungen der Schrödingergleichung führt.

15.3.8 Kronig-Penney-Modell

Ein spezielles periodisches Potential, das noch analytisch gelöst werden kann ist das sog. Kronig-Penney-Modell. Dabei nimmt man Potentialtöpfe mit senkrechten Wänden an:



Die Elektronen befinden sich in gebundenen Zuständen mit Energie $E < U_0$. Im Bereich der Potentialtöpfe, wo das Potential $U(x)$ verschwindet erhält man einfache stationäre Lösungen:

$$\psi(x)_a = A \cdot e^{iKx} + B \cdot e^{-iKx}; \qquad E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \tag{15.3.76}$$

In den Bereichen mit $U(x) = U_0$ fällt die Wellenfunktion exponentiell ab, es gilt also:

$$\psi(x)_b = C \cdot e^{Qx} + D \cdot e^{-Qx}; \qquad E = U_0 - \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} \tag{15.3.77}$$

Da das Potential periodisch ist, muss die Gesamtlösung die Form einer Bloch-Funktion (siehe (15.3.72)) annehmen. Die Konstanten A, B, C, D werden so gewählt, dass die üblichen Stetigkeitsbedingungen an den Rändern der Töpfe gelten ($\psi(x_0) = \psi(x_0)$ und $\psi'(x_0) = \psi'(x_0)$) (siehe 6.3):

$$A + B = C + D \tag{15.3.78}$$
$$iK(A - B) = Q(C - D) \tag{15.3.79}$$
$$Ae^{iKa} + Be^{-iKa} = (Ce^{-Qb} + De^{Qb})e^{ik(a+b)} \tag{15.3.80}$$
$$iK(Ae^{iKa} - Be^{-iKa}) = Q(Ce^{-Qb} - De^{Qb})e^{ik(a+b)} \tag{15.3.81}$$

Daraus erhält man die Koeffizientendeterminante des Gleichungssystems zu:

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ iK & -iK & -Q & Q \\ e^{iKa} & e^{-iKa} & -e^{-Qb}e^{ik(a+b)} & -e^{Qb}e^{ik(a+b)} \\ iKe^{iKa} & -iKe^{-iKa} & -Qe^{-Qb}e^{ik(a+b)} & +Qe^{Qb}e^{ik(a+b)} \end{vmatrix} =$$

$$= 4ie^{ik(a+b)} \cdot \left\{2KQ \cdot [\cos(k(a+b)) - \cos(Ka)\cosh(Qb)] + (K^2 - Q^2)\sin(aK)\sinh(Qb)\right\} \stackrel{!}{=} 0$$

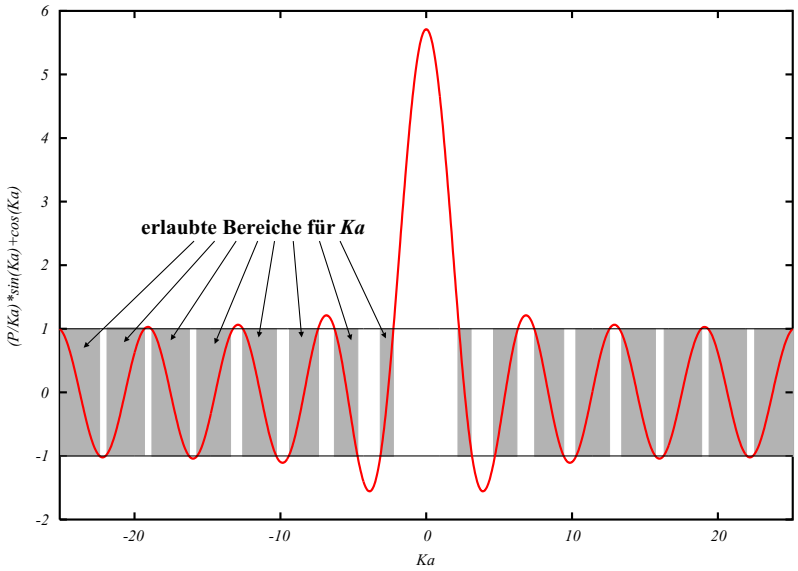
$$\Leftrightarrow 2KQ\cos[k(a+b)] - 2KQ\cos(Ka)\cosh(Qb) - (Q^2 - K^2)\sin(aK)\sinh(Qb) \stackrel{!}{=} 0 \tag{15.3.82}$$

Man sieht sofort, dass diese Gleichung nur Lösungen besitzt, für $\sin[k(a+b)] = 0$, da sonst der Imaginärteil der komplexen Exponentialfunktion nicht verschwindet. Daraus erhält man die Bedingung $k_n = n \cdot \frac{pi}{a+b}$. Diese

Gleichung zu lösen ist relativ komplex, darum macht man den Grenzübergang $b \to 0$ und $U_0 \to \infty$. Die Potentialbarrieren werden also zu Delta-Funktionen. Dabei soll $Q^2 ba/2 =: P$ konstant bleiben und $Q \gg K$ muss gelten, da der Abfall in diesen Bereiche sehr steil sein muss. Man erhält dann ($\cosh(Qb) \to 1$, $\sinh(Qb) \to Qb$):

$$\cos(ka) \stackrel{!}{=} \cos(Ka) + \frac{P}{Ka}\sin(Ka) \tag{15.3.83}$$

Die folgende Abbildung zeigt $\cos(Ka)+\frac{P}{Ka}\sin(Ka)$ aus (15.3.83) gegen Ka aufgetragen. $\cos(ka)$ kann nur Werte zwischen -1 und 1 annehmen, sodass die obige Gleichung auch nur dort Lösungen besitzen kann. Gezeichnet ist der Fall $P = 3\pi/2$.



Die Energie E des Zustandes ist durch die Energie-Impulsbeziehung in (15.3.76) gegeben, sodass:

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 (Ka)^2}{2m_e a^2}. \tag{15.3.84}$$

Man sieht also, dass es Wertebereiche für Ka gibt, bei denen keine Lösungen der Schrödingergleichung für dieses Modell existieren. Der Wellenvektor k (kleines k) hat nun die Bedeutung eines „Indexes“ der Wellenfunktion. Für bestimmte Bereiche von k gibt es Lösungen der Schrödingergleichung. Zwischen den Lösungen existieren Energielücken.

15.3.9 Effektive Masse und deren Auswirkungen

In Abschnitt 15.3.6 wurde den Elektronen im Festkörper eine effektive Masse zugeschrieben. Dieser Aspekt soll hier nochmals etwas vertieft werden. Dazu sei zunächst bemerkt, dass man die Bewegung einfacher Elektronen mit den Bloch-Funktionen nicht darstellen kann. Da ihr Impuls festgelegt ist ($\Delta k = 0$) sind die dadurch beschriebenen Zustände über den ganzen Kristall verschmiert. Da aber auch beliebige Linearkombinationen der Bloch-Funktionen Lösungen der zugehörigen Schrödingergleichung sind, kann man aus ihnen Wellenpakete bilden, die dann einzelne lokalisierte Elektronen beschreiben:

$$\psi(\vec{r},t) = \sum_{\vec{k}} g(\vec{k}) \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r})\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\vec{k}\cdot\vec{r} + E_{\vec{k}}\cdot t/\hbar)} \tag{15.3.85}$$

Hierbei wurde auch gleich noch der Zeitentwicklungsoperator $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}t\hat{\mathrm{H}}/\hbar}$ auf die stationäre Wellenfunktion angewendet. Die Verteilung $g(\vec{k})$ bestimmt die Form des Wellenpakets. Das Elektron bewegt sich nun mit der Gruppengeschwindigkeit des Wellenpaketes

$$\vec{v}_g = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}\vec{k}} = \frac{1}{\hbar}\frac{\mathrm{d}E(\vec{k})}{\mathrm{d}\vec{k}} = \frac{1}{\hbar}\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k}). \tag{15.3.86}$$

Wirkt nun eine externe Kraft $\vec{F}$ auf die Elektronen (z.B. durch ein elektrisches Feld mit $\vec{F} = e \cdot \vec{E}(\vec{r},t)$), so gilt:

$$\vec{F} = \dot{\vec{p}} = \hbar\dot{\vec{k}} \tag{15.3.87}$$

Dies bedeutet, dass sich die Elektronen im Ortsraum beschleunigt bewegen, während sie im Wellenzahlraum eine gleichförmige Bewegung mit der Geschwindigkeit $\dot{\vec{k}} = \vec{F}/\hbar$ ausführen. D.h. die Fermi-Kugel verschiebt sich

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

im $\vec{k}$-Raum. Wie man sehen wird kann dies zu Problemen an der Grenze der 1. Brillouin-Zone führen. Für die Beschleunigung im Ortsraum gilt:

$$\vec{a} = \frac{\partial}{\partial t}\vec{v}_g = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}}\right) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial}{\partial \vec{k}}\left(\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}}\right)\cdot \underbrace{\dot{\hbar\vec{k}}}_{=\frac{\partial(\hbar\vec{k})}{\partial t}} = \frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial \vec{k}\partial \vec{k}}\right)\cdot \vec{F} \tag{15.3.88}$$

Vergleicht man dieses Ergebnis mit der Formel $\vec{a} = \frac{\vec{F}}{m}$, so kann man einen **Tensor der inversen Masse** definieren:

$$a_i = \frac{1}{\hbar^2}\sum_j \left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} F_j \quad \text{mit} \quad \left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \tag{15.3.89}$$

Dieser Tensor ist genauso, wie der **effektive Massentensor** $(m^*)_{ij}$ symmetrisch. In besonders einfachen Fällen (isotrope Kristalle) sind alle Diagonalelemente im Hauptachsensystem gleich. Dann ist die effektive Masse eine richtungsunabhängige Konstante und es gilt:

$$m^*(k) = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2}} \tag{15.3.90}$$

Für den Fall $E \propto k^2$ ergibt sich aus (15.3.90) noch eine konstante effektive Masse. Dies trifft man oft an den Extrema der Dispersionsrelation $E(k)$ an. In Abb. 15.15 ist die effektive Masse und die Gruppengeschwindigkeit $v_g = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k}$ für eine einfache Dispersionsrelation gezeigt.

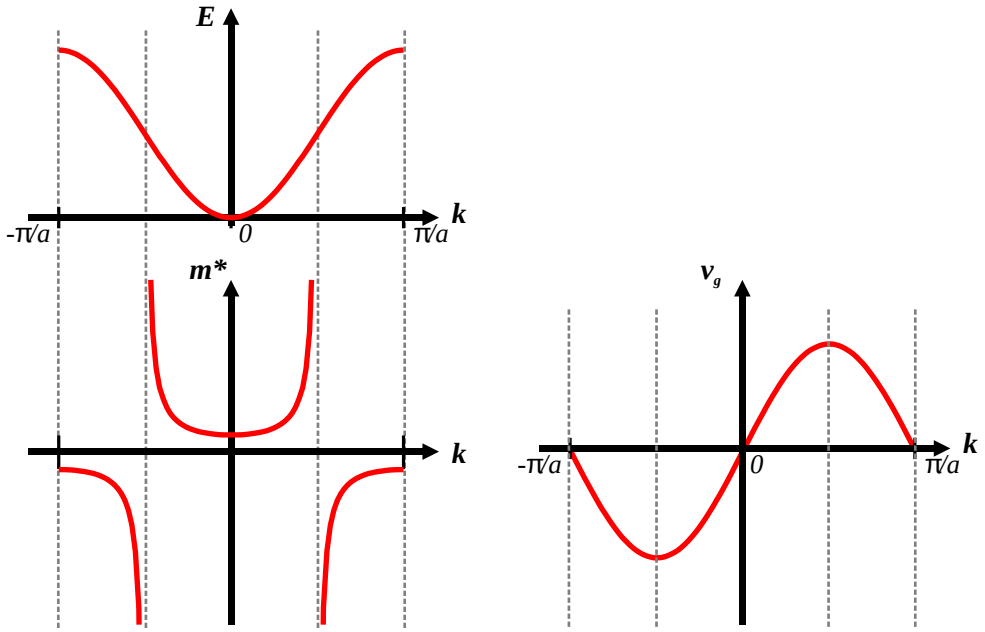


Abb. 15.15: Dispersionsrelation $E(k)$, effektive Masse m^* und Gruppengeschwindigkeit v_g in einem einfachen Fall

Bloch-Oszillationen: In einem idealen (störungsfreien), isotropen Kristall ergibt sich aus den Kurven in Abb. 15.15 ein interessantes Phänomen. An den Kristall wird ein konstantes E-Feld angelegt, das zu einer konstanten Kraft $\vec{F} = e\vec{E}$ führt. Die Elektronen bewegen sich durch den $\vec{k}$-Raum mit der konstanten Geschwindigkeit $\dot{\vec{k}} = \frac{e\vec{E}}{\hbar}$. Am Rand der ersten Brillouin-Zone springen sie von $k = \pi/a$ nach $k = -\pi/a$ und wechseln dabei das Vorzeichen ihrer Gruppengeschwindigkeit. Die Elektronen drehen also um. Dies bedeutet, dass die Elektronen eine harmonische Schwingung um eine Ruhelage ausführen. Die Periode dieser Schwingung ist:

$$T_B = \frac{\Delta k}{\dot{k}} = \frac{2\pi/a}{eE/\hbar} = \frac{h}{aeE} \tag{15.3.91}$$

Diese Oszillationen würden also einen Nettoelektronentransport (und damit Strom) in einem größeren Kristall verhindern. Die Tatsache, dass diese Oszillationen üblicherweise nicht beobachtet werden deutet auf Verunreinigungen und Stöße der Elektronen mit Phononen etz. im Kristall hin.

© 2004-2007 by Jan Krieger (http://www.jkrieger.de/)

16 Quantenoptik

Quantisierung des EM-Feldes.

A Weblinks

A.1 Allgemeine Links

- http://www.engineering.ucsb.edu/~prescher/quantenI.pdf
- http://idefix.physik.uni-freiburg.de/~aufgabe/Skripte/Grundlagen.pdf
- http://magnet.atp.tuwien.ac.at/ts/fhpw/quantenphysik2.pdf
- http://www-hera-b.desy.de/people/nedden/lectures/02_03/struma/struma2_kap8.pdf
- http://shamir.vmp.ethz.ch/svnbuild/phys/qm/07-ss/qm2.pdf

A.2 Atomphysik

- http://www.wmi.badw.de/E23/lehre/skript/Physik4/Physik4_Kapitel4.pdf
- http://www.wmi.badw.de/E23/lehre/skript/Physik4/Physik4_Kapitel5.pdf
-
-

A.3 Streutheorie

- http://photonik.physik.hu-berlin.de/ede/05mechanik/051116.pdf
-
-
-

A.4 Elektromagnetische Wechselwirkung, Atom-Licht-Wechselwirkung

- http://en.wikipedia.org/wiki/Selection_rule
- http://www.shef.ac.uk/physics/teaching/phy332/atomic_physics3.pdf
- http://www.wmi.badw.de/E23/lehre/skript/Physik4/Physik4_Kapitel6.pdf
-

A.5 zur Mathematik

- http://de.wikipedia.org/wiki/Hermitesche_Polynome
- http://de.wikipedia.org/wiki/Kugelfl%C3%A4chenfunktionen
-

A.6 Quantenoptik

- http://en.wikipedia.org/wiki/Mach-Zehnder_interferometer
- http://en.wikipedia.org/wiki/Elitzur-Vaidman_bomb-testing_problem
- http://www.diss.fu-berlin.de/2005/327/3Interferometer.pdf
- http://photonik.physik.hu-berlin.de/ede/skripten/02photonik1all.pdf

A.7 Festkörperphysik

- http://www.matthiaspospiech.de/download/studium/skripte/Festkoerper.pdf
- http://en.wikipedia.org/wiki/Mean_field_theory
-

-

B Literaturverzeichnis

B.1 Allgemeine Literatur, Lehrbücher

[Boas 1983] *Boas, Mary L. (1983):* **Mathematical Methods In The Physical Science**, 2. Auflage, New York - Brisbane - Toronto - Singapore: Wiley.

[Cohen-Tannoudji u.a. 1999a] *Cohen-Tannoudji, Claude / Diu, Bernard / Laloë, Franck (1999a):* **Quantenmechanik 1**, 2. Auflage, Berlin - New York: Walter de Gruyter.

[Cohen-Tannoudji u.a. 1999b] *Cohen-Tannoudji, Claude / Diu, Bernard / Laloë, Franck (1999b):* **Quantenmechanik 2**, 2. Auflage, Berlin - New York: Walter de Gruyter.

[Demtröder 2002] *Demtröder, Wolfgang (2002):* **Experimentalphysik 3. Atome, Moleküle und Festkörper**, 2. Auflage, New York - Berlin - Heidelberg: Springer Verlag.

[Greiner u.a. 1993] *Greiner, Walter / Neise, Ludwig / Stöcker, Horst (1993):* **Thermodynamik und Statistische Mechanik**, 2. Auflage, Thun - Frankfurt/Main: Verlag Harri Deutsch.

[Gross 2005] *Gross, Rudolf (2005):* **Festkörperphysik I+II**. o.O. Walther-Meissner-Institut Garching.
[http://www.wmi.badw.de/E23/lehre/skript/index.html]

[Haken 1983] *Haken, Hermann (1983):* **Synergetik. Eine Einführung**, 3. Auflage, Berlin - Heidelberg - New York: Springer-Verlag.

[Hunklinger 2004] *Hunklinger, S. (2004):* **Festkörperphysik**. o.O. Universität Heidelberg.

[Kittel 2002] *Kittel, Charles (2002):* **Einführung in die Festkörperphysik**, 13. Auflage, München - Wien: Oldenbourg.

[Kuypers 1993] *Kuypers, F.*: **"Klassiche Mechanik.",** VCH, Weinheim New York Basel Cambridge 1993[4]

[Lambropoulos, Petrosyan 2007] *Lambropoulos, P., Petrosyan, D.*: **"Fundamentals of Quantum Optics and Quantum Information.",** Springer, Berlin Heidelberg 2007

[Messiah 1991] *Messiah, Albert (1991):* **Quantenmechanik. Band 1**, 2. Auflage, Berline - New York: de Gruyter.

[Metcalf, van der Straten 1999] *Metcalf, Harold J. / van der Straten, Peter (1999):* **Laser Cooling and Trapping**. New York: Springer-Verlag.

[Nolting 2004] *Nolting, W.*: **"Grundkurs Theoretische Physik 5/2. Quantenmechanik - Methoden und Anwendungen.",** Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 2004[5]

[Nolting 2005a] *Nolting, Wolfgang (2005a):* **Grundkurs Theoretische Physik 6. Statistische Physik**, 5. Auflage, Berlin - Heidelberg - New York: Springer-Verlag.

[Sakurai 1994] *Sakurai, J. J. Tuan, S. F. (Hrsg.)*: **"Modern Quantum Mechanics. Revised Edition.",** Addison-Wesley, Reading 1994

[Schwabl 1998] *Schwabl, Franz (1998):* **Quantenmechanik (QM I)**, 5. Auflage, New York - Berlin - Heidelberg: Springer.

[Schwabl 2006] *Schwabl, Franz (2006):* **Statistische Mechanik**, 3. Auflage, Berlin - Heidelberg - New York: Springer-Verlag.

[Wachter, Hoeber 2005] *Wachter, Armin / Hoeber, Henning (2005):* **Repetitorium der theoretischen Physik**, 2. Auflage, New York - Berlin - Heidelberg: Springer.

B.2 Primärquellen, Originalarbeiten

[Gehm 2003] *Gehm, Michael Eric (2003):* **Preparation of an optically-trapped Degenerate Fermi gas of ^{6}Li: Finding the Route to Degeneracy** Duke University Durham: PhD Thesis. [http://www.phy.duke.edu/research/photon/qoptics/theses/pdf/Gehm.pdf]

[Glauber 1963] *Glauber, R. J.*: **"Coherent and Incoherent States of the Radiation Field."** in: "Physical Review" 6/131, S. 2766-2788, 1963

[Günter 2004] *Günter, Kenneth J. (2004):* **Design and implementation of a Zeeman slower for ^{87}Rb** ENS Paris. [http://www.quantumoptics.ethz.ch/papers/slower.pdf]

[Thomson 1897] *Thomson, J. J.*: **"Cathode Rays."** in: "Philosophical Magazine and Journal of Science" 44, S. 293, 1897