Vorlesung Theoretische Physik III (Quantenmechanik)

WS 04/05

gehalten von R. Schlickeiser

Reinhard Schlickeiser
Institut für Theoretische Physik
Lehrstuhl IV: Weltraum- und Astrophysik

Abbildungen Christian Röken

25. Februar 2005

Inhaltsverzeichnis

0 Vorbemerkungen **9**
- 0.1 Empfohlene Literatur . . . 9
  - 0.1.1 Bücher zur Quantenmechanik: . . . 9
  - 0.1.2 Bücher für mathematische Formeln ("Grundausstattung"): . . . 9
  - 0.1.3 Bücher für mathematische Physik ("Grundausstattung"): . . . 9
- 0.2 Themen dieser Vorlesung . . . 9

1 Wellenmechanik **11**
- 1.1 Welle-Teilchen Dualismus . . . 11
- 1.2 Teilcheneigenschaften elektromagnetischer Wellen . . . 11
  - 1.2.1 Photoelektrischer Effekt . . . 11
  - 1.2.2 Compton-Effekt . . . 14
- 1.3 Wellenaspekte der Materie . . . 16
- 1.4 Wellenfunktion . . . 17
- 1.5 Wellenmechanik der Materie . . . 18
  - 1.5.1 Korrespondenzmäßiger Übergang zu Differentialoperatoren im Ortsraum, Freie Schrödinger-Gleichung . . . 18
  - 1.5.2 Klein-Gordon-Gleichung für ein kräftefreies Teilchen . . . 20
  - 1.5.3 Konstruktion eines freien Wellenpakets . . . 21
  - 1.5.4 Ausbreitung eines freien Wellenpakets aufgrund der Schrödinger-Gleichung . . . 25
- 1.6 Statistische Interpretation der Wellenmechanik . . . 30

2 Schrödinger-Gleichung **35**
- 2.1 Bewegungsgleichungen im Schrödinger-Bild . . . 35
  - 2.1.1 Zwischenbemerkung: Operatoren . . . 35
  - 2.1.2 Wellengleichung . . . 35
  - 2.1.3 Allgemeines Verfahren für Systeme mit klassischer Korrespondenz . . . 38
  - 2.1.4 Mehrdeutigkeiten bei der korrekten Herstellung des Hamilton-Operators 39
- 2.2 Normerhaltung und Kontinuitätsgleichung . . . 39
  - 2.2.1 Beispiel: Teilchen im eindimensionalen Potential . . . 41
  - 2.2.2 Kontinuitätsgleichung . . . 41
- 2.3 Erwartungswerte . . . 42
  - 2.3.1 Ortsdarstellung . . . 42
  - 2.3.2 Impulsdarstellung . . . 44

2.3.3 Symmetrisierung . . . 46
2.4 Rechnen mit Operatoren . . . 47
2.4.1 Rechenregeln für Kommutatoren . . . 48
2.4.2 Der Bahndrehimpuls-Operator . . . 49
2.5 Ehrenfestscher Satz . . . 50
2.6 Heisenbergsche Unschärferelation . . . 52
2.6.1 Beispiel 1: Wellenpaket . . . 54
2.6.2 Beispiel 2: Beugung am Spalt . . . 55
2.6.3 Konsequenz der Unschärferelation für Atome . . . 56
2.7 Wellenmechanik als formale klassische Feldtheorie (weiterer Ausbau der allgemeinen Theorie) . . . 57
2.7.1 Lagrange- und Hamilton-Formalismus für Felder . . . 57
2.7.2 Lagrange-Dichte und Hamilton-Dichte . . . 57
2.7.3 Lagrange-Formalismus . . . 59
2.7.4 Hamilton-Dichte . . . 60
2.8 Zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung . . . 60
2.8.1 Separationsansatz . . . 60
2.8.2 Vorteile von separablen Lösungen . . . 62
2.9 Erweiterung auf Mehrteilchensysteme . . . 63

3 Eindimensionale Quantensysteme 65
3.1 Eindimensionale Schrödinger-Gleichung . . . 65
3.2 Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden . . . 67
3.2.1 Lösungseigenschaften . . . 70
3.3 Der harmonische Oszillator . . . 72
3.3.1 Algebraische Methode . . . 73
3.3.2 Analytische Methode . . . 76
3.3.3 Hermitesche Polynome . . . 80
3.3.4 Die Nullpunktsenergie . . . 84
3.4 Freie Teilchen . . . 86
3.5 Potentialstufe . . . 88
3.5.1 Fall 1: Teilchenenergie oberhalb Potentialstufe $E > V_0$ . . . 89
3.5.2 Fall 2: Teilchenenergie unterhalb Potentialstufe $E < V_0$ . . . 92
3.5.3 Unendlich hohe Potentialstufe $V_0 \to \infty$ . . . 93
3.5.4 Wellenpakete . . . 93
3.6 Differentialgleichungen mit regulären Singularitäten . . . 94
3.6.1 Allgemeine Betrachtungen . . . 95
3.6.2 Die konfluente hypergeometrische Differentialgleichung . . . 99
3.7 Differentialgleichungen der Fuchsschen Klasse . . . 104
3.7.1 Beispiel 1: Besselfunktion . . . 105
3.7.2 Beispiel 2: Hypergeometrische Differentialgleichung . . . 106
3.7.3 Nebenbemerkung: Zusammenhang zwischen der hypergeometrische und der konfluenten hypergeometrische Differentialgleichung . . . 107
3.7.4 Fuchssche Differentialgleichungen . . . 107

4 Näherungsverfahren Schrödinger-Gleichung 117
4.1 Lineare homogene Differentialgleichung 2. Ordnung . . . 117
4.1.1 Normalform . . . 117
4.1.2 Selbst-adjungierte Form . . . 118
4.1.3 Beispiel: konfluente hypergeometrische Differentialgleichung . . . 119
4.1.4 Riccati-Gleichung . . . 120
4.2 WKB-Näherung (Methode von Liouville-Green) . . . 121
4.2.1 Methode . . . 121
4.2.2 Anwendung auf die stationäre Schrödinger-Gleichung . . . 122
4.2.3 Anwendung: Linearer harmonischer Oszillator (III) . . . 131
4.2.4 Rezept zur approximativen Lösung linearer homogener Differentialgleichungen 2. Ordnung . . . 132
4.2.5 Rezept zur approximativen Lösung selbstadjungierter linearer Differentialgleichungen 2. Ordnung . . . 133
4.3 Anwendung: α-Ze rfall, Tunneleffekt . . . 134
4.3.1 Tunneleffekt . . . 135
4.3.2 Anwendung auf den α-Zerfall . . . 137
4.4 Rayleigh-Ritz Variationsmethode . . . 141
4.4.1 Theorie . . . 141
4.4.2 Beispiel: Grundzustand des linearen harmonischen Oszillators (IV) . . . 142
4.4.3 Bezug zur Variationsrechnung . . . 144

5 Allgemeine Formulierung der Quantenmechanik 145
5.1 Zustände und Observable im Hilbert-Raum . . . 145
5.1.1 Ket-Vektor . . . 145
5.1.2 Dualer Vektorraum, Bra-Vektor . . . 146
5.1.3 Observablen . . . 148
5.1.4 Basis . . . 151
5.2 Darstellung von Vektoren . . . 153
5.3 Darstellung von Operatoren . . . 154
5.4 Eigenwertgleichung in Matrixform . . . 157
5.4.1 Säkulargleichung . . . 157
5.4.2 Entartete Eigenwerte, Schmidtsches Orthonormierungsverfahren . . . 158
5.5 Wechsel der Darstellung, unitäre Transformationen . . . 159
5.6 Messprozess . . . 161
5.6.1 Axiome der Quantenmechanik . . . 161
5.6.2 Gleichzeitige Messbarkeit . . . 163

6 Quantendynamik 165
6.1 Schrödinger-Bild . . . 165
6.2 Heisenberg-Bild . . . 166
6.3 Anmerkungen zum Schrödinger-Bild und Heisenberg-Bild . . . 168
6.4 Wechselwirkungs-Bild . . . 170
6.5 Heisenbergsche Operatormechanik . . . 171

6.5.1 Quantenmechanische Beschreibung physikalischer Systeme im Heisenberg-Bild . . . 172
6.5.2 Beispiel: Linearer harmonischer Oszillator (V=I) . . . 172
6.6 Allgemeine Unschärferelation . . . 174
6.6.1 Schwartsche Ungleichung für das Skalarprodukt . . . 174
6.6.2 Ableitung der allgemeinen Unschärferelation . . . 174
6.6.3 Beispiele . . . 176

7 Dreidimensionale Quantensysteme 179
7.1 Schrödinger-Gleichung in Kugelkoordinaten . . . 179
7.2 Drehimpuls-Operator . . . 182
7.2.1 Bestimmung der Eigenwerte . . . 183
7.2.2 Weiterer Beweis der Eigenwerteigenschaften . . . 185
7.2.3 Eigenfunktionen des Drehimpuls-Operators in Ortsdarstellung . . . 186
7.3 Legendre-Polynome . . . 188
7.3.1 Eigenschaften der Legendre-Polynome . . . 189
7.3.2 Assoziierte Legendre-Polynome . . . 194
7.4 Zentralfelder . . . 197
7.5 Coulomb-Problem . . . 198
7.5.1 Lösung mit Kummer-Funktion . . . 200
7.5.2 Mitbewegung des Atomkerns . . . 202
7.5.3 Das Spektrum des Wasserstoffatoms . . . 204
7.5.4 Kontinuumszustände $E > 0$ im Coulomb-Feld . . . 206
7.6 Darstellung des Spins . . . 206
7.6.1 Spin $s = \frac{1}{2}$ . . . 207
7.6.2 Gedankenexperiment zu den Konzepten der Quantenmechanik . . . 210
7.6.3 Magnetisches Moment . . . 211
7.6.4 Heuristische Herleitung der Spin-Bahn-Kopplung . . . 212
7.7 Identische Teilchen, Pauli-Prinzip . . . 212
7.8 Periodisches System . . . 215
7.8.1 Helium ($Z = 2$) . . . 215
7.8.2 Metalle ($Z > 2$) . . . 216

8 Störungstheorie 219
8.1 Zeitunabhängige Störungstheorie . . . 219
8.1.1 Nicht-entarteter Eigenwert . . . 220
8.1.2 Entarteter Eigenwert . . . 223
8.2 Anwendung: Feinstruktur von Wasserstoff . . . 225
8.2.1 Relativistische Korrektur des Hamilton-Operators . . . 225
8.2.2 Spin-Bahn-Kopplung . . . 227
8.2.3 Feinstrukturformel . . . 229
8.3 Anwendung: Stark-Effekt . . . 230
8.3.1 Nicht-entarteter Grundzustand $|n,\, l,\, m\rangle = |\,1,\, 0,\, 0\rangle$ . . . 231
8.3.2 Entarteter Zustand $n = 2$ . . . 233

8.4 Anwendung: Zeeman-Effekt 236
8.4.1 Zeeman-Störoperator 236
8.4.2 Ohne Spin-Berücksichtigung 238
8.4.3 Begründung: Vernachlässigung des Operators $\hat{H}'$ 239
8.4.4 Mit Spin-Berücksichtigung 240
8.4.5 Paschen-Back-Effekt 241
8.4.6 Schwacher Zeeman-Effekt 241
8.5 Zeitabhängige Störungstheorie 243

0 Vorbemerkungen

0.1 Empfohlene Literatur

0.1.1 Bücher zur Quantenmechanik:

Merzbacher, E. (1998): Quantum Mechanics, 3rd Ed., John Wiley, New York
Griffith, D. J. (1995): Introduction to Quantum Mechanics, Prentice-Hall, Upple Saddle River
Fließbach, T. (1996): Quantenmechanik, Spektrum Lehrbuch
Schwabl, F. (1998): Quantenmechanik I, Springer, Berlin
Glöckle, W.: Quantenmechanik I, Skript, Ruhr-Universität Bochum

0.1.2 Bücher für mathematische Formeln ("Grundausstattung"):

K. Rottmann, Mathematische Formelsammlung
I. N. Bronstein, K. A. Semedjajew, G. Musiol, H. Mühlig: Taschenbuch der Mathematik, Harri Deutsch Verlag
M. Abramowitz, I. A. Stegun: Handbook of Mathematical Functions, National Bureau of Standards (oder Dover Publ.)
I. S. Gradshteyn, I. M. Ryzhik: Tabeles of Integrals, Series and Products (deutsche Übersetzung: Harri Deutsch Verlag)

0.1.3 Bücher für mathematische Physik ("Grundausstattung"):

G. Arfken: Mathematical Methods for Physicists, Academic Press
C. R. Wylie: Advanced Engineering Mathematics, McGraw-Hill
P. M. Morse, H. Feshbach: Methods of Theoretical Physics, Vol. I and II, McGraw-Hill

0.2 Themen dieser Vorlesung

1 Wellenmechanik

1.1 Welle-Teilchen Dualismus

Die theoretische Physik am Anfang des 20. Jahrhunderts bestand aus

- der klassischen Mechanik, die 1905 um die spezielle Relativitätstheorie erweitert wurde,
- der Elektrodynamik.

Die $klassische\ Mechanik$ beschreibt die Dynamik von Massenpunkten auf der Grundlage der Newtonschen Axiome. Der Zustand eines $klassischen\ Teilchens$ wird charakterisiert durch Angabe seines Orts $\vec{x}(t)$ und seines Impulses $\vec{p}(t)$ als Funktion der Zeit t. Unsere Alltagserfahrung auf nichtatomaren Längenskalen zeigt uns, dass beide Größen gleichzeitig beliebig genau messbar sind. Die $Elektrodynamik$ ist die Theorie der elektrischen und magnetischen Felder in Vakuum und bei Kenntnis der Materialkonstanten auch in Materie und wurde von Maxwell formuliert. Im Gegensatz zu klassischen Teilchen sind $elektromagnetische\ Wellen$, beschrieben durch elektrische ($\vec{E}(\vec{x},t)$) und magnetische ($\vec{B}(\vec{x},t)$) Felder bzw. durch die Potentiale $\vec{A}(\vec{x},t)$ und $\Phi(\vec{x},t)$, räumlich ausgedehnt, wie z. B. ebene Wellen $\propto \exp[\imath(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)]$ oder Kugelwellen $\propto r^{-1}\exp[\imath(kr-\omega t)]$. Energie und Impuls sind entsprechend der Energie- und Impulsdichte der Wellen auf ein räumlich ausgedehntes Gebiet verteilt. Grundlegende Experimente zur Teilchen- und Wellendynamik (siehe Tabelle 1.1) im atomaren Bereich haben zweierlei gezeigt:

(1) die Unmöglichkeit der Trennung von Teilchen- und Wellenbild im mikroskopischen Bereich,

(2) das Auftreten von diskreten Zuständen im atomaren Bereich.

Atomare Teilchen zeigen auch Welleneigenschaften wie etwa Interferenz und Beugung; Wellen zeigen auch Teilcheneigenschaften. Man spricht von **Welle-Teilchen Dualismus**. Im Gegensatz zur klassischen Mechanik (Newton) und der Elektrodynamik (Maxwell) wurde die Quantenmechanik nicht von einem Forscher allein erschaffen. Ihre Grundgleichungen können plausibel gemacht werden, aber nicht streng hergeleitet werden. An ihrer Richtigkeit besteht kein Zweifel, da sie sich in allen Experimenten ausgezeichnet bewährt hat.

1.2 Teilcheneigenschaften elektromagnetischer Wellen

1.2.1 Photoelektrischer Effekt

(Hertz, Lenard) Der Photoeffekt besteht darin, dass durch Licht Elektronen aus einer Metalloberfläche herausgelöst werden. Die Energie der herausgelösten Elektronen ist durch die

Tabelle 1.1: Welle-Teilchen-Dualismus

Ausbreitung von	Strahlung (z.B. elektromagnetische Strahlung)	Materie (z. B. Elektronen)
Wellen (ausgebreitete Erscheinung)	klassisch: Wellenlänge λ (Elektrodynamik, Optik)	quantenmechanisch: $\lambda = h/p$ (deBroglie 1924, Davisson und Germer 1928)
Teilchen (lokale Erscheinung)	quantenmechanisch: $p = h/\lambda$, $\epsilon = h\nu$ (Planck 1899, Einstein 1905, Compton 1924)	klassisch: Impuls p (klassische Mechanik)

Frequenz des eingestrahlten Lichts bestimmt. Strahlt man Licht der Frequent ω (im ultravioletten Bereich) auf eine Metallfolie oder -oberfläche (Abb. 1.1), so beobachtet man die Emission von Elektronen:

a Monochromatisches Licht führt zu Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie.

b Die Erhöhung der Lichtintensität führt zu mehr Elektronen, ändert aber nichts am ihrer Energie.

c Führen wir das Experiment mit monochromatischem Licht verschiedener Frequenzen durch, so ergibt sich der in Abb. 1.2 gezeigte lineare Zusammenhang oberhalb der Frequenz ω_A

$$E \propto (\omega - \omega_A) \; . \tag{1.1}$$

Als Proportionalitätsfaktor ergibt sich aus der Steigung der Geraden das Plancksche Wirkungsquantum $h = 2\pi\hbar = 6.6 \cdot 10^{-34}$ Ws^{-2}, d.h.

$$\begin{aligned} E &= \hbar(\omega - \omega_A) = h(\nu - \nu_A) \\ \text{oder} \qquad \frac{m}{2}v^2 &= h\nu - W \end{aligned} \tag{1.2}$$

mit $W = h\nu_A$. Der experimentell geundene Zusammenhang (1.2) zwischen v und ν ist klassisch nicht zu verstehen, da gemäß der Elektrodynamik die Energie des Lichts (der Energiestrom ist durch den Poynting-Vektor $\vec{S} = c\vec{E} \times \vec{B}/4\pi$ gegeben) nur von der Amplitude, nicht aber von der Frequenz der Welle abhängt. Klassisch würde man weiterhin erwarten, dass erst nach gewisser Zeit genügend Energie übertragen worden ist, um die Elektronenemission zu bewirken. Tatsächlich beobachtet man ein sofortiges Einsetzen der Elektronenemission. Auch

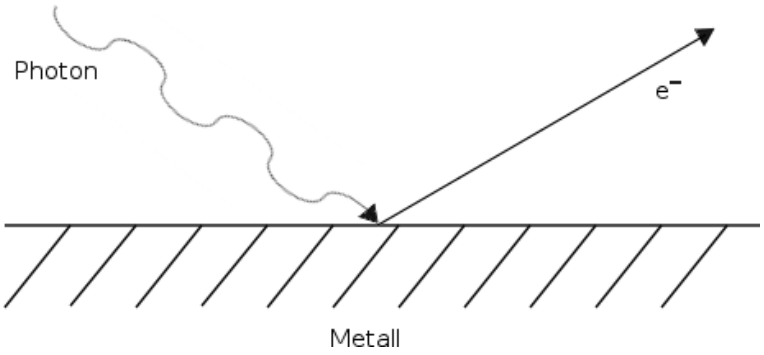

Abbildung 1.1: Zum photoelektrischen Effekt

sollte es keine untere Frequenz des Lichts ν_A für das Auftreten des Photoeffekts geben. **Erklärung nach Einstein (1905)**: Gleichung (1.2 beschreibt die Energieerhaltung, wenn man das Licht als einen Strom von Teilchen ("Photonen") auffasst und jedem Photon die Energie

$$\epsilon = h\nu = \hbar\omega \tag{1.3}$$

zuschreibt! Gleichung (1.2) besagt dann, dass die Photonenenergie dazu verwandt wird, ein Elektron unter Aufwendung der "Abtrennarbeit" W aus der Oberfläche herauszuschlagen, und ihm eine kinetische Energie $E = mv^2/2$ zu geben. Wird die Intensität des Lichtstrahls erhöht, so erhöht sich die Anzahl der Photonen, die dann entsprechend mehr Elektronen aus dem Metall herausschlagen können. **Die Lichtquanten sind Teilchen, deren Energie und Impuls den Erhaltungssätzen der klassischen Mechanik gehorchen.**
Dies ist weitergehend als Planck, der bei der Begründung des Strahlungsgesetzes postulierte, dass die Lichtenergie in Portionen von der Größe $\hbar\omega$ bei der Emission und Absorption durch die Atome eines heißen Körpers auftritt.
Zusammen mit den Ergebnissen der Elektrodynamik gelangen wir zur Hypothese: Licht besteht aus Photonen der Energie $E = \epsilon = \hbar\omega$, der Geschwindigkeit c und breitet sich parallel zum elektromagnetischen Wellenvektor $\vec{k}$ aus. Aus der speziellen Relativitätstheorie wissen wir, dass für beliebige Teilchen gilt

$$E = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4} \tag{1.4}$$

und

$$\vec{v} = \frac{\partial E}{\partial \vec{p}} = \frac{\vec{p}c^2}{\sqrt{p^2c^2 + m^2c^4}} \,. \tag{1.5}$$

Wegen $|\vec{v}| = c$ folgt für Photonen $m = 0$ und damit $E = pc$. Der Vergleich mit $E = \hbar\omega = \hbar ck$ (Dispersionsrelation elektromagnetischer Wellen $|\omega| = ck$) ergibt $p = \hbar k$. Weil $\vec{p}$ und $\vec{k}$ parallel sind, gilt also

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \,. \tag{1.6}$$

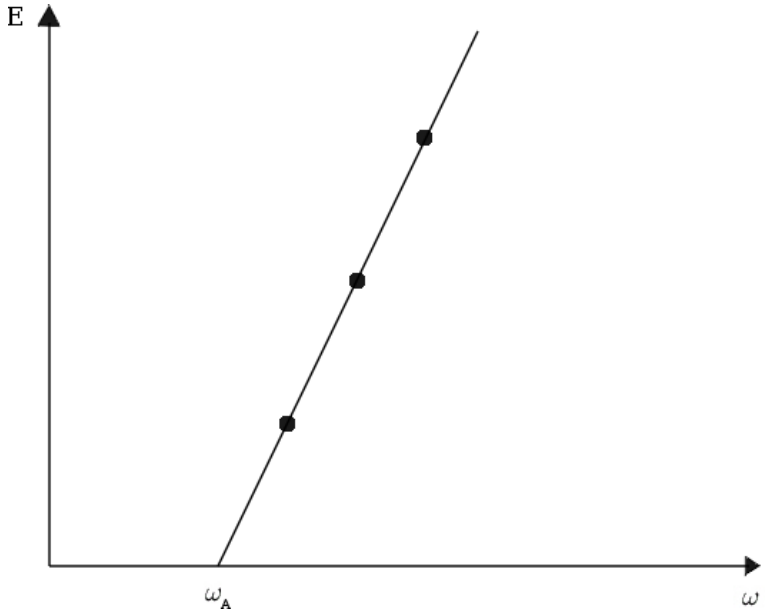

Abbildung 1.2: Energie der Photoelektronenin Abhänigkeit von der Frequenz des einfallenden Lichtes

Damit folgt für den Vierer-Impulsvektor des Photons

$$p^\mu = \begin{pmatrix} E/c \\ \vec{p} \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} \omega/c \\ \vec{k} \end{pmatrix} \tag{1.7}$$

und für Gleichung (1.4) für Photonen

$$E = pc = h\nu \; . \tag{1.8}$$

1.2.2 Compton-Effekt

Der Compton-Effekt liefert eine weitere Bestätigung des Teilchencharakters des Lichts. Compton (1923) hat bei der Streuung von Röntgenstrahlung an freien oder schwach gebundenen Elektronen (siehe Abb. 1.3) eine Frequenzverschiebung festgestellt. Die Wellenlänge des gestreuten Photons ist größer als die der einfallenden Strahlung: die Differenz $\Delta\lambda$ ist eine Funktion des Winkels Θ zwischen der Richtung der einfallenden und der gestreuten Strahlung,

$$\Delta\lambda = 4\pi \frac{\hbar}{mc^2} \sin^2 \Theta/2 \; , \tag{1.9}$$

und ist insbesondere unabhängig von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung. Compton und Debye haben dieses Ergebnis auf der Basis der Photonenvorstellung erklärt. Beim elastischen Stoß zwischen Photon und Elektron bleibt der Gesamt-Vierer-Impuls erhalten, d.h.

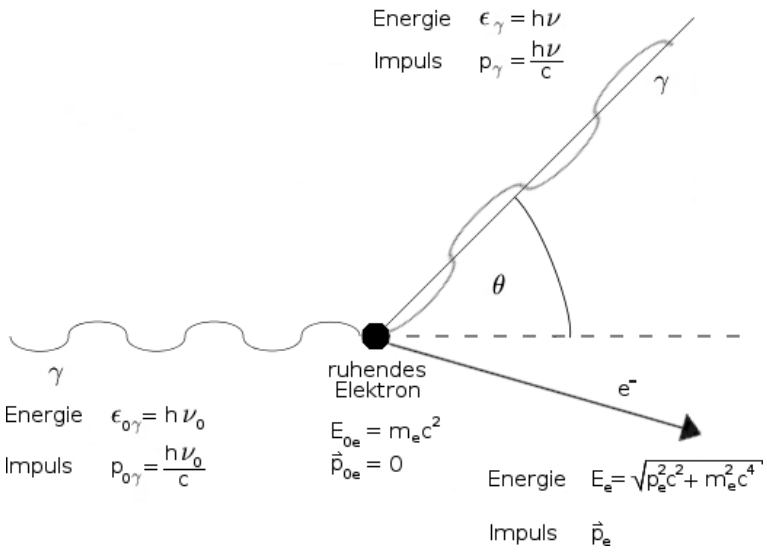

Abbildung 1.3: Zum Comptoneffekt

Energie- und Impulserhaltung (Notation gemäß Abb. 1.3):

$$\begin{aligned} \text{Impulserhaltung:} \quad \vec{p}_{0\gamma} + \vec{p}_{0e} &= \vec{p}_\gamma + \vec{p}_e \\ \text{Energieerhaltung:} \quad \epsilon_{0\gamma} + E_{0e} &= \epsilon_\gamma + E_e \; . \end{aligned} \tag{1.10}$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit nehmen wir an, dass das Elektron anfänglich ruht (d.h. $\vec{p}_{0e} = 0$ und $E_{0e} = m_e c^2$), so dass

$$\vec{p}_e = \vec{p}_{0\gamma} - \vec{p}_\gamma$$

oder quadriert

$$p_e^2 = p_{0\gamma}^2 + p_\gamma^2 - 2\vec{p}_{0\gamma} \cdot \vec{p}_\gamma = p_{0\gamma}^2 + p_\gamma^2 - 2p_{0\gamma}p_\gamma \cos\Theta \; .$$

Mit der Photonenbeziehung (1.8) gilt also

$$p_e^2 = \frac{h^2\nu_0^2}{c^2} + \frac{h^2\nu^2}{c^2} - 2\frac{h^2\nu\nu_0}{c^2}\cos\theta \; . \tag{1.11}$$

Die Photonenbeziehung (1.8) und Gleichung (1.4) für das Elektron ergibt für die Energieerhaltungsgleichung (1.10)

$$h\nu_0 + m_e c^2 = h\nu + \sqrt{p_e^2 c^2 + m_e^2 c^4}$$

oder

$$\sqrt{p_e^2 c^2 + m_e^2 c^4} = m_e c^2 + h(\nu_0 - \nu)$$

und nach quadrieren

$$p_e^2 c^2 = 2h(\nu - \nu_0) m_e c^2 + h^2(\nu - \nu_0)^2 ,$$

so dass

$$p_e^2 = 2h(\nu - \nu_0) m_e + \frac{h^2}{c^2}(\nu - \nu_0)^2 . \tag{1.12}$$

Das Gleichsetzen der Gleichungen (1.11) und (1.12) ergibt

$$\frac{h^2\nu_0^2}{c^2} + \frac{h^2\nu^2}{c^2} - 2\frac{h^2\nu\nu_0}{c^2}\cos\theta = 2h(\nu - \nu_0)m_e + \frac{h^2}{c^2}(\nu^2 + \nu_0^2 - 2\nu\nu_0) ,$$

so dass

$$h(\nu_0 - \nu)m_e = \frac{h^2}{c^2}\nu\nu_0\,[1 - \cos\Theta] = \frac{2h^2}{c^2}\nu\nu_0 \sin^2\frac{\Theta}{2}$$

oder

$$\frac{1}{\nu} - \frac{1}{\nu_0} = \frac{2h}{m_e c^2}\sin^2\frac{\Theta}{2}$$

Für die Wellenlängenänderung folgt

$$\Delta\lambda \equiv \lambda - \lambda_0 = \frac{c}{\nu} - \frac{c}{\nu_0} = \frac{2h}{m_e c}\sin^2\frac{\Theta}{2} = \frac{4\pi\hbar}{m_e c}\sin^2\frac{\Theta}{2} \tag{1.13}$$

das Beobachtungsergebnis.
Die klassische Elektrodynamik lässt bei der Streuung elektromagnetischer Wellen keine Frequenzänderung zu, kann also den Compton-Effekt nicht erklären. Erst die Vorstellung von Lichtquanten mit Impuls $\hbar\vec{k}$ und Energie $\hbar\omega$ macht dies möglich. Der Compton-Effekt ist ein weiterer Beweis für das Konzept der Photonen und für die Gültigkeit von Impuls- und Energieerhaltungssatz bei der Wechselwirkung von Licht und Materie.
Die geschilderten Befunde enthüllen deutlich den Teilchencharakter von Licht. Andererseits ist durch Interferenz- und Beugungserscheinungen gesichert, dass Licht auch Welleneigenschaften besitzt.

1.3 Wellenaspekte der Materie

De Broglie (1923) versuchte, eine einheitliche Theorie für Materie und Strahlung zu schaffen, geleitet vom Ansatz: was für Photonen recht ist, sollte auch für alle Teilchen gelten. Teilchen sollten neben Korpuskeleigenschaften auch Welleneigenschaften zeigen.
Ein Teilchen der Masse m, das sich im feldfreien Raum mit der Geschwindigkeit $\vec{v}$ bewegt, hat nach der **Korpuskelvorstellung** eine Energie E und den Impuls $\vec{p}$, und im **Wellenbild** eine Frequenz ν und den Wellenzahlvektor $\vec{k}$. Wenn es sich um zwei Aspekte desselben Objekts handelt, so muss gelten

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad \text{und} \quad \vec{p} = \hbar\vec{k} = \frac{h}{\lambda}\frac{\vec{k}}{k} \tag{1.14}$$

Diese Beziehungen sind richtig für das Photon und werden von de Broglie für alle Teilchen als allgemein gültig postuliert! D. h. materielle Teilchen besitzen die Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi\hbar}{p} \tag{1.15}$$

Für nichtrelativistische Elektronen gilt dann mit $E \simeq p^2/(2m_e)$

$$\lambda_e = 1.23 \cdot 10^{-7} \left[\frac{\text{eV}}{E}\right]^{1/2} \text{ cm} \tag{1.16}$$

Diese kühne Annahme wurde erst 1927 experimentell durch Davisson und Germer durch Interferenz bei der Beugung eines Elektronenstrahls am Kristallgitter bewiesen.

1.4 Wellenfunktion

Sowohl Photonen und Teilchen unterliegen dem Welle-Teilchen Dualismus. Für Photonen, deren Ruhemasse gleich Null ist, gelten die Maxwellgleichungen. Die Analogie für Photonen und Teilchen legt es nahe, von den Maxwell-Gleichungen auszugehen, und diese in geigneter Weide auf Teilchen mit endlicher Ruhemasse zu verallgemeinern.
Die Maxwellgleichungen in Vakuum führen auf die Wellengleichung (Übungsaufgabe)

$$\begin{aligned} \Delta\phi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2} &= 0\,, \\ \text{Laplace-Operator } \Delta &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{aligned} \tag{1.17}$$

für das skalare elektromagnetische Potential $\Phi(\vec{r}, t)$. Die allgemeine Lösung der Wellengleichung ist das *Wellenpaket*

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{r}, t) &= \int d^3k\; A(\vec{k}) \exp\left[\imath\left(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t\right)\right] \\ &= \int d^3k\; A(\vec{k}) \exp\left[\imath\left(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t\right)\right]\,, \end{aligned} \tag{1.18}$$

das die Überlagerung von *ebenen Wellen* $\exp[\imath(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)]$ mit der Amplitudenfunktion $A(\vec{k})$ darstellt.
Das Einsetzen von Lösung (1.18) in die Wellengleichung (1.17) zeigt, dass die Amplitudenfunktion $A(\vec{k})$ beliebig ist, dass aber die *Dispersionsrelation*

$$\omega^2 = k^2 c^2 \tag{1.19}$$

gelten muss. Dies beruht auf den Ableitungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_n} e^{\imath k_n x_n} &= \imath k_n e^{\imath k_n x_n}\,, \\ \frac{\partial}{\partial t} e^{-\imath\omega t} &= -\imath\omega e^{-\imath\omega t}\,, \end{aligned}$$

also den Entsprechungen

$$\frac{\partial}{\partial x_n} \;\hat{=}\; \imath k_n \;, \tag{1.20}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \;\hat{=}\; -\imath\omega \tag{1.21}$$

von partiellen Operatoren im Orts-Zeit-Raum $(\vec{r}, t)$ zu Faktoren nach entsprechender Fouriertransformation.
Benutzt man $E = \hbar\omega$ und $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, so erhält man für die Dispersionsrelation (1.19)

$$\frac{E^2}{\hbar^2} = \frac{p^2}{\hbar^2}c^2$$

oder

$$E^2 = p^2c^2 \tag{1.22}$$

Umgekehrt, mit

$$p_n \;\hat{=}\; -\imath\hbar\frac{\partial}{\partial x_n} \;, \tag{1.23}$$

$$E \;\hat{=}\; \imath\hbar\frac{\partial}{\partial t} \tag{1.24}$$

gelangt man von der Dispersionsrelation (1.22) im Fourier-transformierten Raum zum Differentialoperator (1.17) und damit zur Wellengleichung im Orts-Zeit-Raum.

1.5 Wellenmechanik der Materie

1.5.1 Korrespondenzmäßiger Übergang zu Differentialoperatoren im Ortsraum, Freie Schrödinger-Gleichung

Die Experimente der Elektronenbeugung an Kristallen von Davisson und Germer (1927) und die Experimente von Stern (1932) mit He-Atomen und Wasserstoffmolekülen zeigten die Welleneigenschaft von Materie und verifizierten die de Broglie-Beziehungen

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \;, \qquad \left|\vec{k}\right| = 2\pi/\lambda \;, \qquad \text{und} \qquad E = \hbar\omega \;. \tag{1.25}$$

Deshalb beschreiben wir die Materiewelle durch ein Wellenpaket, d.i. die Superposition von ebenen monochromatischen Wellen:

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}, t) &= \int d^3k \; f(\vec{k}) \; \exp\left[\imath\left(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t\right)\right] \\ &= \int d^3p \; F(\vec{p}) \; \exp\left[\imath\left(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et\right)/\hbar\right] \;, \end{aligned} \tag{1.26}$$

wobei wir die de Broglie-Beziehungen (1.25) ausgenutzt haben.

Dabei besteht ein Zusammenhang zwischen der Frequenz $\omega = E/\hbar$ und dem Wellenzahlvektor $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$ nach der klassischen nichtrelativistischen Mechanik für die Energie eines freien Teilchens

$$E = \frac{p^2}{2m} \tag{1.27}$$

Differenzieren wir Gleichung (1.26) partiell nach der Zeit:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) &= -\int d^3p\, F(\vec{p})\, \frac{\imath E}{\hbar}\, \exp\left[\imath\left(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et\right)/\hbar\right] , \\ \text{oder} \qquad \imath\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) &= \int d^3p\, F(\vec{p})\, E\, \exp\left[\imath\left(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et\right)/\hbar\right] . \end{aligned} \tag{1.28}$$

Ebenso erhalten wir für den Gradienten von Gleichung (1.26)

$$\frac{\hbar}{\imath}\vec{\nabla}_{\vec{r}}\Psi(\vec{r},t) = \int d^3p\, F(\vec{p})\, \vec{p}\, \exp\left[\imath\left(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et\right)/\hbar\right]$$

und damit für die Divergenz

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{\imath}\vec{\nabla}_{\vec{r}}\cdot\left[\frac{\hbar}{\imath}\vec{\nabla}_{\vec{r}}\Psi(\vec{r},t)\right] &= -\hbar^2\Delta\Psi(\vec{r},t) \\ &= \int d^3p\, F(\vec{p})\, p^2\, \exp\left[\imath\left(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et\right)/\hbar\right] , \end{aligned} \tag{1.29}$$

wobei wir Konvergenzfragen (Vertauschen von partiellen Ableitungen und Integral usw.) übergehen.
Wir teilen Gleichung (1.29) durch $2m$ und subtrahieren das Ergebnis von Gleichung (1.28). Mit Beziehung (1.27) erhalten wir dann

$$\imath\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) + \frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r},t) = \int d^3p\, F(\vec{p})\, \left[E - \frac{p^2}{2m}\right] \exp\left[\imath\left(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et\right)/\hbar\right] = 0$$

oder

$$\imath\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r},t) . \tag{1.30}$$

Gleichung (1.30) wird als nichtrelativistische *Schrödinger-Gleichung für das freie Teilchen* bezeichnet. Die Schrödinger-Gleichung (1.30) ist eine lineare Gleichung für die Wellenfunktion Ψ, so dass die Superpositionseigenschaft gilt: sind Ψ_1 und Ψ_2 Lösungen, so ist es auch jede lineare Kombination $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ mit beliebigen Konstanten c_1 und c_2. Desweiteren ist die Schrödinger-Gleichung eine Differentialgleichung erster Ordnung in der Zeit: d. h. ist $\Psi(t=0)$ zu einer Anfangszeit $t = 0$ eindeutig bekannt, so erhält man aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung die spätere zeitliche Entwicklung.
Weiterhin ist das Korrespondenzprinzip zur klassischen Mechanik erfüllt, da die Schrödinger-Gleichung auf den Zuordnungen

$$E \leftrightarrow \imath\hbar\frac{\partial}{\partial t} , \qquad \vec{p} \leftrightarrow -\imath\hbar\vec{\nabla} \tag{1.31}$$

beruht. Wir erhalten diese quantenmechanische Bewegungsgleichung, wenn wir die Beziehungen der klassischen Mechanik als Operatorgleichung auffassen, die auf die Wellenfunktion wirkt.

1.5.2 Klein-Gordon-Gleichung für ein kräftefreies Teilchen

Anstatt der nichtrelativistischen Energie-Impuls-Beziehung (1.27) wollen wir jetzt auf das Wellenpaket (1.26) die Energie-Impuls-Beziehung der speziellen Relativitätstheorie

$$E^2 = p^2c^2 + m^2c^4 \tag{1.32}$$

für jede ebene monochromatische Welle anwenden.
Differenzieren wir Gleichung (1.28) nochmals nach der Zeit, so folgt

$$\begin{aligned} \imath\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left[\imath\hbar\frac{\partial\Psi\left(\vec{r},t\right)}{\partial t}\right] &= -\hbar^2\frac{\partial^2\Psi\left(\vec{r},t\right)}{\partial t^2} \\ &= \int d^3p\, F\left(\vec{p}\right)\; E^2\, \exp\left[\imath\left(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et\right)/\hbar\right]\ . \end{aligned} \tag{1.33}$$

Aus Gleichung (1.29) folgt

$$-\hbar^2c^2\Delta\Psi\left(\vec{r},t\right) = \int d^3p\, F\left(\vec{p}\right)\; p^2c^2\, \exp\left[\imath\left(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et\right)/\hbar\right]\ . \tag{1.34}$$

Gemäß Gleichung (1.26) gilt

$$m^2c^4\Psi\left(\vec{r},t\right) = \int d^3p\, F\left(\vec{p}\right)\; m^2c^4\, \exp\left[\imath\left(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et\right)/\hbar\right]\ . \tag{1.35}$$

Aus den Gleichungen (1.33)–(1.35) folgt unter Verwendung der Beziehung (1.32)

$$\begin{aligned} -\hbar^2\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} + \hbar^2c^2\Delta\Psi - m^2c^4\Psi & \\ = \int d^3p\, F\left(\vec{p}\right)\; \left[E^2-p^2c^2-m^2c^4\right]\, \exp\left[\imath\left(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et\right)/\hbar\right] = 0 & \end{aligned}$$

also

$$-\hbar^2\frac{\partial^2\Psi\left(\vec{r},t\right)}{\partial t^2} = -\hbar^2c^2\Delta\Psi\left(\vec{r},t\right) + m^2c^4\Psi\left(\vec{r},t\right)\ , \tag{1.36}$$

die als freie *Klein-Gordon-Gleichung* bezeichnet wird.
Mithilfe des aus der Elektrodynamik bekannten *d'Alembert-Operators* oder *Quabla*,

$$\underline{\Box} \equiv \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta \tag{1.37}$$

schreibt sich die freie Klein-Gordon-Gleichung als

$$\left[\underline{\Box} + \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^2\right]\Psi\left(\vec{r},t\right) = 0\ . \tag{1.38}$$

Für masselose ($m = 0$) Teilchen (Photonen), ergibt diese gerade wieder die Wellengleichung (1.17) der Elektrodynamik.
Die Klein-Gordon-Gleichung spielt eine wichtige Rolle in der relativistischen Quantentheorie. Anders als die Schrödinger-Gleichung ist sie nicht von erster Ordnung in der Zeit. Man kann also aus ihr nicht bei Kenntnis der Wellenfunktion zu einer Anfangszeit das spätere Verhalten der Wellenfunktion berechnen. Ohne eine Neuinterpretaion der Wellenfunktion Ψ ist sie daher als dynamische Gleichung für die Materiewellenfunktion nicht brauchbar.
In Tabelle 1.2 fassen wir nochmal die erhaltenen Ergebnisse zusammen.

Tabelle 1.2: Klassische und quantenmechanische Bewegungsgleichungen für das freie Teilchen

	Klassische Mechanik	Quantenmechanik
nichtrelativistisch	$E = \frac{p^2}{2m}$	$\imath\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi$ Schrödinger-Gleichung
relativistisch	$E^2 = p^2c^2 + m^2c^4$	$\left[\underline{\square} + \left(\frac{m^2c^2}{\hbar^2}\right)\right]\Psi = 0$ Klein-Gordon-Gleichung

1.5.3 Konstruktion eines freien Wellenpakets

Ebene monochromatische Wellen

Wir betrachten den Ausdruck für eine ebene monochromatische Welle in einer Raumdimension

$$f(x,t) = \exp\left[2\pi\imath\left(\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T}\right)\right] \ . \tag{1.39}$$

Dieser beschreibt die Störung mit der Wellenlänge $\lambda = 2\pi/|\vec{k}|$, die in Richtung des Wellenzahlvektors (hier $\vec{k} \propto \vec{e}_x$) mit konstanter Geschwindigkeit läuft. Dabei ist die Wellenlänge λ die Länge einer Periode (der Abstand von Punkten gleicher Phase), siehe Abbildung 1.4, und T die Schwingungsdauer, d.i. die Dauer einer Schwingung an einem festen Ort x.
Der Realteil von Gleichung (1.39)

$$\begin{aligned}\Re f(x,t) &= \Re\left(\exp\left[2\pi\imath\left(\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T}\right)\right]\right) \\ &= \frac{1}{2}\left(\exp\left[2\pi\imath\left(\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T}\right)\right] + \exp\left[2\pi\imath\left(\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T}\right)\right]\right) \\ &= \cos\left(2\pi\left[\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T}\right]\right)\end{aligned} \tag{1.40}$$

für **festes** t ist in Abbildung 1.4 dargestellt und bildet eine Momentaufnahme der Störung. $N = 1/\lambda$ ist die *Wellenzahl* der ebenen Welle, d.i. die Anzahl der Perioden auf einer Längeneinheit, $\nu = 1/T$ ist die *Frequenz* der ebenen Welle, d.i. die Anzahl der Schwingungen pro Zeiteinheit an einem festen Ort, $k = 2\pi N = 2\pi/\lambda$ ist der *Betrag des Wellenzahlvektors*, $\omega = 2\pi\nu = 2\pi/T$ ist die *Kreisfrequenz* oder auch kurz *Frequenz* der Welle.
Die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Ebenen gleicher Phase (siehe Abb. 1.4)

$$v_\phi = v = \frac{\lambda}{T} = \frac{\nu}{N} = \frac{\omega}{k} \tag{1.41}$$

wird als *Phasengeschwindigkeit* bezeichnet. Aufgrund von Dispersionsbeziehungen (siehe z.B. Gleichung (1.19)) ist $\omega = \omega(k)$ im allgemeinen eine Funktion von k.

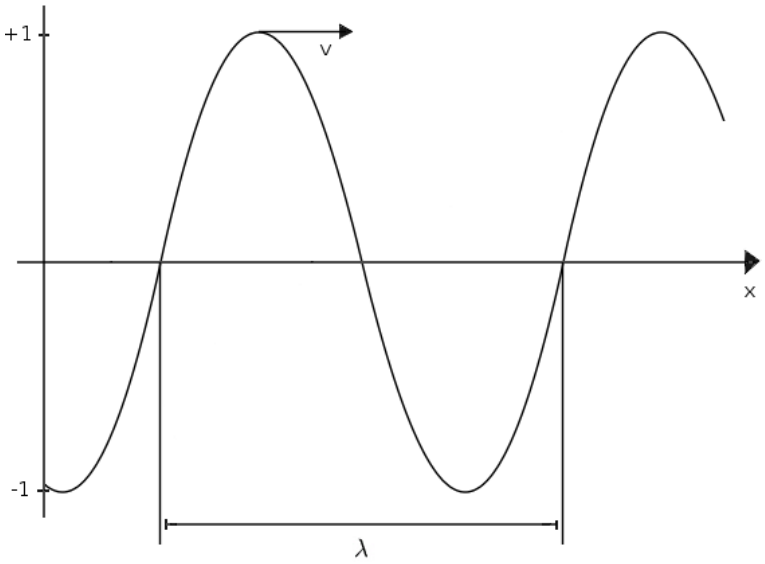

Abbildung 1.4: Momentaufnahme einer ebenen Welle

Betrachtet man die Analogie zwischen Materiewellen und Wellenoptik, so kann man fragen, ob es möglich ist, den Begriff materieller Teilchen einfach zu verwerfen, und die klassische Theorie durch eine Wellentheorie zu ersetzen, bei der die Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$ die gleiche Rolle wie das elektromagnetische Feld in der Strahlungstheorie spielt. Das Bild materieller Teilchen mit lokalisierter Energie und lokalisierten Impuls würde man durch das einer kontinuierlichen Welle mit kontinuierlicher Energie- und Impulsverteilung ersetzen. Die Teilchen der klassischen Mechanik wären in Wirklichkeit Wellenpakete von endlicher, aber genügend kleiner, vernachlässigbarer Ausdehnung als Realisation von Massenpunkten). Wir zeigen, dass solche Pakete den Bewegungsgesetzen für klassische Teilchen gehorchen und zwar in den Grenzfällen, in denen sich die klassische Mechanik als korrekt erweist. Allerdings tritt hierbei die Schwierigkeit des Zerfließens des Wellenpakets auf.

Wellenpaket

Im Grenzfall der klassischen Physik soll die wellenförmige Bewegung auf das Teilchenbild übergehen, insbesondere besteht dann eine Beziehung zwischem dem Wellenzahlvektor $\vec{k}$ und dem Teilchenimpuls $\vec{p}$. Um diese Näherung zu verwirklichen, muss mit dem Teilchen eine Welle von endlicher Ausdehnung verknüpft werden. Eine ebene monochromatische Welle ist offensichtlich nicht geeignet, ein Teilchen zu beschreiben, das auf einen Ortsbereich beschränkt ist.
Ein **Wellenpaket** kann jedoch diese Eigenschaft besitzen. Ein Wellenpaket ist die Überlagerung von ebenen Wellen mit benachbarten Wellenvektoren, also etwa

$$\Psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} dk\; c(k)\; e^{\imath(kx-\omega t)}$$

Nach Annahme (benachbarte Wellenvektoren) soll $c(k)$ nur in einem schmalen Bereich um k_0 herum merkliche Werte haben, d.h.

$$\Psi(x,t) \simeq \int_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k} dk\; c(k)\; e^{\imath(kx-\omega t)} \tag{1.42}$$

Wir wollen zeigen, dass dann in gewissen Maße die Bewegung dieses freien Wellenpakets mit der Bewegung eines klassischen Teilchens verglichen werden kann.
Gemäß Konstruktion (1.42) ist $\Psi(x,t)$ das Integral über ein Produkt bestehend aus einer oszillierenden Funktion $e^{\imath(kx-\omega t)}$ und einer sich langsam ändernden Funktion von k.
Da Δk klein ist, entwickeln wir die Frequenz $\omega(k)$ nach Potenzen von $k-k_0$ bis zur 1. Ordnung:

$$\omega(k) \simeq \omega(k_0) + \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_{k=k_0} (k-k_0) = \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 (k-k_0)\;,$$

wobei wir die Abkürzungen

$$\omega_0 = \omega(k_0)\;, \quad \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_{k=k_0}$$

eingeführt haben. Mit $\xi = k-k_0$ folgt für Gleichung (1.42)

$$\Psi(x,t) \simeq \int_{\Delta k}^{\Delta k} d\xi\; c(k)\; e^{\imath\left(\xi x + k_0 x - \omega_0 t - \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t\xi\right)}$$

Da $c(k)$ in $[k_o-\Delta k, k_0+\Delta k]$ eine langsam veränderliche Funktion ist, gilt $c(k) \simeq c(k_0)$ und

$$\Psi(x,t) \simeq c(k_0) e^{\imath[k_0x-\omega_0t]} \int_{\Delta k}^{\Delta k} d\xi \quad e^{\imath\xi\left[x-\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t\right]}$$

Das Integral ist leicht auszuführen:

$$\begin{aligned}
\Psi(x,t) &\simeq c(k_0) e^{\imath[k_0x-\omega_0t]} \left[\frac{e^{\imath\xi\left[x-\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t\right]}}{\imath\left[x-\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t\right]}\right]_{-\Delta k}^{\Delta k} \\
&= 2c(k_0) e^{\imath[k_0x-\omega_0t]} \frac{\sin\left[\Delta k\left(x-\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t\right)\right]}{x-\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t}\;,
\end{aligned}$$

was sich darstellen lässt als

$$\Psi(x,t) = c(x,t) e^{\imath[k_0x-\omega_0t]} \tag{1.43}$$

mit

$$c(x,t) = 2c(k_0) \frac{\sin\left[\Delta k\left(x-\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t\right)\right]}{x-\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t}\;. \tag{1.44}$$

In Abbildung 1.5 skizzieren wir die Variation der Funktion $c(x,t)$ zum Zeitpunkt $t=0$,

$$c(x,0) = 2c(k_0) \frac{\sin[\Delta k x]}{x}\;,$$

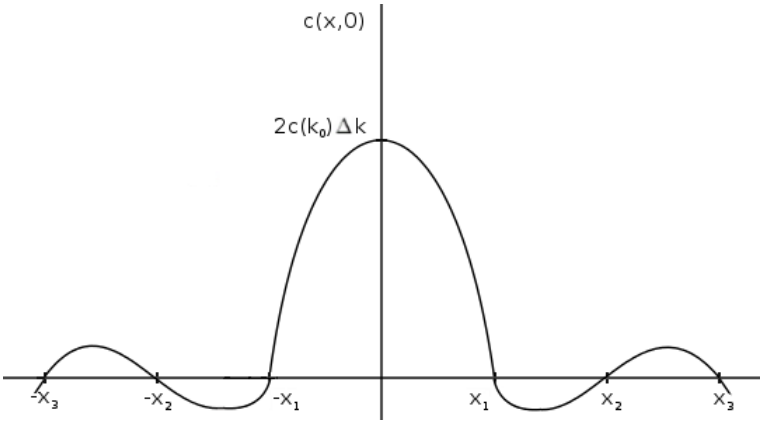

Abbildung 1.5: Skizze der Funktion $c(x, 0)$

in Abhängigkeit von x. Im Argument der Sinusfunktion tritt die kleine Größe Δk auf, so dass sich $c(x, t)$ als Funktion der Zeit t und der Koordinate x nur langsam ändert. Daher können wir $c(x, t)$ als die Amplitude einer nahezu monochromatischen Welle ansehen und $k_0 x - \omega t$ als ihre Phase. Diese Amplitude überlagert sich gemäß Gleichung (1.43) dem 2. Faktor, so dass nur in einem engen Ortsbereich das Wellenpaket merkliche Amplituden hat: $\Delta x = 2x_1 = \frac{2\pi}{\Delta k}$ ist die räumliche Ausdehnung des Wellenpakets. Je kleiner Δk ist (Streuung der Impulswerte), desto größer ist die räumliche Ausdehnung des Pakets.
Nun ermitteln wir den Punkt x_z, an dem die Amplitude $c(x, t)$ ihr Maximum hat. Diesen Punkt bezeichnen wir als *Zentrum des Wellenpakets*. Das gesuchte Maximum befindet sich im Punkt

$$x_z = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t$$

und bewegt sich mit der *Gruppengeschwindigkeit*

$$v_g = \frac{dx_z}{dt} = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 \tag{1.45}$$

Mit $\omega = E/\hbar$, $E = p^2/(2m)$ und $p = \hbar k$ folgt

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

so dass

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = v_{\text{klassisch}} \ ,$$

d.h. die Gruppengeschwindigkeit der de Broglie-Wellen ist gleich der Teilchengeschwindigkeit der klassischen Mechanik. In gewisser Weise verhält sich das Zentrum des Wellenpakets wie ein Teilchen in der klassischen Mechanik.
Zusammenfassend kann man sagen: der Begriff des Wellenpakets erscheint sinnvoll, weil er

(1) die richtigen quantenmechanischen Bewegungsgleichungen (Schrödinger–Gleichung, Klein–Gordon–Gleichung) liefert,

(2) die Lokalisierbarkeit des quantenmechanischen Objekts einschließt,

(3) im entsprechenden Grenzfall (Zentrum des Pakets verhält sich wie ein Teilchen) mit der klassischen Mechanik übereinstimmt.

Der physikalische Sinn der Wellen, die nach de Broglie mit der Teilchenbewegung verbunden sind, wurde nicht sofort erkannt. Anfangs versuchte man, die Partikel selbst als Gebilde von Wellen zu betrachten, die einen gewissen Raumteil erfüllen. Die Intensität der de Broglie-Wellen wurde in dieser Auffassung als die Größe betrachtet, die die Dichte der Materie kennzeichnet, aus der das Teilchen gebildet ist. Diese Auffassung ist durchaus klassisch, da man Wellengebilde konstruierte, deren Bewegung mit der eines Teilchens übereinstimmt, das sich nach den Gesetzen der klassischen Mecahnik bewegt: so bewegt sich das Zentrum des Wellenpakets wie ein klassisches Teilchen. Im folgenden Abschnitt werden wir sehen, dass die Bewegung eines solchen Wellenpakets doch nicht genau mit der Bewegung eines Teilchens übereinstimmt.

1.5.4 Ausbreitung eines freien Wellenpakets aufgrund der Schrödinger-Gleichung

Allgemeine Lösung der freien Schrödinger-Gleichung in einer Dimension

Die eindimensionale Schrödinger-Gleichung lautet

$$\imath\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} \ . \tag{1.46}$$

Mit dem Separationsansatz $\Psi(x,t) = u(x)g(t)$ gilt

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = u\frac{dg}{dt} \ , \qquad \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = g\frac{d^2u}{dx^2} \ ,$$

so dass

$$\imath\hbar u\frac{dg}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m}g\frac{d^2u}{dx^2} \ .$$

Nach Division durch gu erhalten wir

$$\imath\hbar\frac{1}{g(t)}\frac{dg(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{u(x)}\frac{d^2u(x)}{dx^2} = \hbar\omega \tag{1.47}$$

mit der Separationskonstanten $\hbar\omega$, da die linke Seite der Gleichung (1.47) nur von t abhängt und die rechte Seite nur von x abhängt, so dass beide Seiten gleich einer Konstanten sein müssen. Für den t-Anteil finden wir dann

$$\frac{dg(t)}{dt} = -\imath\omega g(t)$$

mit der Lösung

$$g(t) = e^{-\imath\omega t}$$

Ist die Konstante ω reell, so ist $g(t)$ eine zeitlich periodische Funktion.
Für den x-Anteil finden wir

$$\frac{d^2u(x)}{dx^2} + \frac{2m\omega}{\hbar}u(x) = 0 \ .$$

Ist $\omega > 0$, so definieren wir $k^2 = 2m\omega/\hbar$, so dass

$$\frac{d^2u(x)}{dx^2} + k^2u(x) = 0$$

mit der Lösung

$$u(x) = c(k)e^{\imath kx} \ ,$$

wobei $c(k)$ eine beliebige Funktion von k sein kann.
Als spezielle Lösung der Schrödinger-Gleichung (1.46) erhalten wir also

$$\Psi_k(x,t) = u(x)g(t) = c(k)e^{\imath(kx-\omega t)} \ ,$$

wobei $\omega = \hbar k^2/(2m)$ und k ein freier reeller Parameter ist.
Die vollständige Lösung der Schrödinger-Gleichung ergibt sich aus der Überlagerung, also der Summe oder dem Integral über spezielle Lösungen $\Psi_k(x,t)$, d.i.

$$\Psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} dk \ c(k) \ e^{\imath\left(kx - \frac{\hbar t}{2m}k^2\right)} \ . \tag{1.48}$$

Das Wellenpaket (1.48) ist die allgemeine Lösung der nichtrelativistischen freien Schrödinger-Gleichung (1.46). Über die Funktion $c(k)$ kann man weitgehend willkürlich verfügen, nur muss diese für $|k| \to \infty$ gegen Null gehen, damit das Integral (1.48) existiert. Durch geeignete Wahl von $c(k)$ erhält man dann jeweils bestimmte, spezielle Lösungen.

Kontinuitätsgleichung

Wir bilden aus der Schrödinger-Gleichung (1.30) die entsprechende konjugiert komplexe Gleichung

$$-\imath\hbar\frac{\partial\Psi^*(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi^*(x,t)$$

und multiplizieren diese mit Ψ mit dem Ergebnis

$$-\imath\hbar\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Psi\Delta\Psi^* \ . \tag{1.49}$$

Ebenso multiplizieren wir die Schrödinger-Gleichung (1.30) mit der konjugiert komplexen Wellenfunktion Ψ^* und erhalten

$$\imath\hbar\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Psi^*\Delta\Psi \ . \tag{1.50}$$

Für die Differenz von Gleichung (1.50) und (1.49) folgt

$$\imath\hbar\left[\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t}+\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\right]=\imath\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left[\Psi^*\Psi\right] = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\Psi^*\Delta\Psi-\Psi\Delta\Psi^*\right]$$

oder

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\Psi^*\Psi\right] = -\frac{\hbar}{2\imath m}\left[\Psi^*\Delta\Psi-\Psi\Delta\Psi^*\right]\ ,$$

die sich in der Form einer reellen Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\mathrm{div}\vec{s}=0 \tag{1.51}$$

schreiben lässt, wenn wir

$$\rho=\Psi^*\Psi \tag{1.52}$$

als Raumdichte und

$$\vec{s}=\frac{\hbar}{2\imath m}\left[\Psi^*\mathrm{grad}\Psi-\Psi\mathrm{grad}\Psi^*\right] \tag{1.53}$$

als Stromdichte des Wellenpakets deuten. Durch

$$\vec{s}=\rho\vec{v} \tag{1.54}$$

können wir weiterhin die Strömungsgeschwindigkeit $\vec{v}$ des ψ-Feldes definieren.

Zeitliche Entwicklung des Wellenpakets

Wir nehmen an, dass zur Zeit $t=0$ das Wellenpaket in einem kleinen schmalen Ortsbereich um $x=0$ konzentriert ist und sich mit dem Impuls $p_0=\hbar k_0$ in x-Richtung bewegt.
Das wird erreicht, wenn anfänglich

$$\Psi(x,0)=A\exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}+\imath k_0 x\right) \tag{1.55}$$

ist. Denn dann ist die anfängliche Raumdichte (1.52)

$$\rho(x,0)=\Psi(x,0)\Psi^*(x,0)=|A|^2\exp\left(-x^2/a^2\right)$$

in $|x|\le a$ lokalisiert (siehe Abb.1.6) und die Stromdichte (1.53) wird zu

$$\begin{aligned} s_x(x,0) &= \frac{\hbar}{2\imath m}\Big[\,A^*Ae^{-\frac{x^2}{2a^2}-\imath k_0x}\left(-\frac{x}{a^2}+\imath k_0\right)e^{-\frac{x^2}{2a^2}+\imath k_0x} \\ &- AA^*e^{-\frac{x^2}{2a^2}+\imath k_0x}\left(-\frac{x}{a^2}-\imath k_0\right)e^{-\frac{x^2}{2a^2}-\imath k_0x}\Big] \\ &= \frac{\hbar}{2\imath m}|A|^2e^{-\frac{x^2}{a^2}}\,(2\imath k_0)=\frac{\hbar k_0}{m}|A|^2e^{-\frac{x^2}{a^2}}=\frac{\hbar k_0}{m}\rho(x,0)\ . \end{aligned}$$

Gemäß Gleichung (1.54) ist die anfängliche Geschwindigkeit des Wellenpakets $v_{x,0}=\hbar k_0/m$ mit dem Impuls $p_{x,0}=mv_{x,0}=\hbar k_0$.

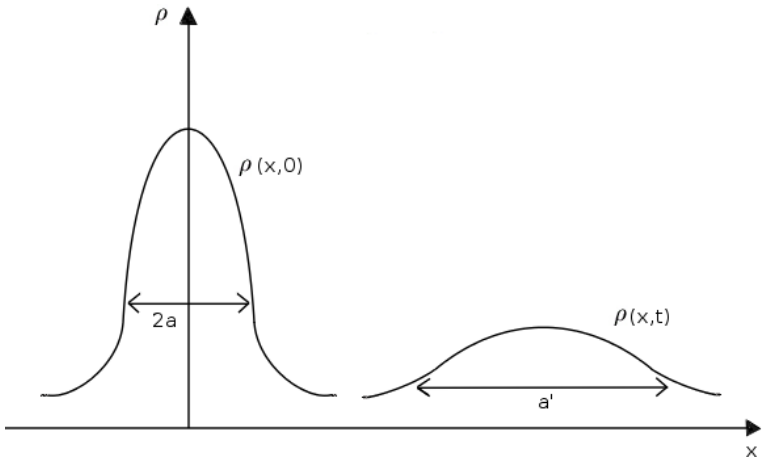

Abbildung 1.6: Zeitliche Entwicklung der Raumdichte eines Gaussschen Wellenpakets

Andererseits ist aber auch gemäß Lösung (1.48)

$$\Psi(x,0) = \int_{-\infty}^{\infty} dk\; c(k)\; e^{\imath kx}\;, \tag{1.56}$$

d.i. die Darstellung der Funktion $\Psi(x,0)$ durch ein Fourier-Integral. Nach dem Umkehrtheorem ist

$$c(k) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dx\; \Psi(x,0)\; e^{-\imath kx}\;, \tag{1.57}$$

so dass wir mit $\Psi(x,0)$ die Funktion $c(k)$ berechnen können und damit dann die Wellenfunktion $\Psi(x,t)$ zu jeder anderen Zeit t.
Setzen wir Gleichung (1.55) in Gleichung (1.57) ein, so folgt

$$c(k) = \frac{A}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dx\; e^{-\frac{x^2}{2a^2}+\imath(k_0-k)x} \tag{1.58}$$

Zur Berechnung des Integrals benutzen wir das unbestimmte Integral (Abramowitz und Stegun, Formel 7-4-32)

$$\int dx\; e^{-(\alpha x^2+2bx+c)} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}e^{\frac{b^2-\alpha c}{\alpha}}\;\mathrm{erf}\left(\sqrt{\alpha}\mathrm{x}+\frac{\mathrm{b}}{\alpha}\right)+\mathrm{const} \tag{1.59}$$

mit der Fehler-Funktion oder Error-Funktion

$$\mathrm{erf(z)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\mathrm{z}} \mathrm{dt}\;\mathrm{e}^{-\mathrm{t}^2}\;, \tag{1.60}$$

wobei $\mathrm{erf}(\infty) = 1$.
In unserem Integral (1.58) ist $\alpha = 1/(2a^2)$, $b = \imath(k-k_0)/2$, $c = 0$, so dass

$$c(k) = \frac{A}{2\pi}\left[\frac{1}{2}\sqrt{2a^2\pi}e^{-\frac{2a^2(k-k_0)^2}{4}}\cdot 2\right] = \frac{Aa}{\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{a^2(k-k_0)^2}{2}} \tag{1.61}$$

Aus Gleichung (1.48) folgt dann nach Einsetzen des Ergebnisses (1.61) für die spätere zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion

$$\begin{aligned}\Psi(x,t) &= \int_{-\infty}^{\infty} dk\; c(k)\; e^{\imath\left(kx-\frac{\hbar t}{2m}k^2\right)} \\ &= \frac{Aa}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} dk \\ &\times \exp\left(-\left[\left(\frac{a^2}{2}+\frac{\imath\hbar t}{2m}\right)k^2+2\left(-\frac{\imath x}{2}-\frac{k_0a^2}{2}\right)k+\frac{a^2k_0^2}{2}\right]\right)\;. \end{aligned} \tag{1.62}$$

Zur Berechnung des Integrals verwenden wir wieder Gleichung (1.59) jetzt mit

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{a^2}{2}+\frac{\imath\hbar t}{2m}=\frac{ma^2+\imath\hbar t}{2m}\;, \\ b &= -\frac{1}{2}\left(\imath x+k_0a^2\right)\;, \\ c &= \frac{a^2k_0^2}{2}\end{aligned}$$

und erhalten

$$\Psi(x,t)=\frac{A}{\sqrt{1+\frac{\imath\hbar t}{ma^2}}}\exp\left[-\frac{x^2-2\imath a^2k_0x+\imath\frac{\hbar a^2k_0^2t}{m}}{2a^2\left(1+\frac{\imath\hbar}{ma^2}t\right)}\right]\;. \tag{1.63}$$

Daraus folgt mit $(\sqrt{z})^*=\sqrt{z^*}$ und $(e^z)^*=e^{z^*}$

$$\Psi^*(x,t)=\frac{A^*}{\sqrt{1-\frac{\imath\hbar t}{ma^2}}}\exp\left[-\frac{x^2+2\imath a^2k_0x-\imath\frac{\hbar a^2k_0^2t}{m}}{2a^2\left(1-\frac{\imath\hbar}{ma^2}t\right)}\right]$$

so dass wir für die Raumdichte zur Zeit t erhalten

$$\rho(x,t)=\Psi^*(x,t)\Psi(x,t)=\frac{|A|^2}{\sqrt{1+\left(\frac{\hbar t}{ma^2}\right)^2}}\exp\left[-\frac{\left(x-\frac{\hbar k_0}{m}t\right)^2}{a^2\left[1+\left(\frac{\hbar t}{ma^2}\right)^2\right]}\right] \tag{1.64}$$

das bedeutet: als Funktion von x ist ρ eine Glockenkurve mit dem Maximum an der Stelle $x=k_0k_0\hbar/m$. Das Zentrum des Wellenpakets bewegt sich mit der Geschwindigkeit $v_g=\hbar t/m$ (Gruppengeschwindigkeit). Gleichzeitig fließt das Wellenpaket breit. Während es anfangs die Breite a hatte, ist diese nach der Zeit t auf

$$a^{'}=a\sqrt{1+\left(\frac{\hbar t}{ma^2}\right)^2} \tag{1.65}$$

angewachsen. Das Breitfließen setzt also allmählich ein, erfolgt dann aber proportional zur Zeit: für $t>>ma^2/\hbar$ gilt $a^{'}\simeq\hbar t/(ma)$, d.h. das Wellenpaket fließt dann proportional zur Zeit auseinader. Das aus de Broglie-Wellen aufgebaute "Teilchengebilde" wird somit nicht

stationär sein und kann damit keine Erklärung für Materie in lokalisierter Form sein. Dies ist eine falsche Deutung der de Broglie-Wellen.
Die richtige Deutung der Wellenfunktion werden wir im nächsten Abschnitt anhand des Doppelspaltexperiments veranschaulischen, das uns auf die statistische Interpretation der Wellenmechanik nach Born führen wird.

1.6 Statistische Interpretation der Wellenmechanik

Wir betrachten ein idealisiertes Beugungsexperiment: den Durchgang eines Stroms von Teilchen (z. B. Elektronen) durch einen Spalt in einer absorbierenden Wand (siehe Abb. 1.7) Ein

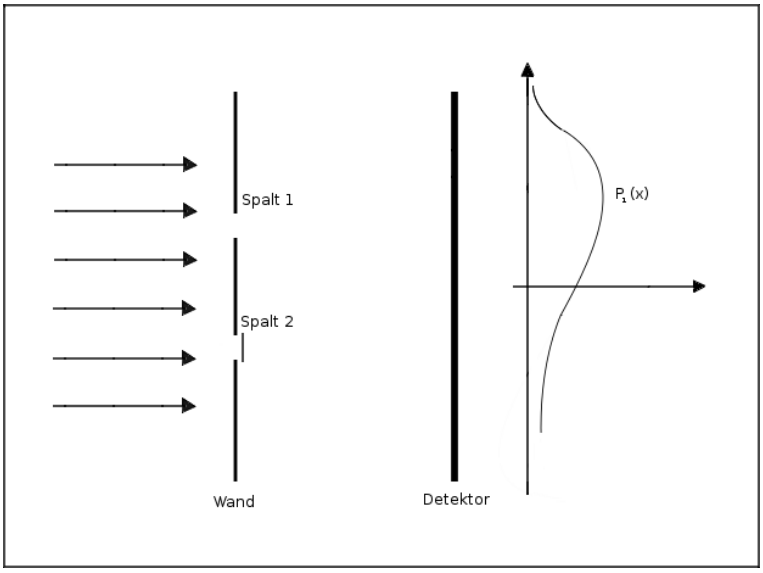

Abbildung 1.7: Schaubild Spaltexperiment

Detektor rechts vom Spalt registriert das Eintreffen von Teilchen und misst deren Häufigkeitsverteilung $P_1(x)$ als Funktion des vertikalen Abstands von der Spaltmitte x. Die Teilchen treffen unregelmäßig auf und man findet eine Streuung der Ankunftsrichtungen um die mittlere Position. Mit einem geeigneten Detektor lässt sich die Ankunft eines Teilchens durch ein kurzes Klicken hörbar machen; dieses Klicken deutet daruaf hin, dass Teilchen keine Wellen, sondern Korpuskel sind. Der Teilchenstrom benimmt sich wie ein Geschosshagel, allerdings treffen die Teilchen unregelmäßig auf.
öffnen wir nun einen 2. Spalt in der Wand und schließen den ersten (Abb. 1.8), so ist erwartungsgemäß $P_2(x)$ nach unten verschoben.
öffnet man nun beide Löcher, so erwartet man den in Abb. 1.9 gezeigten Befund $P(x) = P_1(x) + P_2(x)$.
Dies ist jedoch falsch, denn der tatsächliche Befund ist $P(x) \neq P_1(x) + P_2(x)$. Er ähnelt einem Interferenzmuster (Abb. 1.10) ähnlich wie bei Wasserwellen, mit keinen Teilchen an

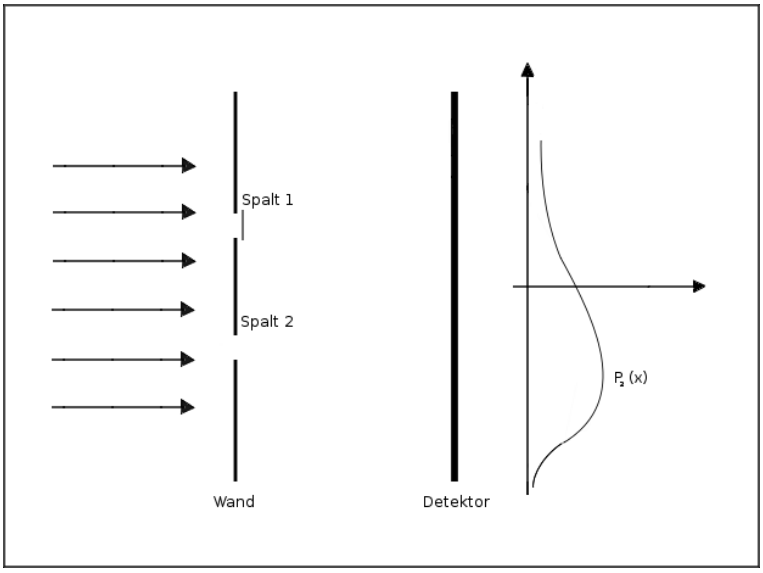

Abbildung 1.8: Schaubild Spaltexperiment mit verschobenem Spalt

gewissen Stellen und in der Mitte mehr Teilchen als $P_1(0) + P_2(0)$.
Der Gangunterschied der Wellenzüge führt zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz (siehe Abb. 1.11) und unterstreicht den Wellenaspekt der Teilchen. Verringern wir den Strom einfallender Teilchen, so beobachtet man die Einzelereignisse zeitlich getrennt, einmal hier und einmal dort. Das Interferenzbild entsteht nach langer Zeit aus Folge von Einzelereignissen und nicht als Folge des Zusammenwirkens mehrerer Teilchen. Die ersten, durch Elektronen bewirkten, lokalisierten Wirkungen auf der Detektorfläche verteilen sich scheinbar chaotisch auf der Detektorfläche, um dann bei hinreichend großer Ereigniszahl das Interferenzbild aufzubauen.
Bei einer Welle müsste das Interferenzbild stets als ganzes vorhanden sein und würde nur schwächer bei schwächerer einfallender Amplitude. Zwei Detektoren in verschiedenen Maxima müssten gleichzeitig ansprechen, dies ist jedoch nicht der Fall. Die Teilchen benehmen sich wie kleine Geschosse, aber bauen ein Inteferenzbild auf aus Einzelereignissen, das wie Welleninterferenz geformt ist.
Zusammenfassung des experimentellen Befunds: Die Elektronen (oder auch Photonen) werden als Teilchen nachgewiesen. Die Nachweiswahrscheinlichkeit ist wie die Intensität einer Welle verteilt. Der Impuls $\vec{p}$ der Teilchen ist durch $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ mit dem Wellenvektor $\vec{k}$ der Welle verknüpft. Die Wahrscheinlichkeit, Teilchen an einer bestimmten Stelle nachzuweisen, ist durch das Betragsquadrat einer Wellenamplitude gegeben.
Entscheidend für die Interpretation des Doppelspaltexperiments ist die Zufälligkeit des Elementarprozesses, d. h. die Unmöglichkeit, Zeit und Ort des Auftreffens eines Photons oder Elektrons exakt vorherzusagen. Warum das so ist, können wir nicht erklären; wir müssen es einfach als Erfahrungstatsache akzeptieren. Wenn wir es aber akzeptieren, dann müssen wir auch die Statistik und mit ihr den Begriff der Wahrscheinlichkeit als das angemessene Kon-

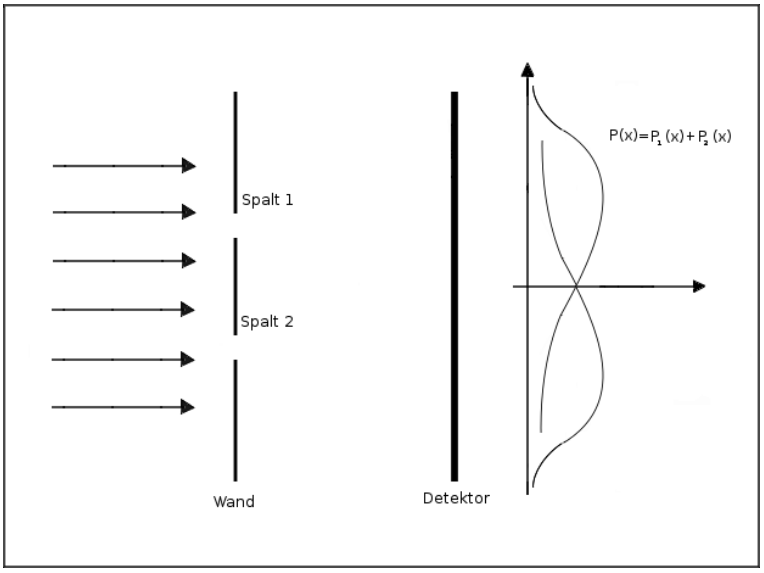

Abbildung 1.9: Schaubild Erwartung Doppelspaltexperiment

zept zur Beschreibung solcher zufälliger Ereignisse ansehen. Wir gelangen zur *statistischen Interpretation* von Born (1926) und deuten die Beziehung zwischen Teilchen und Welle statistisch.

Statistische Interpretation von Born: Jedem Teilchen wird eine zeit- und ortsabhängige Wellenamplitude $\Psi(\vec{x},t)$ zugeordnet, wobei $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. $\Psi(\vec{x},t)$ ist i. a. eine komplexe Zahl. $|\Psi(\vec{x},t)|^2$ wird als Wahrscheinlichkeit interpretiert, das Teilchen zur Zeit t am Ort $\vec{x}$ anzutreffen. Da die Wellenamplitude $\Psi(\vec{x},t)$ nur eine Wahrscheinlichkeitsamplitude ist, schließt sie den Teilchencharakter nicht aus und erlaubt gleichzeitig Interferenz.

Der Widerspruch zwischen den klassischen Konzepten "Welle" und "Teilchen" wird so aufgelöst: es gibt eine Wahrscheinlichkeitsamplitude ("Welle"), deren Betragsquadrat die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Nachweis von "Teilchen" ist. Damit sind Elektronen und Photonen weder einfach Teilchen noch einfach Wellen im klassischen Sinn.

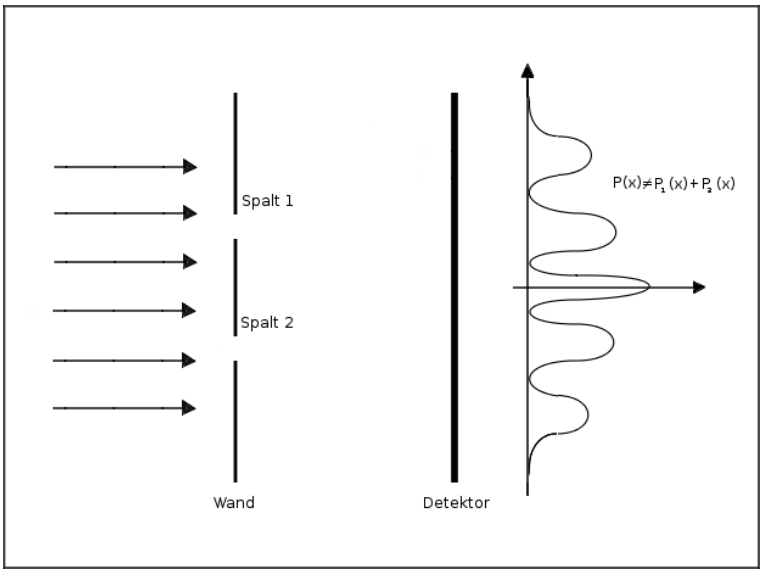

Abbildung 1.10: Beobachtung am Doppelspaltexperiment

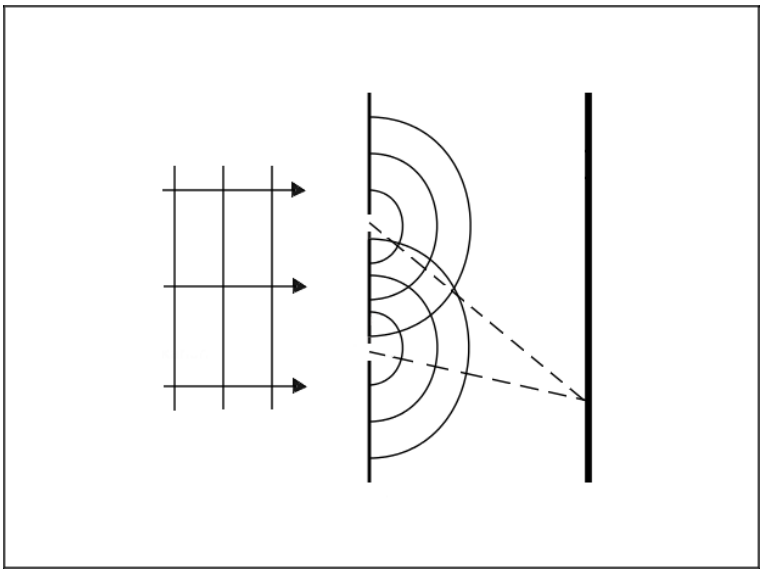

Abbildung 1.11: Interferenzentstehung beim Doppelspaltexperiment

2 Schrödinger-Gleichung

2.1 Bewegungsgleichungen im Schrödinger-Bild

Die Wellenfunktion $\Psi(\vec{x},t)$ bestimmt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilches am Ort $\vec{x}$ zur Zeit t. Wie entwickelt sich die Wellenfunktion $\Psi(\vec{x},t)$ mit der Zeit t? Zur Beantwortung dieser Frage benötigen wir eine dynamische Gleichung für die zeitliche Entwicklung. Beim Aufstellen dieser dynamischen Gleichung gehen wir von zwei Postulaten aus:
1. Postulat: $\Psi(\vec{x},t)$ zur Zeit t ist die vollständige Beschreibung des Zustands des physikalischen Systems und legt demnach die zeitliche Entwicklung fest. *Die dynamische Gleichung muss eine Differentialgleichung 1. Ordnung in der Zeit sein.*
2. Postulat: Das Superpositionsprinzip für die Lösungen der dynamischen Gleichung soll gelten, d. h. mit Ψ_1 und ψ_2 soll auch die Linearkombination $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ Lösung der dynamischen Gleichung sein. *Die dynamische Gleichung muss linear in Ψ sein.*

2.1.1 Zwischenbemerkung: Operatoren

Die durch einen Operator $\hat{A}$ bewirkte Zuordnung $\Psi(\vec{x},t) \xrightarrow{\hat{A}} \Psi'(\vec{x},t)$ wird geschrieben als

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

Beispiele:

$$\begin{aligned}
\hat{A} &= \frac{\partial}{\partial t} \iff \Psi'(\vec{x},t) = \frac{\partial \Psi(\vec{x},t)}{\partial t} \ , \\
\hat{A} &= \frac{\partial}{\partial x} \iff \Psi'(\vec{x},t) = \frac{\partial \Psi(\vec{x},t)}{\partial x} \ , \\
\hat{A} &= f(x,t) \iff \Psi'(\vec{x},t) = f(x,t)\Psi(\vec{x},t) \quad \text{Multiplikations-Operator} \ , \\
\hat{A} &= c \iff \Psi'(\vec{x},t) = c\Psi(\vec{x},t) \ .
\end{aligned}$$

Ein linearer Operator besitzt die Eigenschaft

$$\hat{A}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = c_1\hat{A}\Psi_1 + c_2\hat{A}\Psi_2$$

Alle oben gezeigten Beispiele sind lineare Operatoren.
Ein Beispiel für einen nichtlineraren Operator ist $\hat{A}\Psi = \Psi^3$.

2.1.2 Wellengleichung

Die zwei Postulate sind äquivalent zu einer dynamischen Gleichung der Form

$$\frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{O}\Psi(t) \ ,$$

wobei $\hat{O}$ einen linearen Operator bezeichnet. Mit der Notation erhalten wir

$$\hat{O} = \frac{1}{\imath\hbar}\hat{H} \tag{2.1}$$

die grundlegende Bewegungsgleichung (*Schrödinger-Gleichung*), das allgemeine Gesetz für die zeitliche Entwicklung eines quantenmechanischen Systems. Der lineare Operator $\hat{H}$ ist charakteristisch für das System und wird *Hamilton-Operator* genannt. Wie kann der Hamilton-Operator $\hat{H}$ aussehen?
Ein freies nichtrelativistisches Teilchen wird beschrieben durch das Wellenpaket

$$\Psi\left(\vec{x},t\right) = \int_{-\infty}^{\infty} d^3p\ f\left(\vec{p}\right)\ e^{\imath(\vec{p}\cdot\vec{x}-Et)/\hbar} \tag{2.2}$$

wegen $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ und $E = \hbar\omega$ wobei $E = p^2/(2m)$.
Damit ist die zeitliche Entwicklung explizit bekannt und $\hat{H}$ lässt sich bestimmen:

$$\begin{aligned} \imath\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} &= \int_{-\infty}^{\infty} d^3p\ f\left(\vec{p}\right)\ E\, e^{\imath(\vec{p}\cdot\vec{x}-Et)/\hbar} \\ \frac{\hbar}{\imath}\nabla\Psi &= \int_{-\infty}^{\infty} d^3p\ f\left(\vec{p}\right)\ \vec{p}\, e^{\imath(\vec{p}\cdot\vec{x}-Et)/\hbar} \end{aligned}$$

weil

$$\nabla\Psi \propto \begin{pmatrix}\partial/\partial x\\ \partial/\partial y\\ \partial/\partial z\end{pmatrix} e^{\frac{\imath}{\hbar}(p_x x+p_y y+p_z z)} = \frac{\imath}{\hbar}\begin{pmatrix}p_x\\ p_y\\ p_z\end{pmatrix} e^{\frac{\imath}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{x})}$$

also

$$\frac{\hbar}{\imath}\nabla\Psi \propto \vec{p}e^{\frac{\imath}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{x})}$$

Die nochmalige Anwendung ergibt

$$\left(\frac{\hbar}{\imath}\nabla\right)\cdot\left(\frac{\hbar}{\imath}\nabla\Psi\right) = -\hbar^2\nabla^2\Psi = \int_{-\infty}^{\infty} d^3p\ f\left(\vec{p}\right)\ p^2\ e^{\imath(\vec{p}\cdot\vec{x}-Et)/\hbar}$$

Mit dem Laplace-Operator $\Delta = \nabla\cdot\nabla = \nabla^2 =$ div grad folgt unter Ausnutzung von $E = p^2/(2m)$, dass

$$\imath\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi \tag{2.3}$$

erfüllt ist. Der Hamilton-Operator für ein freies Teilchen der Masse m ist demnach

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \tag{2.4}$$

Abbildung 2.1 fasst die formale Ableitung nochmals schematisch zusammen.
Die formale Analogie mit der klassischen Mechanik wird durch die *Korrespondenzregeln*

$$E \to \imath\hbar\frac{\partial}{\partial t} \quad \text{und} \quad \vec{p} \to \frac{\hbar}{\imath}\nabla \tag{2.5}$$

erreicht, wenn wir $E = p^2/(2m)$ als Operatorgleichung auffassen, die auf die Wellenfunktion $\Psi(\vec{x},t)$ wirkt.

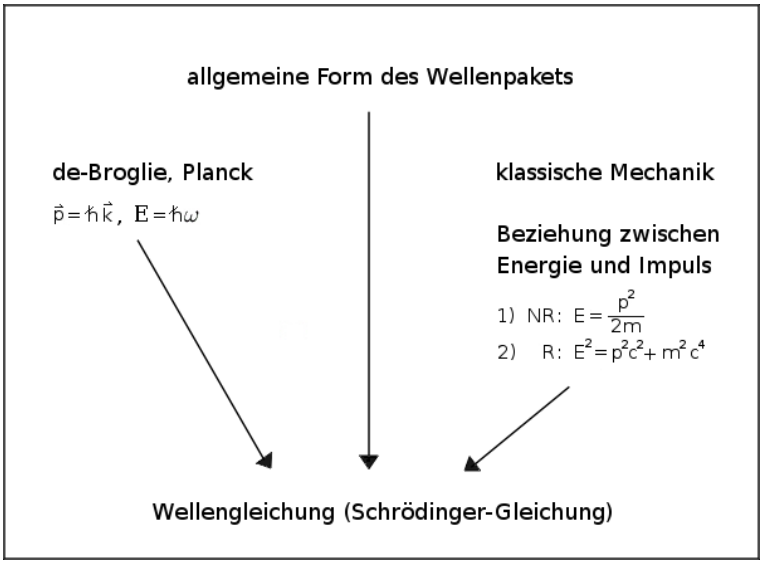

Abbildung 2.1: Zur Ableitung der Wellengleichung des freien Teilchens

Relativistische Mechanik

Fassen wir die Beziehung $E^2 = p^2c^2 + m^2c^4$ für ein relativistisches Teilchen als Operatorgleichung auf, erhalten wir

$$-\hbar^2\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} = -\hbar^2c^2\Delta\Psi + m^2c^4\Psi$$

oder

$$\underline{\square}\Psi = \left(\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} - \Delta\right)\Psi = -\frac{m^2c^4}{\hbar^2}\Psi \tag{2.6}$$

als Wellengleichung für ein freies relativistisches Teilchen. Diese Klein-Gordon-Gleichung ist allerdings von 2. Ordnung in der Zeit, verletzt also das 1. Postulat.

Nichtrelatvistisches Teilchen in einem Potential

Verwenden wir die Korrespondenzregeln (2.5) in der klassischen Hamiltonfunktion für ein nichtrelatvistisches Teilchen in einem Potential $V(\vec{x})$:

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

so folgt für den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{x}) \tag{2.7}$$

und für die zugehörige Schrödinger-Gleichung

$$\imath\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{x})\right)\Psi \ . \tag{2.8}$$

2.1.3 Allgemeines Verfahren für Systeme mit klassischer Korrespondenz

Gegeben sei ein dynamisches System in der klassischen Mechanik beschrieben durch verallgemeinerte Koordinaten $\ldots, q_j, \ldots$ und verallgemeinerte Impulse $\ldots, p_j, \ldots$ mit der klassischen Hamiltonfunktion $H(\ldots, q_j, \ldots, \ldots, p_j, \ldots, t)$.
Der Übergang zur Wellenmechanik erfolgt durch die Entsprechungen (oder Korrespondenzen)

$$q_j \iff q_j \,, \qquad p_j \iff \left(-\imath\hbar\frac{\partial}{\partial q_j}\right) \tag{2.9}$$

und ergibt den Hamilton-Operator

$$\hat{H}\left(\ldots, q_j, \ldots, \ldots, -\imath\hbar\frac{\partial}{\partial q_j}, \ldots, t\right) \tag{2.10}$$

Es gilt die Wellengleichung

$$\imath\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \tag{2.11}$$

Man beachte die formale Ähnlichkeit der Wellengleichung zur Hamilton-Jacobi-Gleichung der klassischen Mechanik

$$\frac{\partial S}{\partial t} - H\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right) = 0 \tag{2.12}$$

Beispiel: Atom mit z-Elektronen
Für dieses System gilt die klassische Hamilton-Funktion

$$\begin{aligned} H &= H\left(P, p_1, \ldots, p_Z, \vec{X}, \vec{x}_1, \ldots, \vec{x}_Z\right) \\ &= \frac{P^2}{2M} + \sum_{i=1}^{Z}\frac{p_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^{Z}\frac{Ze^2}{\left|\vec{X}-\vec{x}_i\right|} + \sum_{i<j}\frac{e^2}{|\vec{x}_j-\vec{x}_i|}\,, \end{aligned} \tag{2.13}$$

wobei M die Masse des Atomkerns und $\vec{X}$ die Position des Atomkerns bezeichnet. Die ersten beide Terme in Gleichung (2.13) entsprechen der kinetischen Energie des Systems, die letzten beiden Terme beschreiben die elektrostatische Wechselwirkung.
Für die dazugehörige Schrödinger-Gleichung für die Gesamtwellenfunktion erhalten wir

$$\begin{aligned} &\imath\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi\left(\vec{X}, \vec{x}_1, \ldots, \vec{x}_Z, t\right) \\ &\quad= \left(-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{\vec{X}} - \sum_{i=1}^{Z}\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_{\vec{x}_i} - \sum_{i=1}^{Z}\frac{Ze^2}{\left|\vec{X}-\vec{x}_i\right|} + \sum_{i<j}\frac{e^2}{|\vec{x}_j-\vec{x}_i|}\right) \\ &\qquad\times\Psi\left(\vec{X}, \vec{x}_1, \ldots, \vec{x}_Z, t\right)\,. \end{aligned} \tag{2.14}$$

2.1.4 Mehrdeutigkeiten bei der korrekten Herstellung des Hamilton-Operators

Als Beispiel betrachten wir die Teilchenbewegung in einer zwei-dimensionalen Ebene, die sowohl in kartesischen Koordinaten ($x = r\cos\phi, y = r\sin\phi$) als auch Polarkoordinaten (r, ϕ) beschrieben werden kann. Für den kinetische Energieanteil in der Hamiltonfunktion gilt dann

$$\begin{aligned} & & T_1 &= T_2 \\ \text{mit} & & T_1 &= \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2\right) \ , \\ & & T_2 &= \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m}\left(p_r^2 + \frac{1}{r^2}p_\phi^2\right) \ . \end{aligned}$$

Der jeweile korrespondenzmäßige Übergang mit Vorschrift (2.9) liefert dann die ungleichen Operatoren $\hat{T_1} \neq \hat{T_1}$ mit

$$\begin{aligned} & & \hat{T_1} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\right) \\ \text{und} & & \hat{T_2} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\right) \ . \end{aligned}$$

Die *Erfahrungsregel* besagt, dass beim korrespondenzmäßigen Übergang immer kartesische Koordinaten verwenden werden müssen.
Allgemein ist festzuhalten, dass die Gültigkeit des Hamilton-Operators letztlich nur durch den Vergleich mit Experimenten feststellbar ist.
Für Systeme ohne klassische Korrespondenz ist der Hamilton-Operator nur durch "Versuch und Vergleich" zu gewinnen. Dabei leisten Invarianzeigenschaften des betrachteten physikalischen Systems wichtige Konstruktionshilfe.

2.2 Normerhaltung und Kontinuitätsgleichung

Der Zustand eines Teilchens wird durch die Wellenfunktion $\Psi(\vec{x}, t)$ und $|\Psi(\vec{x}, t)|^2$ ist seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit zur Zeit t am Ort $\vec{x}$ zu sein. Das Teilchen muss sich irgendwo aufhalten, also

$$\int d^3x \ |\Psi(\vec{x}, t)|^2 = 1 \ . \tag{2.15}$$

Diese Bedingung muss für alle Zeiten gelten, da ein Teilchen mit nichtrelativistischer Energie nicht verschwinden kann (keine Annihilationprozesse möglich). Ohne die Forderung (2.15) wäre die statistische Interpretation unsinnig.
Andererseits aber wird die Wellenfunktion wird durch die Schrödinger-Gleichung bestimmt. Die Extrabedingung (2.15) an ψ muss auch von der Schrödinger-Gleichung erfüllt sein. Garantiert die Schrödinger-Gleichung diese Konstanz der Norm?

Die Schrödinger-Gleichung ist linear: wenn ψ eine Lösung ist, dann auch $a\psi$, wobei a eine komplexe Zahl ist. Wir müssen a so wählen, dass die Bedingung (2.15) erfüllt ist (*Normierung der Wellenfunktion*).
Für einige Lösungen der Schrödinger-Gleichung ist das Integral (2.15) unendlich; diese können nicht verwandt werden und sind dann als Darstellungen von Teilchen unbrauchbar. **Physikalisch sinnvolle Zustände entsprechen "quadratintegrablen" Lösungen der Schrödinger-Gleichung** , d.h.

$$\int d^3x \ |\Psi(\vec{x},t)|^2 < \infty \tag{2.16}$$

Wir müssen nun zeigen, dass die Schrödinger-Gleichung automatisch die Normierung erhält, d. h. eine zu einem Zeitpunkt normierte Wellenfunktion bleibt auch für alle anderen Zeiten normiert.
Wir bilden die zur Schrödinger-Gleichung

$$\imath\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \tag{2.17}$$

konjugiert komplexe Schrödinger-Gleichung

$$-\imath\hbar\frac{\partial\Psi^*}{\partial t} = \left(\hat{H}\Psi\right)^* \tag{2.18}$$

und erhalten damit für

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}|\Psi|^2 &= \frac{\partial}{\partial t}(\Psi\Psi^*) = \Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t} + \Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\\ &= \Psi^*\left[\frac{1}{\imath\hbar}\hat{H}\Psi\right] + \Psi\left[-\frac{1}{\imath\hbar}\left(\hat{H}\Psi\right)^*\right]\\ &= \frac{1}{\imath\hbar}\left[\Psi^*\hat{H}\Psi - \Psi\left(\hat{H}\Psi\right)^*\right] ,\end{aligned}$$

so dass

$$\frac{\partial}{\partial t}\int d^3x \ |\Psi|^2 = \frac{1}{\imath\hbar}\int d^3x \ \left[\Psi^*\hat{H}\Psi - \Psi\left(\hat{H}\Psi\right)^*\right] = 0 . \tag{2.19}$$

Notwendig und hinreichend für die Normerhaltung ist

$$\int d^3x \ \Psi^*(\vec{x},t)\,\hat{H}\Psi(\vec{x},t) = \int d^3x \ \Psi(\vec{x},t)\left(\hat{H}\Psi(\vec{x},t)\right)^* \tag{2.20}$$

Operatoren, die diese Relation für alle quadratintegrablen Wellenfunktion ψ erfüllen, heißen *hermitesch* oder *selbstadjungiert*.
Physikalische Hamilton-Operatoren müssen hermitesch sein. Dann gilt

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\int d^3x \ |\Psi|^2 &= 0\\ \text{oder}\qquad \int d^3x \ |\Psi|^2 &= \text{const}\end{aligned} \tag{2.21}$$

bezüglich der Zeit.

2.2.1 Beispiel: Teilchen im eindimensionalen Potential

In diesem Fall schreibt sich der Hamilton-Operator (??)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x) = \hat{H}_0 + V(x) \ ,$$

wobei für das reelle Potential $V(x)$ gilt $V^* = V$.
Es bleibt zu zeigen

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \ \left[\Psi^* \hat{H}\Psi - \Psi\left(\hat{H}\Psi\right)^*\right] = 0 \ .$$

Wir berechnen

$$\begin{aligned}
&\int_{-\infty}^{\infty} dx \ \left[\Psi^* \hat{H}\Psi - \Psi\left(\hat{H}\Psi\right)^*\right] \\
&\quad = \int_{-\infty}^{\infty} dx \ \left[\Psi^*\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi\right) + \Psi\left(\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi^*\right)\right] \\
&\quad = -\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}^{\infty} dx \ \left[\Psi^*\frac{d^2\Psi}{dx^2} - \Psi\frac{d^2\Psi^*}{dx^2}\right] \ .
\end{aligned}$$

Mit partieller Integration auf der rechten Seite folgt

$$\begin{aligned}
&\int_{-\infty}^{\infty} dx \ \left[\Psi^* \hat{H}\Psi - \Psi\left(\hat{H}\Psi\right)^*\right] \\
&\quad = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\left[\Psi^*\frac{d\Psi}{dx} - \Psi\frac{d\Psi^*}{dx}\right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} dx \ \left[\frac{d\Psi^*}{dx}\frac{d\Psi}{dx} - \frac{d\Psi}{dx}\frac{d\Psi^*}{dx}\right]\right) \\
&\quad = \frac{\hbar^2}{2m}\left[\Psi\frac{d\Psi^*}{dx} - \Psi^*\frac{d\Psi}{dx}\right]_{-\infty}^{\infty} = 0
\end{aligned}$$

falls Ψ im Unendlichen hinreichend schnell abfällt. Dies ist für quadratintegrable Zustände erfüllt, so dass $\hat{H}_0$ hermitesch ist. Q.E.D.

2.2.2 Kontinuitätsgleichung

Wir definieren die *Wahrscheinlichkeitsstromdichte*

$$\vec{j} \equiv \frac{\hbar}{2m\imath}\left[\Psi^*(\nabla\Psi) - (\nabla\Psi)^*\Psi\right] = \Re\left(\frac{\hbar}{\imath m}\Psi^*(\nabla\Psi)\right) \ , \tag{2.22}$$

d. h. das Integral über eine Fläche F, $\int_F \vec{j}\cdot d\vec{f}$, gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass durch diese Fläche F pro Sekunde ein Teilchen hindurchtritt.
Wir bilden

$$\begin{aligned}
\text{div } vecj = \nabla\cdot\vec{j} &= \frac{\hbar}{2m\imath}\left(\nabla\cdot\left[\Psi^*(\nabla\Psi)\right] - \nabla\cdot\left[(\nabla\Psi)^*\Psi\right]\right) \\
&= \frac{\hbar}{2m\imath}\left[(\nabla\Psi^*)(\nabla\Psi) + \Psi^*\Delta\Psi - (\nabla\Psi^*)(\nabla\Psi) - (\Delta\Psi)^*\Psi\right] \\
&= \frac{\hbar}{2m\imath}\left[\Psi^*\Delta\Psi - (\Delta\Psi)^*\Psi\right] \ .
\end{aligned}$$

Mit der Schrödinger-Gleichung (2.17) und ihrer konjugiert komplexen (2.18) erhalten wir

$$\text{div}\,\vec{j} = \frac{\hbar}{2m\imath}\left[\Psi^*\left(-\frac{2m}{\hbar^2}\imath\hbar\dot{\Psi}\right) - \left(\frac{2m}{\hbar^2}\imath\hbar\dot{\Psi}^*\right)\Psi\right] = -\left[\Psi^*\dot{\Psi} + \Psi\dot{\Psi}^*\right] = -\frac{\partial}{\partial t}\left(\Psi\Psi^*\right)$$

und damit die Kontinuitätsgleichung in differentieller Form

$$\text{div}\vec{j} + \frac{\partial P}{\partial t} = 0\,, \quad \text{mit der Wahrscheinlichkeitsdichte} \quad P = |\Psi(\vec{x},t)|^2\ . \tag{2.23}$$

In integraler Form gilt

$$\int_G d^3x\ \frac{\partial P}{\partial t} + \int_G d^3x\ \text{div}\,\vec{j} = \frac{d}{dt}W_G + \oint_{O(G)} d\vec{o}\cdot\,\text{div}\,j = 0\,. \tag{2.24}$$

Die Abnahme der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem Gebiet G ist gleich dem Wahrscheinlichkeitsstrom durch die Oberfläche $O(G)$ des Gebiets. Dies entspricht der Erhaltung der Gesamtwahrscheinlichkeit.

2.3 Erwartungswerte

2.3.1 Ortsdarstellung

Da $P(\vec{x},t) = |\Psi(\vec{x},t)|^2$ als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretiert wird, ist wegen der Normierung (2.15)

$$\begin{aligned}\langle\vec{x}\rangle &\equiv \int d^3x\ \vec{x}P\left(\vec{x},t\right)\\ &= \int d^3x\ \vec{x}\left|\Psi\left(\vec{x},t\right)\right|^2 = \frac{\int d^3x\ \vec{x}\left|\Psi\left(\vec{x},t\right)\right|^2}{\int d^3x\ \left|\Psi\left(\vec{x},t\right)\right|^2}\end{aligned} \tag{2.25}$$

als *Erwartungswert*, auch Mittelwert, des Orts der Teilchen aus der durch Ψ charakterisierten quantenmechanischen Gesamtheit anzusehen.
Gleichung (2.25) ist völlig analog zum Würfelspiel: die mittlere Zahl

$$\langle i\rangle = \frac{\sum_{i=1}^{6} ip_i}{\sum_{i=1}^{6} p_i} = 3.5 \tag{2.26}$$

stellt sich ein, falls man oft genug würfelt. Die Vorhersage für einen bestimmten Wurf ist unbestimmt. Interessant ist, dass der mittlere Wert 3.5 als Einzelzahl auf dem Würfel nicht vorkommt! Ein ähnliches Beispiel ist die mittlere Kinderanzahl deutcher Familien von 1.2: es gibt keine einzige Familie, die 1.2 Kinder hat; allerdings weiß jeder, was mit diesem Ensemble-Mittelwert gemeint ist.
Ebenso hier: für die Ortsmessung eines Elektrons im allgemeinen Zustand ist keinerlei Vorhersage zu machen. Wenn man jedoch an identischen Systemen (d. h. dieselben Zustände Ψ) wiederholt Messungen macht, findet man den mittleren Ort (2.25) über viele identische Systeme.

Wir ordnen also der klassischen Variablen $\vec{x}$ den Operator $\vec{x}$ zu, der also ein einfacher Multiplikationsoperator ist. Einer beliebigen Ortsfunktion $F(\vec{x})$ wird demnach der Multiplikationsoperator $F(\vec{x})$ zugeordnet mit dem dazugehörigen Erwartungswert

$$\langle F(\vec{x})\rangle \equiv \int d^3x\, F(\vec{x})\, P(\vec{x},t) = \frac{\int d^3x\, F(\vec{x})\, |\Psi(\vec{x},t)|^2}{\int d^3x\ |\Psi(\vec{x},t)|^2} \tag{2.27}$$

Welcher Operator wird dem klassischen Impuls $\vec{p}$ zugeordnet? Zur Beantwortung dieser Frage betrachten wir die zeitliche Entwicklung von $<\vec{x}>$:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle\vec{x}\rangle &= \frac{d}{dt}\int d^3x\, \vec{x}\,|\Psi(\vec{x},t)|^2 \\
&= \frac{d}{dt}\int d^3x\, \vec{x}\Psi(\vec{x},t)\,\Psi^*(\vec{x},t) \\
&= \int d^3x\ \left[\dot{\Psi}^*\vec{x}\Psi + \Psi^*\vec{x}\dot{\Psi}\right] .
\end{aligned}$$

Nach Einsetzen der Schrödinger-Gleichung (2.17) und ihrer konjugiert komplexen (2.18) für das Potential V,

$$\begin{aligned}
\dot{\Psi}^* &= \frac{\imath}{\hbar}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\right]\Psi^* , \\
\dot{\Psi} &= -\frac{\imath}{\hbar}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\right]\Psi ,
\end{aligned}$$

folgt

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{x}\rangle = \frac{\hbar}{2\imath m}\int d^3x\ \left[(\Delta\Psi^*)\,\vec{x}\Psi - \Psi^*\vec{x}\,(\Delta\Psi)\right] . \tag{2.28}$$

Der Term auf der rechten Seite wird partiell integriert und, da Ψ bei großen Entfernungen verschwindend klein ist, gilt z.B. für den 1. Term in einer Dimension

$$T_1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx\ \frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x^2}x\Psi = -\int_{-\infty}^{\infty} dx\ \frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\frac{\partial(x\Psi)}{\partial x} .$$

Nach nochmaliger partieller Integration finden wir

$$\begin{aligned}
T_1 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx\ \Psi^*\frac{\partial^2(x\Psi)}{\partial x^2} \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dx\ \Psi^*\frac{\partial}{\partial x}\left(\Psi + x\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dx\ \Psi^*\left(2\frac{\partial\Psi}{\partial x} + x\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}\right) .
\end{aligned}$$

Der letzte Faktor fällt mit dem 2. Term auf der rechten Seite von Gleichung (2.28) und wir erhalten für diese nach entsprechender Integration der anderen beiden Koordinaten

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle\vec{x}\rangle &= \frac{\hbar}{2\imath m}\int d^3x\ \Psi^*\left[2\frac{\partial\Psi}{\partial\vec{x}}\right] \\
&= \frac{1}{m}\int d^3x\ \Psi^*\ \frac{\hbar}{\imath}\nabla_x\Psi = \frac{1}{m}\langle\vec{p}\rangle .
\end{aligned}$$

Dies legt die Deutung

$$\langle \vec{p} \rangle = m \frac{d}{dt} \langle \vec{x} \rangle \ ,$$

nahe, wobei

$$\langle \vec{p} \rangle = \int d^3x \ \Psi^* \ \frac{\hbar}{\imath} \nabla_x \Psi \tag{2.29}$$

der Erwartungswert des Impulses der Teilchen im Zustand Ψ ist. Wir ordnen also dem klassischen Impuls $\vec{p}$ den Operator $\frac{\hbar}{\imath}\nabla_x$ zu. Wir haben diese Zuordnung schon beim Übergang von der Hamiltonfuntion $H = p^2/(2m)$ zum Hamilton-Operator $\hat{H} = -\hbar^2\Delta/(2m)$ verwandt, aber die Ergebnisse sind zueinander konsistent.
Der Impuls-Operator $\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{\imath}\nabla_x$ ist hermitesch gemäß Bedingung (2.20) , denn nach partieller Integration ist

$$\begin{aligned} \int d^3x \ \Psi^* \frac{\hbar}{\imath} \nabla_x \Psi &= \left[\frac{\hbar}{\imath} \Psi^* \Psi \right]_{-\infty}^{\infty} - \frac{\hbar}{\imath} \int d^3x \ (\nabla_x \Psi^*) \, \Psi \\ &= + \int d^3x \ \left(\frac{\hbar}{\imath} \nabla_x \Psi \right)^* \Psi \end{aligned} \tag{2.30}$$

für quadratintegrable Wellenfunktionen.

2.3.2 Impulsdarstellung

$|\Psi(\vec{x},t)|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit, den Ort $\vec{x}$ zu finden. Kann man die Wahrscheinlichkeit $|\psi(\vec{p},t)|^2$ angeben, den Impuls $\vec{p}$ zu finden?
Dazu betrachten wir die Fourier-Darstellung von $\Psi(\vec{x},t)$:

$$\begin{aligned} \Psi\left(\vec{x},t\right) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k \ \psi\left(\vec{k},t\right) e^{\imath \vec{k}\cdot\vec{x}} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3p \ \psi\left(\vec{p},t\right) e^{\imath \vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar} \ , \end{aligned} \tag{2.31}$$

wobei wir $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ benutzt haben. Für die konjugiert komplexe Wellenfunktion gilt dann

$$\Psi^*\left(\vec{x},t\right) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3p' \ \psi^*\left(\vec{p}',t\right) e^{-\imath \vec{p}'\cdot\vec{x}/\hbar} \ . \tag{2.32}$$

Damit folgt für die Normierung

$$\begin{aligned} \int d^3x \ \left|\Psi\left(\vec{x},t\right)\right|^2 &= \int d^3x \ \Psi\left(\vec{x},t\right) \Psi^*\left(\vec{x},t\right) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3x \int d^3p \int d^3p' \ \psi^*\left(\vec{p}',t\right) \psi\left(\vec{p},t\right) e^{\frac{\imath}{\hbar}\left[\vec{p}\cdot\vec{x} - \vec{p}'\cdot\vec{x}\right]} \ . \end{aligned}$$

Mit der Darstellung der dreidimensionalen Delta-Funktion

$$\int d^3x \ e^{\frac{\imath}{\hbar}\left[\vec{p}-\vec{p}'\right]\cdot\vec{x}} = (2\pi\hbar)^3 \, \delta^3\left(\vec{p}-\vec{p}'\right) \tag{2.33}$$

folgt das sog. *Parseval-Theorem* der Fourier-Theorie

$$\int d^3x \ |\Psi(\vec{x},t)|^2 = \int d^3p \ |\psi(\vec{p},t)|^2 \tag{2.34}$$

Folglich ist

$$\begin{aligned}
\langle\vec{p}\rangle &= \int d^3x \ \Psi^*(\vec{x},t)\,\frac{\hbar}{\imath}\nabla_x\Psi(\vec{x},t) \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3x \ \int d^3p\, e^{-\imath\vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar}\psi^*(\vec{p},t)\,\frac{\hbar}{\imath}\nabla_x\int d^3p' \ e^{\imath\vec{p}'\cdot\vec{x}/\hbar}\psi\left(\vec{p}',t\right) \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3x \ \int d^3p\, e^{-\imath\vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar}\psi^*(\vec{p},t)\int d^3p' \ \vec{p}'\, e^{\imath\vec{p}'\cdot\vec{x}/\hbar}\psi\left(\vec{p}',t\right) \\
&= \int d^3p\,\vec{p}|\psi(\vec{p},t)|^2 \ ,
\end{aligned} \tag{2.35}$$

d.h. $|\psi(\vec{p},t)|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit, im Zustand Ψ den Impuls $\vec{p}$ anzutreffen.
Durch Fourier-Inversion von Gleichung (2.31) gewinnen wir die Impulswellenfunktion ψ:

$$\psi(\vec{p},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int d^3x \ \Psi(\vec{x},t)\,e^{-\imath\vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar} \ . \tag{2.36}$$

Gemäß Gleichungen (2.29) und (2.36) gelangen wir zu zwei Darstellungen vom Erwartungswert $<\vec{p}>$:

$$\begin{aligned}
\text{Ortsdarstellung} \quad \langle\vec{p}\rangle &= \int d^3x \ \Psi^*(\vec{x},t) \ \frac{\hbar}{\imath}\nabla_x\Psi(\vec{x},t) \\
\text{Impulsdarstellung} \quad \langle\vec{p}\rangle &= \int d^3p \ \psi^*(\vec{p},t) \ \vec{p}\psi(\vec{p},t)
\end{aligned}$$

ähnliches muss auch für den Erwartungswert $<\vec{x}>$ gelten. Mithilfe von Gleichung (2.31) erhalten wir für die Ortsdarstellung (des Orts)

$$\begin{aligned}
\langle\vec{x}\rangle &= \int d^3x \ \Psi^*(\vec{x},t)\,\vec{x}\Psi(\vec{x},t) \\
&= \int d^3x \ \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3p\, e^{-\imath\vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar}\psi^*(\vec{p},t)\int d^3p' \ \psi\left(\vec{p}',t\right) \ \vec{x}e^{\imath\vec{p}'\cdot\vec{x}/\hbar}
\end{aligned}$$

Mit

$$\vec{x}e^{\imath\vec{p}'\cdot\vec{x}/\hbar} = \frac{\hbar}{\imath}\nabla_{\vec{p}'}e^{\imath\vec{p}'\cdot\vec{x}/\hbar}$$

folgt unter Verwendung der Delta-Funktions-Darstellung (2.33)

$$\begin{aligned}
\langle\vec{x}\rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3p \ \psi^*(\vec{p},t)\int d^3p' \ \psi\left(\vec{p}',t\right)\frac{\hbar}{\imath}\nabla_{\vec{p}'}\int d^3x \ e^{\imath\left(\vec{p}'-\vec{p}\right)\cdot\vec{x}/\hbar} \\
&= \int d^3p \ \psi^*(\vec{p},t)\int d^3p' \ \psi\left(\vec{p}',t\right)\frac{\hbar}{\imath}\nabla_{\vec{p}'}\delta^3\left(\vec{p}'-\vec{p}\right)
\end{aligned}$$

Tabelle 2.1: Zusammenstellung der Darstellung von Operatoren

Klassische Variable	Quantenmechanische Operatoren im Ortsraum	Quantenmechanische Operatoren im Impulsraum
Ort $\vec{x}$	$\vec{x}$	$-\frac{\hbar}{\imath}\nabla_{\vec{p}}$
Impuls $\vec{p}$	$\frac{\hbar}{\imath}\nabla_{\vec{x}}$	$\vec{p}$
Drehimpuls $\vec{x}\times\vec{p}$	$\vec{x}\times\frac{\hbar}{\imath}\nabla_{\vec{x}}$	$-\frac{\hbar}{\imath}\nabla_{\vec{p}}\times\vec{p}$
kinet. Energie $\frac{p^2}{2m}$	$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$	$\frac{p^2}{2m}$
Potential $V(\vec{x})$	$V(\vec{x})$	$V(\imath\hbar\nabla_{\vec{p}})$
$G(\vec{p})$	$G(\frac{\hbar}{\imath}\nabla_{\vec{x}})$	$G\vec{p})$

und nach partieller Integration des letzten Integrals

$$\langle\vec{x}\rangle = \int d^3p\ \psi^*\left(\vec{p},t\right)\left[-\frac{\hbar}{\imath}\nabla_{\vec{p}}\right]\psi\left(\vec{p},t\right)\ . \tag{2.37}$$

Bezüglich der Amplitude $\psi(\vec{p},t)$ wird der Orts-Operator durch $-\frac{\hbar}{\imath}\nabla_{\vec{p}}$ dargestellt. Die Ortswellenfunktion $\Psi(\vec{x},t)$ und die Impulswellenfunktion $\psi(\vec{p},t)$ kennzeichnen den Zusatnd in gleicher Weise. Es sind äquivalente Darstellungen eines Zustands (siehe Tabelle 2.1). Erwartungswerte von Operatoren $\hat{A}$ sind von der Form

$$\langle A\rangle = \int d^3x\ \Psi^*\left(\vec{x},t\right)\ \hat{A}\Psi\left(\vec{x},t\right)\ ,$$

hier in Ortsdarstellung. Falls A Observable ist, d.h. messbar ist, muss der Messwert $< A >$ reell sein, d.h.

$$\langle A\rangle = \langle A\rangle^*\ ,$$

also

$$\int d^3x\ \Psi^*\left(\vec{x},t\right)\ \hat{A}\Psi\left(\vec{x},t\right) = \int d^3x\ \left(\hat{A}\Psi\left(\vec{x},t\right)\right)^*\ \Psi\left(\vec{x},t\right)\ , \tag{2.38}$$

d.h. der der Observablen A zugeordnete Operator $\hat{A}$ muss hermitesch sein.

2.3.3 Symmetrisierung

Vorsicht ist geboten bei der Zuordnung von Operatoren zu klassischen Größen: so gilt z.B. für das klassische Skalarprodukt die Symmetrie $\vec{x}\cdot\vec{p}=\vec{p}\cdot\vec{x}$, aber die zugeorneten Operatoren etwa in Ortsdarstellung

$$\vec{x}\cdot\frac{\hbar}{\imath}\nabla \neq \frac{\hbar}{\imath}\nabla\cdot\vec{x} \tag{2.39}$$

sind nicht gleich!

Beide Operatoren auf der linken und rechten Seite von Gleichung (2.39) sind nicht hermitesch. Für den linken Operator gilt mit partieller Integration

$$\begin{aligned}
&\int d^3x\ \Psi^*(\vec{x})\ \vec{x}\cdot\frac{\hbar}{\imath}\nabla\Psi(\vec{x}) \\
&\quad= \int d^3x\ \Psi^*(\vec{x})\ \left[x\frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial}{\partial x}+y\frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial}{\partial y}+z\frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial}{\partial z}\right]\Psi(\vec{x}) \\
&\quad= -\frac{\hbar}{\imath}\int d^3x\ \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\Psi^*(\vec{x})\,x\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\Psi^*(\vec{x})\,y\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\Psi^*(\vec{x})\,z\right)\right]\Psi(\vec{x}) \\
&\quad= -\frac{\hbar}{\imath}\int d^3x\ \left[3\Psi^*\Psi+\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}x\Psi(\vec{x})+\frac{\partial\Psi^*}{\partial y}y\Psi(\vec{x})+\frac{\partial\Psi^*}{\partial z}z\Psi(\vec{x})\right] \\
&\quad= -\frac{3\hbar}{\imath}+\int d^3x\ \left(\vec{x}\cdot\frac{\hbar}{\imath}\nabla\Psi(\vec{x})\right)^*\Psi(\vec{x})\ . \qquad (2.40)
\end{aligned}$$

Ebenso zeigt man, dass der Operator auf der rechten Seite von Gleichung (2.39) nicht hermitesch ist (Übungsaufgabe).
Als *Verabredung* für solche Fälle gilt, dass man vorher symmetrisiert. Hermitesch ist der symmetrisierte Ausdruck (Übungsaufgabe)

$$\vec{x}\cdot\vec{p}=\frac{1}{2}\left[\vec{x}\cdot\vec{p}+\vec{p}\cdot\vec{x}\right]\rightarrow\frac{1}{2}\left[\vec{x}\cdot\frac{\hbar}{\imath}\nabla_x+\frac{\hbar}{\imath}\nabla_x\cdot\vec{x}\right]\ ,$$

der dann der richtige quantenmechanische Operator für die klassische Größe $\vec{x}\cdot\vec{p}$ ist.

2.4 Rechnen mit Operatoren

Wir definieren die *Summe* $\hat{A}+\hat{B}=\hat{C}$ zweier Operatoren:

$$\hat{C}\Psi\equiv\left(\hat{A}+\hat{B}\right)\Psi=\hat{A}\Psi+\hat{B}\Psi\ .$$

Das *Produkt* $\hat{A}\hat{B}=\hat{C}$ ist definiert als die Hintereinanderausführung

$$\hat{C}\Psi\equiv\left(\hat{A}\hat{B}\right)\Psi=\hat{A}\left(\hat{B}\Psi\right)\ .$$

Falls $\hat{A}$ und $\hat{B}$ hermitesch sind, so ist auch die Summe $\hat{A}+\hat{B}$ hermitesch. Anders ist es beim Produkt-Operator, der im allgemeinen nicht kommutativ, d.h.

$$\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}\neq 0\ .$$

Man definiert deshalb den *Kommutator* oder die *Vertauschungsklammer*

$$\left[\hat{A},\hat{B}\right]_-\equiv\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A} \qquad (2.41)$$

und anlalog dazu den *Antikommutator*

$$\left[\hat{A},\hat{B}\right]_+\equiv\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A}\ . \qquad (2.42)$$

Als Beispiel berechnen wir die *Heisenbergschen Vertauschungsrelationen* von Impuls- und Orts-Operator. (*Tipp:* Bei solchen Berechnungen sollte man die Operatoren immer auf eine Wellenfunktion Ψ wirken lassen, um Mehrdeutigkeiten zu vermeiden.)

$$\begin{aligned}
[\hat{p}_j, \hat{x}_k]_- \Psi &= \left[\frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial}{\partial x_j}, x_k\right]_- \Psi = \frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial}{\partial x_j}(x_k\Psi) - x_k\frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial\Psi}{\partial x_j} \\
&= \frac{\hbar}{\imath}x_k\frac{\partial\Psi}{\partial x_j} + \frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial x_k}{\partial x_j}\Psi - \frac{\hbar}{\imath}x_k\frac{\partial\Psi}{\partial x_j} = \frac{\hbar}{\imath}\delta_{k,j}\Psi \\
\text{oder kurz} \qquad [\hat{p}_j, \hat{x}_k]_- &= -\imath\hbar\delta_{kj} \qquad (2.43)
\end{aligned}$$

mit dem *Kronecker-Symbol*

$$\delta_{kj} = \begin{cases} 0 & \text{für } k \neq j \\ 1 & \text{für } k = j \end{cases} \qquad (2.44)$$

Ebenso finden wir

$$\begin{aligned}
[\hat{p}_j, \hat{p}_k]_- &= \frac{\hbar^2}{\imath^2}\left[\frac{\partial}{\partial x_j}, \frac{\partial}{\partial x_k}\right]_- \\
&= -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_k} - \frac{\partial^2}{\partial x_k \partial x_j}\right) = 0 \qquad (2.45) \\
\text{und} \qquad [\hat{x}_j, \hat{x}_k]_- &= 0\,. \qquad (2.46)
\end{aligned}$$

2.4.1 Rechenregeln für Kommutatoren

Seien $\hat{A}_1$, $\hat{A}_2$, $\hat{A}_3$ und $\hat{B}$ Operatoren und α ein Skalar. Dann gelten

$$\begin{aligned}
\left[\hat{A}, \hat{B}\right]_- &= -\left[\hat{B}, \hat{A}\right]_- \qquad (2.47) \\
\left[\hat{A}, \hat{A}\right]_- &= 0 \qquad (2.48) \\
\left[\hat{A}, \alpha\hat{B}\right]_- &= \alpha\left[\hat{A}, \hat{B}\right]_- \qquad (2.49) \\
\left[\hat{A}_1 + \hat{A}_2, \hat{B}\right]_- &= \left[\hat{A}_1, \hat{B}\right]_- + \left[\hat{A}_2, \hat{B}\right]_- \qquad (2.50) \\
\left[\hat{A}_1\hat{A}_2, \hat{B}\right]_- &= \left[\hat{A}_1, \hat{B}\right]_-\hat{A}_2 + \hat{A}_1\left[\hat{A}_2, \hat{B}\right]_- \qquad (2.51) \\
\left[\hat{B}, \hat{A}_1\hat{A}_2\right]_- &= \left[\hat{B}, \hat{A}_1\right]_-\hat{A}_2 + \hat{A}_1\left[\hat{B}, \hat{A}_2\right]_- \qquad (2.52)
\end{aligned}$$

und die *Jacobi-Identität*

$$\left[\hat{A}_1, \left[\hat{A}_2, \hat{A}_3\right]_-\right]_- + \left[\hat{A}_2, \left[\hat{A}_3, \hat{A}_1\right]_-\right]_- + \left[\hat{A}_3, \left[\hat{A}_1, \hat{A}_2\right]_-\right]_- = 0 \qquad (2.53)$$

Der Beweis der Regeln (2.47)–(2.50) ist trivial.

Regel (2.51) folgt aus

$$\begin{aligned}\left[\hat{A}_1\hat{A}_2,\hat{B}\right]_- &= \hat{A}_1\hat{A}_2\hat{B}-\hat{B}\hat{A}_1\hat{A}_2\\ &= \hat{A}_1\hat{B}\hat{A}_2-\hat{B}\hat{A}_1\hat{A}_2+\hat{A}_1\hat{A}_2\hat{B}-\hat{A}_1\hat{B}\hat{A}_2\\ &= \left[\hat{A}_1,\hat{B}\right]_-\hat{A}_2+\hat{A}_1\left[\hat{A}_2,\hat{B}\right]_-\end{aligned}$$

Q.E.D.
Zum Beweis der Regel (2.52) nutzen wir Regel (2.47) und (2.51):

$$\begin{aligned}\left[\hat{B},\hat{A}_1\hat{A}_2\right]_- &= -\left[\hat{A}_1\hat{A}_2,\hat{B}\right]_-\\ &= -\left[\hat{A}_1,\hat{B}\right]_-\hat{A}_2-\hat{A}_1\left[\hat{A}_2,\hat{B}\right]_-\\ &= \hat{A}_1\left[\hat{B},\hat{A}_2\right]_-+\left[\hat{B},\hat{A}_1\right]_-\hat{A}_2\end{aligned}$$

Q.E.D.
Zum Beweis der Jacobi-Identität nutzen wir nacheinander Regeln (2.50), (2.52) und (2.47):

$$\begin{aligned}\left[\hat{A}_1,\left[\hat{A}_2,\hat{A}_3\right]_-\right]_- &= \left[\hat{A}_1,\hat{A}_2\hat{A}_3\right]_-\!-\left[\hat{A}_1,\hat{A}_3\hat{A}_2\right]_-\\ &= \left[\hat{A}_1,\hat{A}_2\right]_-\hat{A}_3+\hat{A}_2\left[\hat{A}_1,\hat{A}_3\right]_--\left[\hat{A}_1,\hat{A}_3\right]_-\hat{A}_2-\hat{A}_3\left[\hat{A}_1,\hat{A}_2\right]_-\\ &= -\left[\hat{A}_3,\left[\hat{A}_1,\hat{A}_2\right]_-\right]_--\left[\hat{A}_2,\left[\hat{A}_3,\hat{A}_1\right]_-\right]_-\end{aligned}$$

Q.E.D.

2.4.2 Der Bahndrehimpuls-Operator

Der klassische Bahndrehimpuls

$$\vec{l}=\vec{x}\times\vec{p}=\begin{pmatrix}yp_z-zp_y\\ zp_x-xp_z\\ xp_y-yp_x\end{pmatrix}$$

korrespondiert zum quantenmechanischen Bahndrehimpuls-Operator

$$\hat{l}=\hat{x}\times\hat{p} \tag{2.54}$$

mit den Komponenten (zur Vereinfachung der Schreibweise setzen wir $\hat{l}_x=l_x$ usw.)

$$\begin{aligned}l_x &= yp_z-zp_y\ ,\\ l_y &= zp_x-xp_z\ ,\\ l_z &= xp_y-yp_x\ .\end{aligned} \tag{2.55}$$

Wir berechnen mit den oben bewiesenen Regeln den Kommutator

$$\begin{aligned}
[l_x, l_y] &= [l_x, l_y]_- \\
&= [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z] \\
&= [yp_z, zp_x - xp_z] - [zp_y, zp_x - xp_z] \\
&= y\,[p_z, zp_x - xp_z] + [y, zp_x - xp_z]\,p_z \\
&\quad -z\,[p_y, zp_x - xp_z] - [z, zp_x - xp_z]\,p_y \\
&= y\,[p_z, zp_x] - y\,[p_z, xp_z] + [y, zp_x]\,p_z - [y, xp_z]\,p_z \\
&\quad -z\,[p_y, zp_x] + z\,[p_y, xp_z] - [z, zp_x]\,p_y + [z, xp_z]\,p_y \\
&= y\,([p_z, z]\,p_x + z\,[p_z, p_x]) - y\,([p_z, x]\,p_z + x\,[p_z, p_z]) \\
&\quad + ([y, z]\,p_x + z\,[y, p_x])\,p_z - ([y, x]\,p_z + z\,[y, p_z])\,p_z \\
&\quad -z\,([p_y, z]\,p_x + z\,[p_y, p_x]) + z\,([p_y, x]\,p_z + x\,[p_y, p_z]) \\
&\quad - ([z, z]\,p_x + z\,[z, p_x])\,p_y + ([z, x]\,p_z + x\,[z, p_z])\,p_y\ .
\end{aligned}$$

Mit den Heisenbergschen Vertauschungsregeln (2.43), (2.45) und (2.46) folgt

$$[l_x, l_y] = y\frac{\hbar}{\imath}p_x - \frac{\hbar}{\imath}xp_y = -\imath\hbar\,(yp_x - xp_y) = \imath\hbar l_z\ .$$

Ebenso berechnet man

$$\begin{aligned}
[l_y, l_z] &= \imath\hbar l_x\ , \\
[l_z, l_x] &= \imath\hbar l_y\ , \\
\text{oder zusammengefasst}\qquad [l_i, l_j]_- &= \imath\hbar\epsilon_{ijk}l_k\ . \qquad (2.56)
\end{aligned}$$

Das *Levi-Civita Symbol* ϵ_{ijk} ist $+1$ für $ijk = 123, 231$ oder 312; -1 für $ijk = 132, 213$ oder 321; und 0 in allen anderen Fällen.

2.5 Ehrenfestscher Satz

Wir betrachten die totale zeitliche Änderung des Erwartunswerts

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle F\rangle &= \frac{d}{dt}\int d^3x\ \Psi^*(\vec{x},t)\,\hat{F}\Psi(\vec{x},t) \\
&= \int d^3x\ \dot{\Psi}^*\hat{F}\Psi + \int d^3x\ \Psi^*\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\Psi + \int d^3x\ \Psi^*(\vec{x},t)\,\hat{F}\dot{\Psi}\ . \qquad (2.57)
\end{aligned}$$

Aus der Schrödinger-Gleichung (2.17) und ihrer konjugiert komplexen (2.18) folgt

$$\begin{aligned}
\dot{\Psi}^* &= \frac{\imath}{\hbar}\hat{H}\Psi^*\ , \\
\dot{\Psi} &= -\frac{\imath}{\hbar}\hat{H}\Psi\ ,
\end{aligned}$$

da der Hamilton-Operator hermitesch ist ($(\hat{H})^* = \hat{H}$). Für Gleichung (2.57) folgt

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle F\rangle &= \left\langle \frac{\partial F}{\partial t}\right\rangle + \frac{\imath}{\hbar}\int d^3x\ \Psi\Psi^*\left(\hat{H}\hat{F}-\hat{F}\hat{H}\right)\\
&= \left\langle \frac{\partial F}{\partial t}\right\rangle + \frac{\imath}{\hbar}\int d^3x\ \Psi\Psi^*\left[\hat{H},\hat{F}\right]_-\\
&= \left\langle \frac{\partial F}{\partial t}\right\rangle + \frac{\imath}{\hbar}\left\langle \left[\hat{H},\hat{F}\right]_-\right\rangle\ . \qquad (2.58)
\end{aligned}$$

Für zeitunabhängiges F, d. h. $(\partial F/\partial t) = 0$, gilt dann

$$\frac{d}{dt}\langle F\rangle = \frac{\imath}{\hbar}\left\langle \left[\hat{H},\hat{F}\right]_-\right\rangle\ . \qquad (2.59)$$

Als erstes wählen wir $\hat{F} = p_k$ und den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + V(x)\ . \qquad (2.60)$$

Wir erhalten

$$\begin{aligned}
\left[\hat{H},\hat{F}\right]\Psi &= \left[\hat{H},\hat{p}_k\right]\Psi\\
&= \frac{1}{2m}\left[p^2,p_k\right]\Psi + \left[V(x),p_k\right]\Psi\\
&= 0 + \left[V(x),p_k\right]\Psi\\
&= \left(V(x)p_k\Psi - p_kV(x)\right)\Psi\\
&= V(x)\frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial\Psi}{\partial x_k} - \frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial}{\partial x_k}\left(V(x)\Psi\right)\\
&= -\frac{\hbar}{\imath}\Psi\frac{\partial V(x)}{\partial x_k}\ ,
\end{aligned}$$

so dass Gleichung (2.59) in diesem Fall ergibt

$$\frac{d}{dt}\langle p_k\rangle = -\left\langle \frac{\partial V(x)}{\partial x_k}\right\rangle = \langle K_k\rangle$$

mit der Kraftkomponente $K_k = -\partial V(x)/\partial x_k$. Verallgemeinert auf den Impulsvektor $\vec{p}$ gilt dann

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{p}\rangle = \left\langle \vec{K}\left(\vec{x}\right)\right\rangle\ . \qquad (2.61)$$

Als zweites wählen wir $F = x_k$. Mit dem Hamilton-Operator (2.60) folgt in diesem Fall

$$\begin{aligned}\left[\hat{H}, \hat{F}\right] &= \left[\hat{H}, \hat{x_k}\right] \\ &= \frac{1}{2m}\left[p^2, x_k\right] \\ &= \frac{1}{2m}\left[p_k^2, x_k\right] \\ &= \frac{1}{2m}\left(\left[p_k, x_k\right] p_k + p_k\left[p_k, x_k\right]\right) \\ &= \frac{\hbar}{\imath m}\hat{p}_k\end{aligned}$$

unter Ausnutzung von Vertauschungsregel (2.43). Mit Gleichung (2.59) finden wir

$$\frac{d}{dt}\langle x_k\rangle = \left\langle \frac{p_k}{m}\right\rangle$$

oder verallgemeinert auf den Ortsvektor $\vec{x}$

$$m\frac{d}{dt}\langle \vec{x}\rangle = \langle \vec{p}\rangle \ . \tag{2.62}$$

Damit haben wir das *Ehrenfestsche Theorem* bewiesen: die Erwartungswerte quantenmechanischer Größen bewegen sich nach den klassischen Newtonschen Bewegungsgleichungen. Zusammengefasst besagen Gleichungen (2.61) und (2.62)

$$m\frac{d^2}{dt^2}\langle \vec{x}\rangle = \left\langle \vec{K}\left(\vec{x}\right)\right\rangle = -\left\langle \text{grad}V\right\rangle \ . \tag{2.63}$$

Gleichung (2.63) ist aber nicht identisch mit den klassischen Newton-Gleichungen, da im allgemeinen

$$\left\langle \vec{K}\left(\vec{x}\right)\right\rangle \neq \vec{K}\left(\langle \vec{x}\rangle\right) \ . \tag{2.64}$$

Eine Ausnahme ist der Spezialfall, dass $V(x)$ ein Polynom 2. Grades in x ist.

2.6 Heisenbergsche Unschärferelation

Im Kapitel 2.3 wurden die Wellenfunktionen in der Ortsdarstellung $\Psi(\vec{x}, t)$ und in der Impulsdarstellung $\psi(\vec{p}, t)$ betrachtet. Beide Darstellungen sind durch Fouriertransformation verknüpft:

$$\begin{aligned}\Psi\left(\vec{x}, t\right) &= \frac{1}{\left(2\pi\hbar\right)^{3/2}}\int d^3x\ \psi\left(\vec{p}, t\right) e^{\imath\vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar}\ , \\ \psi\left(\vec{p}, t\right) &= \frac{1}{\left(2\pi\hbar\right)^{3/2}}\int d^3x\ \Psi\left(\vec{x}, t\right) e^{-\imath\vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar}\ .\end{aligned}$$

$|\Psi(\vec{x},t)|^2$ bestimmt die Wahrscheinlichkeit des Auftretens der Ortsmesswerte $\vec{x}$; $|\psi(\vec{p},t)|^2$ bestimmt die Wahrscheinlichkeit des Auftretens der Impulsmesswerte $\vec{p}$. Zwischen den Verteilungen $|\Psi(\vec{x},t)|^2$ und $|\psi(\vec{p},t)|^2$ besteht eine Korrelation, die quantitativ durch die Unschärferelation ausgedrückt wird.
$< \vec{x} >$ und $< \vec{p} >$ seien die mittleren Messwerte im ein-dimensionalen Zustand Ψ (z.B. $x = x_x$ und $p = p_x$). Wir definieren die *Abweichung*

$$\delta x \equiv x - \langle x \rangle \ , \tag{2.65}$$

die positiv oder negativ sein kann, und die *Unschärfe* der Ortsvariablen (Achtung: Δ hier nicht Laplace-Operator!)

$$\Delta x \equiv \sqrt{\left\langle (\delta x)^2 \right\rangle} \ , \tag{2.66}$$

so dass

$$(\Delta x)^2 = \left\langle \left(x^2 - 2x \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \right) \right\rangle = \left\langle x^2 \right\rangle - \langle x \rangle^2$$

also

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \ . \tag{2.67}$$

Ebenso erhalten wir für die Unschärfe des Impulses mit der Abweichung $\delta p \equiv p - < p >$:

$$\Delta p \equiv \sqrt{\left\langle (\delta p)^2 \right\rangle} = \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2} \tag{2.68}$$

Im folgenden verwenden wir die Notation

$$\tilde{x} \equiv x - \langle x \rangle \quad \rightarrow \quad \Delta x = \sqrt{\tilde{x}}$$

und

$$\tilde{p} \equiv p - \langle p \rangle \quad \rightarrow \quad \Delta p = \sqrt{\tilde{p}} \ .$$

Dann gilt für den Kommutator

$$\begin{aligned} [\tilde{p}, \tilde{x}] &= \tilde{p}\tilde{x} - \tilde{x}\tilde{p} \\ &= (p - \langle p \rangle)(x - \langle x \rangle) - (x - \langle x \rangle)(p - \langle p \rangle) \\ &= px - p\langle x \rangle - \langle p \rangle x + \langle p \rangle \langle x \rangle - (xp - x\langle p \rangle - \langle x \rangle p + \langle x \rangle \langle p \rangle) \\ &= px - xp = -\imath\hbar \ . \end{aligned} \tag{2.69}$$

Wir betrachten den positiv-definiten Ausdruck

$$0 \leq I(\lambda) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx \ |\tilde{x}\Psi + \imath\lambda\tilde{p}\Psi|^2 \ , \tag{2.70}$$

wobei λ ein reeller Parameter ist. Es ist

$$\begin{aligned} I(\lambda) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \ (\tilde{x}\Psi + \imath\lambda\tilde{p}\Psi)^* (\tilde{x}\Psi + \imath\lambda\tilde{p}\Psi) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \ (\tilde{x}^*\Psi^* - \imath\lambda(\tilde{p}\Psi)^*)(\tilde{x}\Psi + \imath\lambda\tilde{p}\Psi) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \ \left(\tilde{x}^2 |\Psi|^2 + \tilde{x}^*\Psi^*\imath\lambda\tilde{p}\Psi - \imath\lambda(\tilde{p}\Psi)^*\tilde{x}\Psi + \lambda^2(\tilde{p}\Psi)^*(\tilde{p}\Psi) \right) \\ &= (\Delta x)^2 + \lambda^2(\Delta p)^2 + \imath\lambda \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \Psi^* (\tilde{x}\tilde{p} - \tilde{p}\tilde{x}) \Psi \ . \end{aligned}$$

Verwendung von Gleichung (2.69) im letzten Term ergibt

$$I(\lambda) = (\Delta p)^2 \lambda^2 - \hbar\lambda + (\Delta x)^2 \geq 0, \quad \forall\lambda \tag{2.71}$$

Weil diese Polynom zweiten Grades in λ nach Konstruktion (2.70) positiv definit ist, müssen die Nullstellen der quadratischen Gleichung $I(\lambda) = 0$ komplex sein. Für die Nullstellen gilt

$$\lambda^2 - \frac{\hbar}{(\Delta p)^2}\lambda + \frac{(\Delta x)^2}{(\Delta p)^2} = 0$$

mit den Lösungen

$$\lambda_{1,2} = \frac{\hbar}{2(\Delta p)^2} \pm \sqrt{\frac{\hbar^2}{4(\Delta p)^4} - \frac{(\Delta x)^2}{(\Delta p)^2}}\ .$$

Wir erhalten komplexe Nullstellen $\lambda_{1,2}$ falls

$$\frac{\hbar^2}{4(\Delta p)^4} - \frac{(\Delta x)^2}{(\Delta p)^2} \leq 0\ ,$$

oder

$$\hbar^2 - 4(\Delta x)^2(\Delta p)^2 \leq 0\ ,$$

was auf die *Heisenbergsche Unschärferelation*

$$(\Delta p_x)(\Delta x) \geq \frac{\hbar}{2} \tag{2.72}$$

führt. Ebenso erhält man

$$\begin{aligned}(\Delta p_y)(\Delta y) &\geq \frac{\hbar}{2}\ ,\\ (\Delta p_z)(\Delta z) &\geq \frac{\hbar}{2}\ .\end{aligned} \tag{2.73}$$

Je genauer im Zusstand Ψ der Ort x lokalisiert ist, desto ungenauer ist der Wert des Impulses p und umgekehrt! Diese Erkenntnis hat enorme philosophische Konsequenzen.
In Bezug auf makroskopische Objekte ergeben sich keine praktische Einschränkungen, Weil der Wert von $\hbar$ klein ist. Wir wollen die Bedeutung der Unschärferelation an mehreren Beispielen erläutern.

2.6.1 Beispiel 1: Wellenpaket

Gemäß Gleichung (1.43) gilt für das Wellenpaket

$$\Psi(x,t) = 2c(k_0)\frac{\sin[\Delta k(x - v_g t)]}{x - v_g t} e^{\imath[k_0 x - \omega_0 t]}$$

zur Zeit $t = 0$ die in Abb. 2.2 gezeigte Wahrscheinlichsdichte

$$|\Psi(x,0)|^2 = \Psi(x,0)\,\Psi^*(x,0) = 4c^2(k_0)\frac{\sin^2(\Delta k x)}{x^2}\ . \tag{2.74}$$

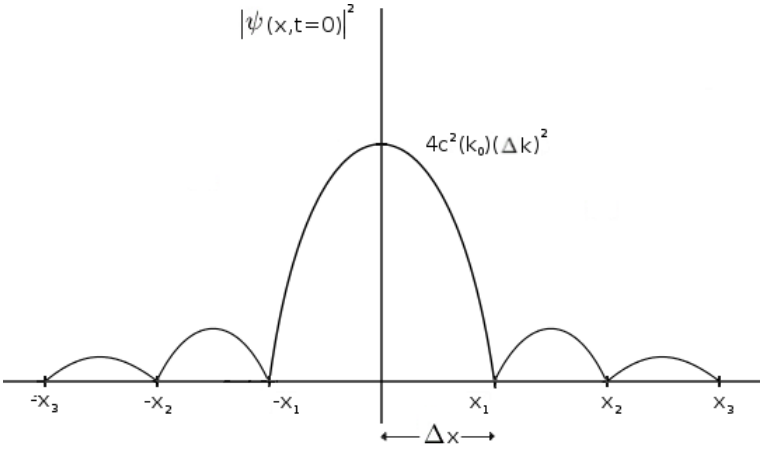

Abbildung 2.2: Wahrscheinlichkeitsdichte des Wellenpakets zur Zeit $t = 0$

Die Ausdehnung des Wellenpakets ist durch den Abstand der ersten beiden Minima $\Delta x \simeq x_1 - x_1^{'} = 2x_1$ gegeben. Das erste Mimumum der Funktion (2.74) ist durch

$$\frac{\sin^2(\Delta k x)}{x^2} = 0$$

bestimmt und tritt auf wenn $\Delta k x_1 = \pi$, so dass

$$(\Delta k)(\Delta x) = 2\pi \ .$$

Nach Multiplikation mit $\hbar$ folgt mit $\Delta p = \hbar \Delta k$

$$(\Delta x)(\Delta p) = 2\pi\hbar = h \ . \tag{2.75}$$

Im Bereich der Mikrophysik können Ort und Impuls nicht gleichzeitig beliebig genau bestimmt werden.

2.6.2 Beispiel 2: Beugung am Spalt

Es falle eine ebene Elektronenwelle senkrecht auf einen Spalt der Breite a ein (siehe Abb. 2.3).
Bevor die Welle den Spalt und anschließend den Schirm erreicht, hat sie einen scharfen Impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ in x-Richtung, d. h. $\Delta p_y = 0$, und eine unendliche Ausdehnung in y-Richtung $\Delta y = \infty$. Dies ist im Einklang mit $\Delta p_y \Delta y \geq \hbar/2$.
Kurz nach dem Durchtritt durch den Spalt ist die Ausdehnung der Welle in y-Richtung durch die Spaltbreite festgelegt, d. h. $\Delta y = a$. Aufgrund der Beugung am Spalt ist die Größe des Impulses p_y in y-Richtung nach Durchtritt nicht mehr völlig unbestimmt. Die Breite der Impulsverteilung wird größenordnungsmäßig durch das erste Mimimum des Beugungsbilds

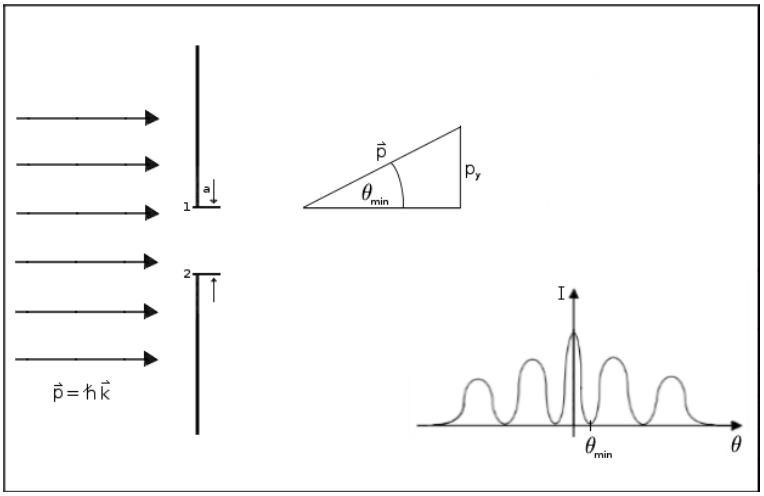

Abbildung 2.3: Unschärferelation beim Beugungsexperiment

gegeben, $\Delta p_y \simeq |\vec{p}| \sin \Theta_{\min}$. Für die Beugung am Spalt gilt mit der Wellenlänge λ die Gleichung

$$\begin{aligned} a \sin \Theta_{\min} &\simeq \lambda \,, \\ \text{so dass} \qquad \sin \Theta_{\min} &\simeq \frac{\lambda}{a} = \frac{1}{\left|\vec{k}\right| a} = \frac{1}{\left|\vec{k}\right| \Delta y} = \frac{\hbar}{|\vec{p}|\, \Delta y} \,, \\ \text{oder} \qquad \Delta y \, |\vec{p}| \sin \Theta_{\min} &\simeq \Delta y \Delta p_y \simeq \hbar \,, \end{aligned} \tag{2.76}$$

wiederum im Einklang mit der Unschärferelation.

2.6.3 Konsequenz der Unschärferelation für Atome

Ein Elektron, das sich im anziehenden Coulombfeld $-e^2/r$ des Protons bewegt, fällt nach der klassischen Physik (unter Abstrahlung elektromagnetischer Energie) ins Zentrum. Quantenmechanisch hat es, wenn es sich im Ortsbereich r bewegt, nach der Unschärferelation mindestens Impulse von der Größe $p \simeq \Delta p \simeq \hbar/r$. Die kinetische Energie des Elektrons beträgt dann

$$\frac{p^2}{2m_e} \simeq \frac{\hbar^2}{2m_e r^2}$$

so dass die Gesamtenergie des Elektrons am Ort r durch

$$E\,(r) \simeq \frac{\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{r} \tag{2.77}$$

gegeben ist. Wir berechnen die Minimalenergie aus

$$\frac{dE}{dr}_{r_0} = -\frac{\hbar^2}{m_e r_0^3} + \frac{e^2}{r_0^2} = 0$$

und erhalten für den sog. *Bohr-Radius*

$$r_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{\hbar}{\alpha_f m_e c} = 5.3 \cdot 10^{-11}\text{cm} , \tag{2.78}$$

wobei

$$\alpha_f = \frac{e^2}{(\hbar c)} = \frac{1}{137.04} \tag{2.79}$$

die *Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante* bezeichnet. Wir finden

$$\begin{aligned} E_{\min} &= E(r_0) \\ &= \frac{1}{r_0}\left[\frac{\hbar^2 m_e e^2}{2m_e\hbar^2}e^2\right] = -\frac{e^2}{2r_0} = -\frac{e^2 m_e c\alpha_f}{2\hbar} \\ &= -\frac{1}{2}\alpha_f^2 m_e c^2 = -13.6\text{eV} . \end{aligned} \tag{2.80}$$

Da eine tiefere Energie nicht möglich ist, kann das Elektron im Grundzustand keine Energie abstrahlen und ins Zentrum fallen! Die Unschärferelation liefert also eine einfache, qualitative Abschätzung für die Größe (Bohr-Radius) und die Energie des Wasserstoffatoms.

2.7 Wellenmechanik als formale klassische Feldtheorie (weiterer Ausbau der allgemeinen Theorie)

2.7.1 Lagrange- und Hamilton-Formalismus für Felder

Aus der Mechanik-Vorlesung wissen wir, dass sich die Lagrange-Gleichungen und die kanonischen Bewegungsgleichungen aus dem Hamilton-Prinzip der kleinsten Wirkung,

$$S = \delta \int_{t_1}^{t_2} L(q_1, \ldots, q_n, \dot{q}_1, \ldots, q_n, t)\, dt = 0 , \tag{2.81}$$

ergeben.
In diesem Abschnitt wollen wir zeigen, wie sich die Schrödinger-Gleichung aus einem entsprechend verallgemeinerten Lagrange- und Hamilton-Formalismus für Felder ableiten lässt.

2.7.2 Lagrange-Dichte und Hamilton-Dichte

Im Rahmen einer Feldtheorie führen wir die *Lagrange-Dichte* $\mathcal{L}$ durch das Volumenintegral

$$L = \iiint \mathcal{L} dx dy dz \tag{2.82}$$

ein, wobei das Integrationsvolumen beliebig ist. Die Lagrange-Dichte $\mathcal{L}$ ist dabei eine Funktion von einer oder mehreren Funktionen $u_r(x, y, z, t)$ und deren ersten partiellen Ableitungen $\partial u_r/\partial x$, $\partial u_r/\partial y$, $\partial u_r/\partial z$ und $\partial u_r/\partial t$.
Das Hamilton-Prinzip (2.7.1) lautet dann

$$\delta \iiint\!\!\int \mathcal{L} dx dy dz dt = 0 , \tag{2.83}$$

wobei die willkürlichen Variationen δu_r an den Randflächen des beliebigen durch x, y, z und t beschriebenen vierdimensionalen Raum-Zeit-Volumens verschwinden sollen.
In Analogie zur klassischen Mechanik definieren wir die *Hamilton-Dichte* durch

$$\mathcal{H} \equiv \sum_r \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{u}_r} \dot{u}_r - \mathcal{L} \tag{2.84}$$

und die Hamilton-Funktion ergibt sich durch Integration dieser Dichte über das drei-dimensionale Raumelement

$$H = \iiint \mathcal{H} dx dy dz \; . \tag{2.85}$$

Wir führen jetzt die Variation gemäß Gleichung (2.83) aus, d.h.

$$\iiiint \delta \mathcal{L} dx dy dz dt = 0 \; . \tag{2.86}$$

Mit der δ-Notation (siehe Mechanik-Vorlesung Kap. (3.11.1) gilt

$$\delta \mathcal{L} = \sum_r \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u_r} \delta u_r + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \frac{\partial u_r}{\partial x}} \delta \frac{\partial u_r}{\partial x} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \frac{\partial u_r}{\partial y}} \delta \frac{\partial u_r}{\partial y} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \frac{\partial u_r}{\partial z}} \delta \frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \frac{\partial u_r}{\partial t}} \delta \frac{\partial u_r}{\partial t} \right) \tag{2.87}$$

Weil die beliebigen Variationen unabhängig vom Ableitungsprozess sind, gilt

$$\begin{aligned} \delta \frac{\partial u_r}{\partial x} &= \frac{\partial (\delta u_r)}{\partial x} \; , \qquad \delta \frac{\partial u_r}{\partial y} = \frac{\partial (\delta u_r)}{\partial y} \; , \\ \delta \frac{\partial u_r}{\partial z} &= \frac{\partial (\delta u_r)}{\partial z} \; , \qquad \delta \frac{\partial u_r}{\partial t} = \frac{\partial (\delta u_r)}{\partial t} \; , \end{aligned}$$

so dass z.B. nach partieller Integration

$$\begin{aligned} &\iiiint \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \frac{\partial u_r}{\partial x}} \delta \frac{\partial u_r}{\partial x} dx dy dz dt \\ &\quad = \iiiint \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \frac{\partial u_r}{\partial x}} \frac{\partial (\delta u_r)}{\partial x} dx dy dz dt \\ &\quad = \int dy \int dz \int dt \int dx \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \frac{\partial u_r}{\partial x}} \frac{\partial (\delta u_r)}{\partial x} \\ &\quad = \int dy \int dz \int dt \left(\left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \frac{\partial u_r}{\partial x}} \delta u_r \right]_{\text{Rand von x}} - \int dx \delta u_r \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \frac{\partial u_r}{\partial x}} \right] \right) \\ &\quad = - \iiiint \delta u_r \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \frac{\partial u_r}{\partial x}} \right] dx dy dz dt \; , \end{aligned} \tag{2.88}$$

weil der Randterm verschwindet aufgrund der Annahme $\delta u_r|_{\text{Rand von x}} = 0$. Verfährt man ebenso mit den anderen Termen von Gleichung (2.87), erhält man für Gleichung (2.86)

$$\iiiint \sum_r \delta u_r \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u_r} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \frac{\partial u_r}{\partial x}} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \frac{\partial u_r}{\partial y}} - \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \frac{\partial u_r}{\partial z}} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \frac{\partial u_r}{\partial t}} \right) = 0 \; .$$

Weil die Variationen δu_r beliebig sind, gilt für jede Feldfunktion u_r

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u_r} - \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \frac{\partial u_r}{\partial x}} - \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \frac{\partial u_r}{\partial y}} - \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \frac{\partial u_r}{\partial z}} - \frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \frac{\partial u_r}{\partial t}} = 0 \tag{2.89}$$

zu jedem Zeitpunkt und an jedem Punkt des betrachteten Raum-Zeit-Gebiets. Die Gleichungen (2.89) werden als *Euler-Lagrange Gleichungen* bezeichnet.

2.7.3 Lagrange-Formalismus

Wir suchen eine Lagrange-Dichte mit den zwei Feldfunktion $u_1 = \Psi$ und $u_2 = \Psi^*$,

$$\mathcal{L}\left(\Psi, \Psi^*, \partial_t\Psi, \partial_t\Psi^*, \partial_x\Psi, \partial_x\Psi^*\right) \ ,$$

die die Schrödinger-Gleichung und ihre konjugiert komplexe als Feldgleichungen ergibt. Gemäß Gleichung (2.89) gilt dann

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Psi} - \frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\Psi}} - \sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial\left(\partial_i\Psi\right)} = 0 \tag{2.90}$$

und

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Psi^*} - \frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\Psi}^*} - \sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial\left(\partial_i\Psi^*\right)} = 0 \tag{2.91}$$

mit der Abkürzung

$$\partial_i\Psi = \frac{\partial\Psi}{\partial x_i} \ , \qquad i = 1,2,3$$

Als Ansatz für die Lagrange-Dichte erraten wir

$$\mathcal{L} = \imath\hbar\Psi^*\dot{\Psi} - \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{k=1}^{3}\left(\partial_k\Psi^*\right)\left(\partial_k\Psi\right) - V\Psi^*\Psi \ . \tag{2.92}$$

Es gilt dann

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Psi} = -V\Psi^* \ , \qquad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\Psi}} = \imath\hbar\Psi^* \ , \qquad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial\left(\partial_i\Psi\right)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\partial_i\Psi^*\right) \tag{2.93}$$

und

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Psi^*} = \imath\hbar\dot{\Psi} - V\Psi \ , \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\Psi}^*} = 0 \ , \qquad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial\left(\partial_i\Psi^*\right)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\partial_i\Psi\right) \ . \tag{2.94}$$

Mit den Ergebnissen (2.94) folgt für die zweite Lagrange-Gleichung (2.91) dann

$$\imath\hbar\dot{\Psi} - V\Psi - \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{3}\left(\partial_i^2\Psi\right) = 0 \ ,$$

also die Schrödinger-Gleichung

$$\imath\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\right)\Psi \ . \tag{2.95}$$

Mit den Ergebnissen (2.93) folgt für die erste Lagrange-Gleichung (2.90) dann ebenso

$$-V\Psi^* - \imath\hbar\dot{\Psi}^* + \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{3}\left(\partial_i^2\Psi^*\right) = 0\,,$$

also die konjugiert komplexe Schrödinger-Gleichung

$$-\imath\hbar\frac{\partial\Psi^*}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\right)\Psi^*\,. \tag{2.96}$$

2.7.4 Hamilton-Dichte

Für die Hamilton-Dichte (2.84) erhalten wir mit den kanonischen Impulsen

$$\pi^{(1)} = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{\Psi}} = \imath\hbar\Psi^*\,, \qquad \pi^{(2)} = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{\Psi}^*} = 0$$

aus der Lagrange-Dichte (2.92)

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= \pi^{(1)}\dot{\Psi} - \imath\hbar\Psi^*\dot{\Psi} + V\Psi^*\Psi + \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{k=1}^{3}\left(\partial_k\Psi^*\right)\left(\partial_k\Psi\right)\\
&= V\Psi^*\Psi + \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{k=1}^{3}\left(\partial_k\Psi^*\right)\left(\partial_k\Psi\right)\\
&= -\frac{\imath}{\hbar}V\pi^{(1)}\psi - \frac{\imath\hbar}{2m}\sum_{k=1}^{3}\left(\partial_k\pi^{(1)}\right)\left(\partial_k\Psi\right)\,.
\end{aligned} \tag{2.97}$$

2.8 Zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

Für zeitunabhängige Potentiale $V(\vec{x})$ ist der Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\left(\vec{x}\right)$$

ebenfalls zeitunabhängig. Wir betrachten den eindimensionalen Fall

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x) \tag{2.98}$$

2.8.1 Separationsansatz

Die dazugehörige eindimensionale Schrödinger-Gleichung

$$\imath\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi(x,t) \tag{2.99}$$

ergibt mit dem Separationsansatz $\Psi(x,t) = \Phi(x)f(t)$

$$\begin{aligned} \imath\hbar\frac{df}{dt}\Phi(x) &= f(t)\hat{H}\Phi(x)\ , \\ \text{oder} \qquad \imath\hbar\frac{1}{f}\frac{df}{dt} &= \frac{1}{\Phi}\hat{H}\Phi(x) = E\ , \end{aligned} \tag{2.100}$$

wobei E die Separationskonstante. Da die linke Seite von Gleichung (2.100) nur eine Funktion von t ist, der mittlere Teil nur eine Funktion von x ist, kann für alle Werte von t und x diese Gleichung nur gelten, wenn beide Teile gleich derselben Konstanten E sind.
Wir erhalten dann die zwei Gleichungen

$$\imath\hbar\frac{1}{f}\frac{df}{dt} = E \tag{2.101}$$

und

$$\frac{1}{\Phi}\hat{H}\Phi(x) = E\ . \tag{2.102}$$

Gleichung (2.101) hat die Lösung

$$\ln f = c_0 - \frac{\imath}{\hbar}Et$$

Wir setzen die Konstante $c_0 = 0$ (andere Werte können im Anteil $\Phi(x)$ hineinsetzen), so dass

$$f(t) = e^{-\frac{\imath}{\hbar}Et} \tag{2.103}$$

Die Funktion $\Phi(x)$ erfüllt gemäß (2.102) die *zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung*

$$\hat{H}\Phi(x) = E\Phi(x) \tag{2.104}$$

Diese kann erst gelöst werden, wenn das Potential $V(x)$ spezifiziert wird. Sie ergibt dann *Eigenlösungen* $\Phi = \Phi_E$ zu allen erlaubten *Eigenwerten* E.
Die allgemeine Lösung der Schrödinger-Gleichung (2.99) ist das Integral

$$\Psi(x,t) = \int dE\ A(E)F(t,E)\Phi(x,E) \tag{2.105}$$

über das Produkt der Funktionen f und Φ multipliziert mit einer beliebigen Funktion $A(E)$ der Separationskonstanten, weil damit

$$\begin{aligned} \imath\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} - \hat{H}\Psi(x,t) &= \int dE\ A(E)\left[\Phi\imath\hbar\frac{df}{dt} - f\hat{H}\Phi\right] \\ &= \int dE\ A(E)\left[E\Phi f - Ef\Phi\right] = 0\ . \end{aligned} \tag{2.106}$$

2.8.2 Vorteile von separablen Lösungen

Es gibt drei wesentliche Vorteile von separablen Lösungen.
(1) Es existieren *stationäre, zeitunabhängige Zustände*: obwohl die Wellenfunktion selbst von t abhängt,

$$\Psi(x,t) = \Phi(x)e^{-\frac{\imath}{\hbar}Et} ,$$

ist die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$|\Psi(x,t)|^2 = \Psi^*\Psi = \Phi^*(x)e^{\frac{\imath}{\hbar}Et}\Phi(x)e^{-\frac{\imath}{\hbar}Et} = |\Phi(x)|^2$$

zeitunabhängig, weil E für normierbare Funktionen reell sein muss.
Das gleiche gilt für die Erwartungswerte jeder dynamischen Variablen

$$\begin{aligned}\langle Q(x,p)\rangle &= \int d^3x\ \Psi^*(x,t)Q\left(x\ , \frac{\hbar}{\imath}\frac{d}{dx}\right)\Psi(x,t) \\ &= \int d^3x\ \Phi^*(x)Q\left(x\ , \frac{\hbar}{\imath}\frac{d}{dx}\right)\Phi(x) ,\end{aligned}$$

die ebenfalls zeitlich konstant sind.
(2) Diese Zustände haben eine *definierte Gesamtenergie* (Bedeutung der Separationskonstanten): sei $\hat{H}$ der Hamilton-Operator zur klassischen Hamiltonfunktion $H = T + V$ im zeitunabhängigen Fall. Dann ist

$$\begin{aligned}\int dx\ \Psi^*(x,t)\hat{H}\Psi(x,t) &= \int dx\ \Psi^*(x,t)\left(\hat{T}+\hat{V}\right)\Psi(x,t) \\ &= \langle T\rangle + \langle V\rangle ,\end{aligned}$$

aber auch mit Gleichung (2.104)

$$\begin{aligned}\int dx\ \Psi^*(x,t)\hat{H}\Psi(x,t) &= \int dx\ \Phi^*(x)f^*(t)\hat{H}\Phi(x)f(t) \\ &= \int dx\ \Phi^*(x)\hat{H}\Phi(x) \\ &= E\int dx\ \Phi^*(x)\Phi(x) \\ &= E\int dx\ \Psi^*(x,t)\Psi(x,t) = E ,\end{aligned}$$

so dass

$$\langle T\rangle + \langle V\rangle = E . \tag{2.107}$$

Die Separationskonstante E ist der Erwartungswert der Gesamtenergie.
Weiterhin ist

$$\hat{H}^2\Phi = \hat{H}\left(\hat{H}\Phi\right) = \hat{H}\left(E\Phi\right) = E\left(\hat{H}\Phi\right) = E^2\Phi$$

und

$$\left\langle H^2\right\rangle = \int dx\ \Phi^*(x)\hat{H}^2\Phi(x) = E^2\int dx\ |\Phi|^2 = E^2 ,$$

so dass die Unschärfe

$$\sigma_H^2 = \left\langle H^2 \right\rangle - (\langle H \rangle)^2 = E^2 - E^2 = 0 \, .$$

Eine separable Lösung hat die Eigenschaft, dass jede Messung der Gesamtenergie den Wert E ergibt.
(3) *Linearkombination von separablen Lösungen*: Wie mit Gleichung (2.105) ausgedrückt, ist die allgemeine Lösung eine Superposition von separablen Lösungen der Form

$$\Psi(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \Phi_n(x,E) e^{-\imath E_n t/\hbar} \, , \tag{2.108}$$

wobei wir das Integral in Gleichung (2.105) hier als unendliche Reihe schreiben.
Es wird sich zeigen, dass alle Lösungen für zeitunabhängige Hamilton-Operator so dargestellt werden können: die Eigenlösungen hermitescher Operatoren bilden ein vollständiges Orthonormalsystem im Raum der quadratintegrablen Funktionen.

2.9 Erweiterung auf Mehrteilchensysteme

$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_N, t)|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit, die Teilchen $1, 2, \ldots, N$ an den Orten $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots\ldots, \vec{x}_N$ anzutreffen. Aus dieser Wahrscheinlichkeit erhält man z. B. für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Teilchen 1 unabhängig von der Position der anderen Teilchen

$$P\left(\vec{x}_1, t\right) = \int d^3x_2 \ldots d^3x_N \; \left|\Psi\left(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_N, t\right)\right|^2 \tag{2.109}$$

Für die entsprechende Wellenfunktion im Impulsraum gilt

$$\begin{aligned} \psi\left(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \ldots, \vec{p}_N, t\right) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N/2}} \int d^3x_1 \ldots d^3x_N \; \Psi\left(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_N, t\right) \\ &\quad \times \exp\left[-\imath \sum_{j=1}^{N} \vec{p}_j \cdot \vec{x}_j / \hbar\right] \end{aligned} \tag{2.110}$$

und als $3N$-dimensionale Fourier-Umkehrtransformation gilt für die Wellenfunktion im Ortsraum

$$\begin{aligned} \Psi\left(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_N, t\right) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N/2}} \int d^3p_1 \ldots d^3p_N \; \psi\left(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \ldots, \vec{p}_N, t\right) \\ &\quad \times \exp\left[+\imath \sum_{j=1}^{N} \vec{p}_j \cdot \vec{x}_j / \hbar\right] \, . \end{aligned} \tag{2.111}$$

Die zeitliche Konstanz der Norm

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d^3x_1 \ldots d^3x_N \; \left|\Psi\left(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_N, t\right)\right|^2 = 0 \tag{2.112}$$

folgt aus der Hermitizität des Mehrteilchen-Hamilton-Operators $\hat{H}$.
Die Erwartungswerte berechnen sich z. B. zu

$$\begin{aligned}\langle \vec{x}_1 \rangle &= \int d^3x_1 \; \vec{x}_1 P\left(\vec{x}_1, t\right) \\ &= \int d^3x_1 \ldots d^3x_N \; \vec{x}_1 \left|\Psi\left(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_N, t\right)\right|^2 \\ &= \int d^3x_1 \ldots d^3x_N \; \Psi^* \\ &\quad \times \left(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_N, t\right) \vec{x}_1 \Psi\left(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_N, t\right) \qquad (2.113)\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}\langle \vec{p}_2 \rangle &= \int d^3x_1 \ldots d^3x_N \; \Psi^* \\ &\quad \times \left(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_N, t\right) \frac{\hbar}{i} \nabla_{\vec{x}_2} \Psi\left(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_N, t\right) \; . \qquad (2.114)\end{aligned}$$

3 Eindimensionale Quantensysteme

3.1 Eindimensionale Schrödinger-Gleichung

Dieser einfachste Fall ist sehr wichtig, da Systeme mit mehreren Freiheitsgraden im allgemeinen durch Separationsansatzlösungen auf Systeme mit einem Freiheitsgrad zurückgeführt werden können. Eindimensionale Systeme sind mathematisch leichter zu durchschauen als mehrdimensionale; sie illustrieren gut quantenmechanische Phänomene und mathematische Formulierung.
Mit einer Raumdimension lautet die zeitunabhängige Schrödingergleichung (siehe Kap. 2.8) in der Ortsdarstellung

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(x)\right]\psi(x) = 0 \;, \tag{3.1}$$

mit der Annahme, dass Wechselwirkungen durch das ortsabhängige Potential $V(x)$ beschrieben werden.
Gleichung (3.1) ist eine gewöhnliche 2. Ordnung Differentialgleichung, linear und homogen. Zu jedem Wert von E gibt es zwei linear unabhängige Fundamentallösungen. Ohne Randbedingungen sind diese Lösungen noch nicht eindeutig festgelegt.
Aber: die Deutung des Quadrats der Wellenfunktion als Wahrscheinlichkeitsdichte für Ortsmessungen verlangt drei einschränkende Forderungen an physikalisch sinnvolle Wellenfunktionen (Randbedingungen):

(R1) Für alle Werte von x sollen die Lösungen endlich, stetig und eindeutig ist, damit die Stetigkeit der Wahrscheinlichskeitsdichte gewährleistet ist.

(R2) Die Lösungen sollen differenzierbar sein für alle Werte von x außer an den Sprungstellen des Potentials $V(x)$. Für endliche Sprünge soll dort die Ableitung der Wellenfunktion stetig sein. Diese Forderung garantiert die Stetigkeit der Wahrscheinlichkeitsstromdichte (2.22).

(R3) Die Lösungen sollen normierbar, also quadratintegrabel sein.

Diese drei Forderungen sind im allgemeinen nicht für beliebige Werte von E erfüllbar und führen auf ein Spektrum von zulässigen Energieeigenwerten. Diese "Quantelung" der Energieeigenwerte E ist eine Konsequenz der obigen drei Randbedingungen.
Begründung der Randbedingungen R1 und R2:
Wir betrachten das in Abb. 3.1 gezeigte Potential $V(x)$, das stetig in den Bereichen I und II ist, bei $x = a$ aber einen endlichen Sprung hat.
Angenommen, die Wellenfunktion $\psi(x)$ wäre unstetig an Potentialsprungstelle a, d.h.

$$\psi(x) \propto \Theta(x - a) \;,$$

wobei $\Theta(z) = 1$ für $z > 0$, $\Theta(z) = 0$ für $z < 0$ die Heaviside-Springfunktion bezeichnet. Dann wäre die erste Ableitung nach x, $\psi^{'} \propto \delta(x-a)$ und die zweite Ableitung

$$\psi^{''} \propto \delta^{'}(x-a)\ . \tag{3.2}$$

Ebenso, wenn $\psi^{'} \propto \Theta(x-a)$ unstetig wäre bei $x = a$, dann wäre die zweite Ableitung

$$\psi^{''} \propto \delta(x-a)\ . \tag{3.3}$$

In beiden Fällen (3.2) und (3.3) hätte $\psi^{''}$ einen unendlich großen Sprung bei $x = a$! Das wäre aber ein Widerspruch zu Gleichung (3.1), wonach

$$\psi^{''}(a) = -\frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(a)\right]\psi(a) \tag{3.4}$$

höchstens eine endliche Sprungstelle hat. Q.E.D.

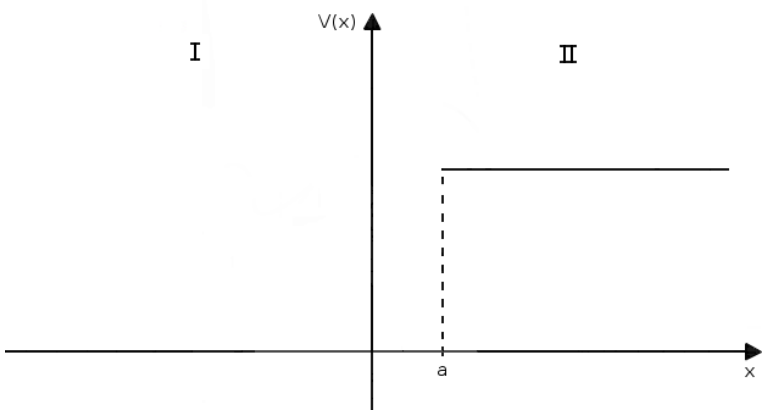

Abbildung 3.1: Eindimensionales Potential mit endlicher Sprungstelle

Mathematisch lauten die Randbedingungen R1 und R2 also in diesem Fall

$$\psi_I(a) = \Psi_{II}(a) \tag{3.5}$$

und

$$\psi_I^{'}(a) = \Psi_{II}^{'}(a)\ . \tag{3.6}$$

Statt Gleichung (3.6) ist es oft zweckmäßiger, die Stetigkeit der logarithmischen Ableitung

$$\begin{aligned}\frac{\psi_I^{'}(a)}{\psi_I(a)} &= \left[\frac{d}{dx}\ln\psi_I(x)\right]_{x=a} \\ &= \left[\frac{d}{dx}\ln\psi_{II}(x)\right]_{x=a} = \frac{\psi_{II}^{'}(a)}{\psi_{II}(a)}\end{aligned} \tag{3.7}$$

zu verwenden.

3.2 Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden

Als erstes Beispiel behandeln wir das in Abb. 3.2 gezeigte Potential

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für} \quad 0 \leq x \leq a \\ \infty & \text{sonst} \end{cases} \tag{3.8}$$

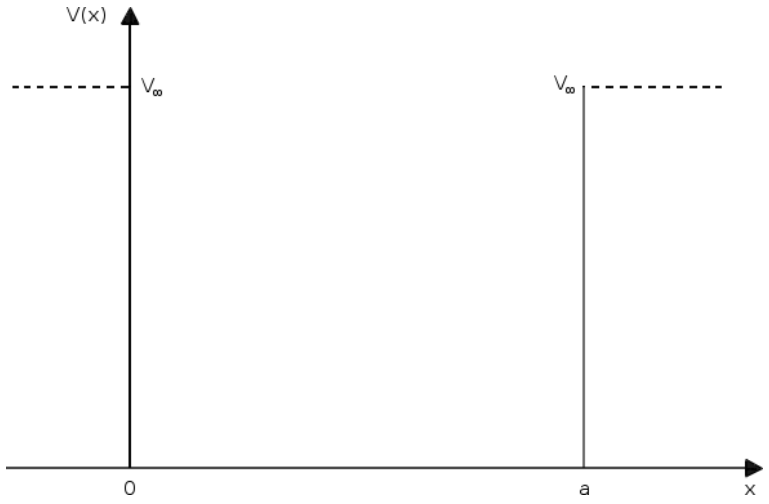

Abbildung 3.2: Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden

Dieses Potential begrenzt die Teilchenbewegung auf das Innere eines Kastens, weil an den Stellen $x = 0$ und $x = a$ eine unendlich große Kraft das Entweichen der Teilchen verhindert. Im Inneren des Potentialtopfs ($0 \leq x \leq a$) gilt mit $V = 0$ nach Gleichung (3.1)

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0 \tag{3.9}$$

mit

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} > 0 \tag{3.10}$$

Dabei haben wir implizit positive Werte von $E > 0$ angenommen, da negative Werte $E < 0$ keine normierbaren Lösungen ergeben (Übungsaufgabe).
Welche Lösung gilt im Aussenraum ($x < 0$ und $x > a$), wo $V = V_0 = \infty$? Ein physikalisches Potential ist nie wirklich unendlich groß: wir betrachten zunächst den Fall $V_0 \gg E$ und dann den Grenzfall $V_0 \to \infty$.
Für $x < 0$ und $x > a$ gilt

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \kappa^2\psi = 0 \tag{3.11}$$

mit

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \simeq \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar} > 0 \tag{3.12}$$

Die Lösung von Gleichung (3.11) ist

$$\psi(x) = A\exp(\kappa x) + B\exp(-\kappa x) \tag{3.13}$$

Die Forderung nach Normierbarkeit $\int_{-\infty}^{\infty} dx|\psi(x)|^2 = 1$ schließt exponentiell ansteigende Lösungen aus. Wir erhalten also

$$\psi(x) = \begin{cases} B\exp(-\kappa x) & \text{für} \quad x > a \\ B^{'}\exp(\kappa x) & \text{für} \quad x < 0 \end{cases} \tag{3.14}$$

mit den konstanten B und $B^{'}$.
Ein klassisches Teilchen mit $E < V_0$ könnte sich nur im Bereich $0 \leq x \leq a$ bewegen. Die Lösung (3.14) sagt, dass quantenmechanische Teilchen auf der Länge

$$\Delta x \simeq \frac{1}{\kappa} \simeq \frac{\hbar}{\sqrt{2mV_0}} \tag{3.15}$$

in den klassisch unzugänglichen Teil eindringen können. Eine Impulsmessung in diesem Bereich würde zu

$$\Delta p \simeq \frac{\hbar}{\Delta x} \simeq \sqrt{2mV_0} \tag{3.16}$$

führen, also gerade zu Impulsen mit $\frac{(\Delta p)^2}{2m} \simeq V_0$, die klassisch zur Überwindung der Barriere erforderlich wären.
Im Grenzfall $V_0 \to \infty$ geht die Eindringtiefe (3.15) $\Delta x \to 0$. Mit $\kappa \to \infty$ wird die Lösung (3.14) zu

$$\psi(x) = 0\,, \quad \text{für} \quad x < 0\,, \quad x > a\,. \tag{3.17}$$

Nebenbemerkung: Wir könnten zur Begründung der Lösung (3.17) auch mit dem Erwartungswert der potentiellen Energie

$$\langle V\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx\, V(x)|\psi(x)|^2$$

argumentieren. Damit $< V >$ und damit die Gesamtenergie der Lösung endlich ist, muss die Wellenfunktion in Bereichen mit $V_0 = \infty$ verschwinden.
Aufgrund der Stetigkeit der Wellenfunktion (3.5) lautet das zu lösende Problem mit Gleichung (3.9) und (3.17)

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0\,, \quad \text{DGL}\,, \quad 0 \leq x \leq a \tag{3.18}$$

$$\psi(0) = \psi(a) = 0\,, \quad \text{Randbedingungen}\,. \tag{3.19}$$

Die Lösung der Differentialgleichung (3.19) ist

$$\psi(x) = A_1\sin(kx) + A_2\cos(kx)\,.$$

Die erste Randbedingung $\psi(0) = A_2 = 0$ liefert $A_2 = 0$. Die zweite Randbedingung lautet dann

$$\psi(a) = A_1\sin(ka) = 0\,. \tag{3.20}$$

Die triviale Lösung $A_1 = 0$ wäre nicht normierbar, es bleibt also die Forderung

$$\begin{aligned} \sin(ka) &= 0 \,, \\ \text{d.h.} \qquad ka &= n\pi \,, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \end{aligned} \tag{3.21}$$

$n = 0$ würde $\psi(x) = 0$ ergeben; negative Werte von n ergeben nur einen Vorzeichenwechsel, weil $\sin(-\theta) = -\sin(\theta)$ ist, also keine neue linear unabhängige Lösung. Das negative Vorzeichen kann in der Konstanten A_1 berücksichtigt werden. Wir erhalten also die diskreten Werte $k = k_n$ mit

$$k_n = \frac{n\pi}{a} \,, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \,. \tag{3.22}$$

Die Randbedingung bei $x = a$ bestimmt also nicht die Konstante A_1, sondern die Konstante $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ und damit die möglichen Werte der Separationskonstanten

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \,. \tag{3.23}$$

Im Gegensatz zum klassischen Teilchen kann das quantenmechanische Teilchen nicht jede Energie haben, sondern nur die durch Gleichung (3.23) erlaubten.
Die zu den Werten (3.22) gehörenden Lösungen

$$\psi_n(x) = A_n \sin(k_n x)$$

werden normiert durch

$$\begin{aligned} 1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx\, |\psi_n(x)|^2 &= A_n^2 \int_0^a dx\, \sin^2(k_n x) \\ &= \frac{A_n^2}{k_n} \int_0^{ak_n} dt\, \sin^2 t = \frac{A_n^2}{k_n} \left[\frac{t}{2} - \frac{1}{2} \sin t \cos t \right]_0^{ak_n} \\ &= \frac{A_n^2}{2k_n} \left[ak_n - \sin(ak_n)\cos(ak_n) \right] \\ &= \frac{A_n^2}{2k_n} \left[ak_n - \sin(n\pi)\cos(n\pi) \right] = \frac{A_n^2 a}{2} \,, \\ \text{so dass} \qquad A_n &= \sqrt{\frac{2}{a}} \,. \end{aligned}$$

Damit erhalten wir

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \,, \quad \text{für} \quad 0 \le x \le a \,, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{3.24}$$

unendlich viele Lösungen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung in diesem Fall. Der *Grundzustand* mit $n = 1$ hat die niedrigste Energie

$$E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \,.$$

Die Zustände mit $n \ge 2$ werden als *angeregte Zustände* bezeichnet weil $E_n = n^2 E_1 > E_1$ ist.
In Abb. 3.3 skizzieren wir den Verlauf der ersten drei Wellenfunktionen. Die Lösungen sehen aus wie stehende Wellen auf einer Saite der Länge a.

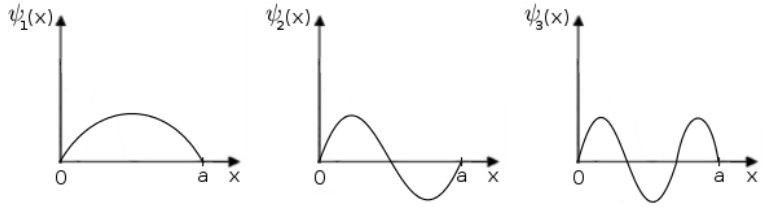

Abbildung 3.3: Verlauf der Wellenfunktionen $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$ und $\psi_3(x)$ als Funktion von x

3.2.1 Lösungseigenschaften

1. Die Lösungen sind abwechselnd symmetrisch oder antisymmetrisch zum Punkt $x = a/2$. ψ_1 und ψ_3 sind symmetrisch, ψ_2 ist antisymmetrisch (siehe Abb. 3.3).

2. Mit zunehmender Energie erhöht sich die Zahl der Nullstellen außer bei $x = 0$ und $x = a$. ψ_1 hat keine Nullstelle, ψ_2 hat eine, ψ_3 hat zwei Nullstellen usw.

3. Die Lösungen sind zueinander orthogonal, d.h.

$$\int_0^a dx\, \psi_m^*(x)\psi_n(x) = 0\,, \qquad \text{für} \qquad n \neq m\,. \tag{3.25}$$

Beweis: Wir berechnen das Integral (3.25) mit den Lösungen (3.24) zu

$$I = \int_0^a dx\, \psi_m^*(x)\psi_n(x) = \frac{2}{a}\int_0^a dx\, \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\,.$$

Wir verwenden

$$\cos X - \cos Y = -2\sin\left(\frac{X+Y}{2}\right)\sin\left(\frac{X-Y}{2}\right)$$

in unserem Fall mit

$$\frac{X+Y}{2} = \frac{n\pi x}{a}\,, \qquad \frac{X-Y}{2} = \frac{m\pi x}{a}\,,$$

so dass

$$X = (n+m)\frac{\pi x}{a}\,, \qquad Y = (n-m)\frac{\pi x}{a}\,.$$

Dann finden wir

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{a}\int_0^a dx\, [\cos Y - \cos X] \\ &= \frac{1}{a}\int_0^a dx\, \cos\left[\frac{(n-m)\pi x}{a}\right] - \frac{1}{a}\int_0^a dx\, \cos\left[\frac{(n+m)\pi x}{a}\right] \\ &= \frac{1}{(n-m)\pi}\sin\left[\frac{(n-m)\pi x}{a}\right]_0^a - \frac{1}{(n+m)\pi}\sin\left[\frac{(n+m)\pi x}{a}\right]_0^a \\ &= \frac{1}{\pi}\left[\frac{1}{n-m}\sin[(n-m)\pi] - \frac{1}{n+m}\sin[(n+m)\pi]\right] = 0 \end{aligned}$$

Q.E.D.
Mit der Normierung $\int_{-\infty}^{\infty} dx\ \psi_n|^2 = 1$ von Lösung (3.24) gilt dann die *Orthonormierungsrelation*

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\ \psi_m^*(x)\psi_n(x) = \delta_{mn}\ . \tag{3.26}$$

Man sagt, die Eigenlösungen (3.24) sind *orthonormal*.

4. Die Eigenlösungen (3.24) sind vollständig (Fourier-Reihe), d.h. *jede* andere Lösung $f(x)$ kann als Linearkombination der ψ_n dargestellt werden:

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sum_{n=1}^{\infty} c_n \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\ , \tag{3.27}$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten c_n für gegebenes $f(x)$ aus den Orthonormierungsrelationen (3.26) folgen. Multiplizieren wir Gleichung (3.27) mit mit $\psi_m^*(x)$ und integrieren über x, so erhalten wir

$$\begin{aligned}\int dx\ f(x)\psi_m^*(x) &= \sum_{n=1}^{\infty} c_n \int dx\ \psi_n(x)\psi_m^*(x) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} c_n\delta_{nm} = c_m\end{aligned}$$

unter Ausnutzung der Relation (3.26), also

$$c_n = \int dx\ f(x)\psi_n^*(x)\ . \tag{3.28}$$

Alle obigen vier Lösungseigenschaften sind enorm mächtig. Nach Gleichung (2.108) ist die vollständige *zeitabhängige* Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\begin{aligned}\Psi(x,t) &= \sum_{n=1}^{\infty} c_n\psi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar} \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\exp\left(-\imath\frac{n^2\pi^2\hbar}{2ma^2}t\right)\ .\end{aligned} \tag{3.29}$$

Mit dieser Gleichung bestimmt sich aus einer vorgegebenen Anfangsbedingung $\Psi(x,0)$ die gesamte zeitliche Entwicklung. Aus Gleichung (3.29) folgt

$$\Psi(x,0) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right),$$

so dass mit Gleichung (3.28)

$$c_n = \sqrt{\frac{2}{a}}\int_0^a dx\,\Psi(x,0)\ \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \tag{3.30}$$

die dazugehörigen Entwicklungskoeffizienten bestimmt sind.

3.3 Der harmonische Oszillator

Gegeben sei das Potential $V(x)$ mit einem Minimum bei x_0 (Abb.3.4)

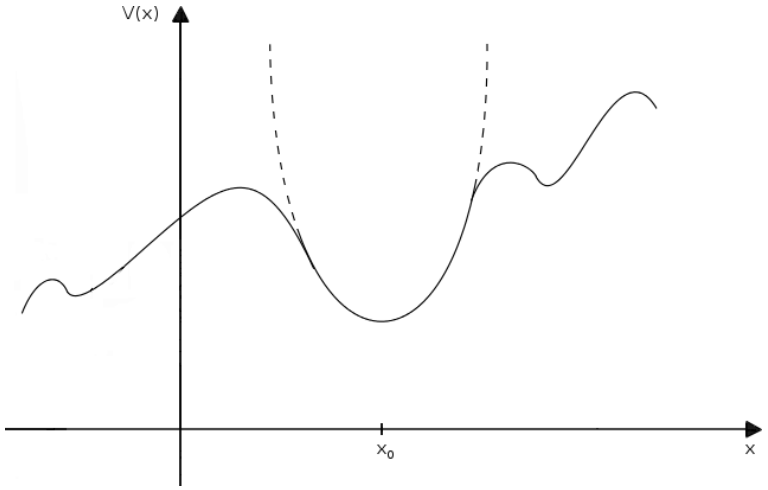

Abbildung 3.4: Parabelapproximation eines beliebigen Potentials nahe eines lokalen Minimums

Die Taylor-Entwicklung um das lokale Minimum ergibt

$$\begin{aligned} V(x) &\simeq V(x_0) + V^{'}(x_0)(x-x_0) + \frac{1}{2}V^{''}(x_0)(x-x_0)^2 \\ &= V(x_0) + \frac{1}{2}V^{''}(x_0)(x-x_0)^2 \, , \end{aligned}$$

weil im Minimum $V^{'}(x_0) = 0$. Durch Verschiebung der Energieskala um $V(x_0)$ ändert sich nur die Phase der Wellenfunktion aber nicht die Energieeigenwerte. Weiterhin wählen wir die Ortsvariable so, dass das Minimum bei $x_0 = 0$ liegt, so dass dann

$$V(x) \simeq \frac{1}{2}V^{''}(0)x^2 \, .$$

Deshalb ist das Potential des *harmonische Oszillators*

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \tag{3.31}$$

mit $\omega^2 = V^{''}(0)/m$ so wichtig, da wir jedes beliebige Potential mit einem ausgeprägten Minimum gut damit approximieren können.
Die dazugehörige zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\psi = E\psi \tag{3.32}$$

mit Randbedingungen nur im Unendlichen. Wir erhalten nur gebundene Zustände, weil stets $E < V(\infty)$.

Gleichung (3.32) ist eine gewöhnliche, lineare, homogene Differentialgleichung 2. Ordnung, die nicht allgemein durch elementare Funktionen lösbar ist. Wir diskutieren nacheinander zwei verschiedene Ansätze zur Lösung dieser Differentialgleichung:

(a) eine (unglaublich clevere) algebraische Methode,

(b) eine analytische Methode mit Potenzreihen-Ansatz.

3.3.1 Algebraische Methode

Wir schreiben Gleichung (3.32) in der Form

$$\frac{1}{2m}\left[\left(\frac{\hbar}{\imath}\frac{d}{dx}\right)^2+(m\omega x)^2\right]\psi = E\Psi \tag{3.33}$$

mit der *Idee*, den quadratischen Term in der Klammer zu faktorisieren. Wären diese Zahlen, so wäre es mit dem dritten binomischen Gesetz $u^2+v^2=(u+\imath v)(u-\imath v)$ einfach. Hier ist es aber schwerer, weil u und v Operatoren sind, dir im allgemeinen nicht kommutieren, d. h. $uv \neq vu$.
Wir definieren trotzdem die Operatoren

$$a_+ \equiv \frac{1}{\sqrt{2m}}\left(\frac{\hbar}{\imath}\frac{d}{dx}+\imath m\omega x\right) \tag{3.34}$$

und

$$a_- \equiv \frac{1}{\sqrt{2m}}\left(\frac{\hbar}{\imath}\frac{d}{dx}-\imath m\omega x\right)\ . \tag{3.35}$$

Was ist das Produkt a_-a_+ ? Wir lassen dieses auf die Testfunktion $f(x)$ wirken:

$$\begin{aligned}
(a_-a_+)\,f(x) &= \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{\imath}\frac{d}{dx}-\imath m\omega x\right)\left(\frac{\hbar}{\imath}\frac{d}{dx}+\imath m\omega x\right)f(x)\\
&= \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{\imath}\frac{d}{dx}-\imath m\omega x\right)\left(\frac{\hbar}{\imath}\frac{df}{dx}+\imath m\omega x f\right)\\
&= \frac{1}{2m}\left[-\hbar^2\frac{df^2}{dx^2}+\hbar m\omega\frac{d}{dx}(xf)-\hbar m\omega x\frac{df}{dx}+(m\omega x)^2 f\right]\\
&= \frac{1}{2m}\left[-\hbar^2\frac{df^2}{dx^2}+\hbar m\omega f+(m\omega x)^2 f\right]\\
&= \frac{1}{2m}\left[\left(\frac{\hbar}{\imath}\frac{d}{dx}\right)^2+(m\omega x)^2+\hbar m\omega\right]f\ ,
\end{aligned}$$

so dass ohne Testfunktion gilt

$$a_-a_+ = \frac{1}{2m}\left[\left(\frac{\hbar}{\imath}\frac{d}{dx}\right)^2+(m\omega x)^2\right]+\frac{1}{2}\hbar\omega\ . \tag{3.36}$$

Gleichung (3.33) faktorisiert nicht perfekt wegen des Extraterms $\hbar\omega/2$. Aber mit Gleichung (3.36) folgt

$$\frac{1}{2m}\left[\left(\frac{\hbar}{\imath}\frac{d}{dx}\right)^2+(m\omega x)^2\right]=a_-a_+-\frac{1}{2}\hbar\omega$$

und Gleichung (3.33) wird zu

$$\left(a_-a_+-\frac{1}{2}\hbar\omega\right)\psi=E\psi\,. \tag{3.37}$$

Die Reihenfolge des Operatorprodukts ist wichtig, denn

$$a_+a_- = \frac{1}{2m}\left[\left(\frac{\hbar}{\imath}\frac{d}{dx}\right)^2+(m\omega x)^2\right]-\frac{1}{2}\hbar\omega\,, \tag{3.38}$$

so dass
$$a_-a_+-a_+a_- = \hbar\omega\,. \tag{3.39}$$

Wir können die Schrödinger-Gleichung auch alternativ zu (3.37) schreiben als

$$\left(a_+a_-+\frac{1}{2}\hbar\omega\right)\psi=E\psi\,. \tag{3.40}$$

Behaupttung: Wenn ψ die Schrödinger-Gleichung mit der Energie E erfüllt, dann erfüllt $a_+\psi$ sie Schrödinger-Gleichung mit der Energie $E+\hbar\omega$. Also aus Gleichung (3.33),

$$\left(a_-a_+-\frac{1}{2}\hbar\omega\right)\psi=E\psi \tag{3.41}$$

folgt gemäß (3.40)

$$\left(a_+a_-+\frac{1}{2}\hbar\omega\right)(a_+\psi)=(E+\hbar\omega)\,\psi\,. \tag{3.42}$$

Beweis: Es ist unter Verwendung von (3.37)

$$\begin{aligned}\left(a_+a_-+\frac{1}{2}\hbar\omega\right)(a_+\psi) &= \left(a_+a_-a_++\frac{1}{2}\hbar\omega a_+\right)\psi\\ &= a_+\left(a_-a_++\frac{1}{2}\hbar\omega\right)\psi\\ &= a_+\left[\left(a_-a_+-\frac{1}{2}\hbar\omega\right)+\hbar\omega\right]\psi\\ &= a_+\left(E\psi+\hbar\omega\psi\right)=(E+\hbar\omega)\,(a_+\psi)\end{aligned}$$

Q.E.D.

Ebenso zeigt man, dass $(a_-\psi)$ die Schrödinger-Gleichung mit der Energie $(E-\hbar\omega)$ erfüllt: gemäß Gleichung (3.37) folgt unter Verwendung von (3.40)

$$\begin{aligned}\left(a_-a_+-\frac{1}{2}\hbar\omega\right)(a_-\psi) &= a_-\left(a_+a_--\frac{1}{2}\hbar\omega\right)\psi\\ &= a_-\left[\left(a_+a_++\frac{1}{2}\hbar\omega\right)\psi-\hbar\omega\psi\right]\\ &= a_-\left[E\psi-\hbar\omega\psi\right]=(E-\hbar\omega)\,(a_-\psi)\end{aligned} \tag{3.43}$$

Q.E.D.
Wir können also aus einer bekannten Lösung ψ zum Eigenwert E, Lösungen mit höherer und niedrigerer Energie erzeugen. a_+ und a_- sind heißen *Leiter-Operatoren*: a_+ *Aufsteige-Operator* , a_- *Absteige-Operator* (siehe Abb. 3.5).

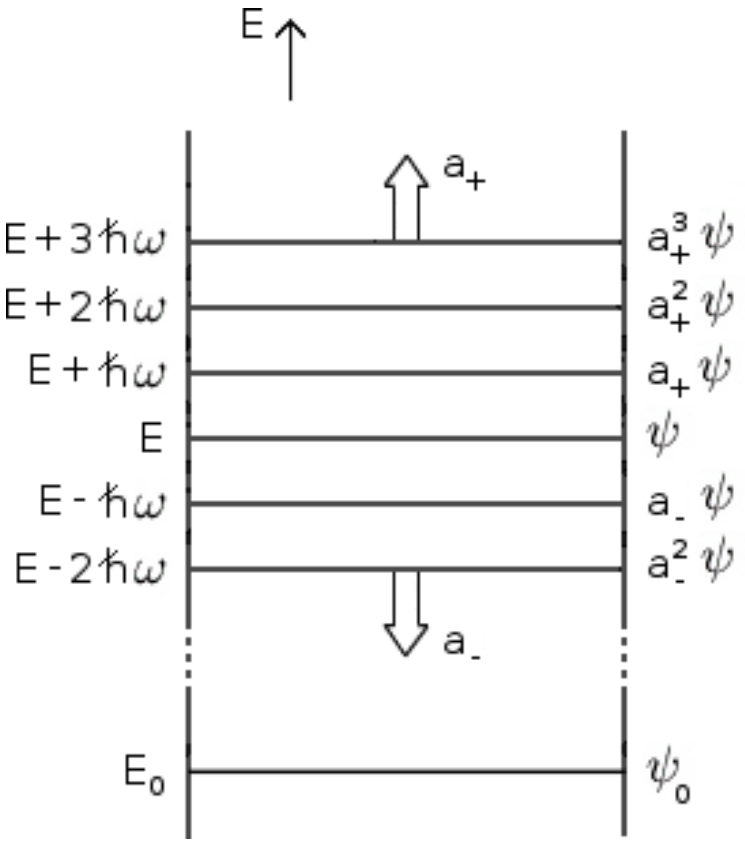

Abbildung 3.5: Zur Wirkung von Auf-, und Absteige-Operatoren beim harmonischen Oszillator

Aber wenn ich a_- zu oft anwende, erhalte ich einen Zustand mit negativer Energie, was nicht sein kann. Irgendwo funktioniert diese Methode nicht mehr, aber wo genau?
Wir wissen, dass $(a_-\psi)$ eine neue Lösung der Schrödinger-Gleichung ergibt, aber *es ist nicht garantiert, dass diese normierbar ist!* Sie kann

(1) exakt gleich Null sein, oder

(2) das Normierungsintegral ist unendlich groß.

Die 2. Möglichkeit scheidet aus (Übungsaufgabe). D.h. für die niedrigste Lösung ψ_0 gilt

$$a_-\psi_0 = 0 \,, \tag{3.44}$$

d.h. mit Gleichung (3.35)

$$\frac{1}{\sqrt{2m}}\left(\frac{\hbar}{\imath}\frac{d}{dx} - \imath m\omega x\right)\psi_0 = 0\,,$$

oder
$$\frac{d\psi_0}{dx} = -\frac{m\omega}{\hbar}x\psi_0\,,$$

so dass
$$\ln\psi_0 = -\frac{m\omega}{2\hbar}x^2 + const\,,$$

oder
$$\psi_0 = A_0\exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right]\,. \tag{3.45}$$

Die Energie dieses niedrigsten Zustands ergibt sich aus Gleichung (3.40)

$$\left(a_+a_- + \frac{1}{2}\hbar\omega\right)\psi_0 = E_0\psi_0$$

mit der Eigenschaft $a_-\psi_0 = 0$ zu

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{3.46}$$

für diesen Grundzustand.
Von diesem Grundzustand ausgehend erhalten wir durch Anwendung des Aufsteige-Operators a_+ die angeregten Zustände

$$\psi_n(x) = (a_+)^n\psi_0 = A_n(a_+)^n\exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right]\,,$$

mit
$$E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\,, \qquad n = 1,2,3,\ldots\,, \tag{3.47}$$

also z.B.
$$\begin{aligned}\psi_1 &= A_1a_+e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} = \frac{A_1}{\sqrt{2m}}\left[\frac{\hbar}{\imath}\frac{d}{dx} + \imath m\omega x\right]e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}\\ &= \frac{A_1}{\sqrt{2m}}\left[\frac{\hbar}{\imath}\left(-\frac{m\omega}{\hbar}x\right)e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} + \imath m\omega x e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}\right]\\ &= \frac{A_1}{\sqrt{2m}}2\imath m\omega x e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} = \imath A_1\omega\sqrt{2m}x e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}\end{aligned}$$

3.3.2 Analytische Methode

Wir multiplizieren Gleichung (3.32) mit dem Faktor $2/(\hbar\omega)$ und erhalten

$$\left[-\frac{\hbar}{m\omega}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega}{\hbar}x^2\right]\psi = \frac{2E}{\hbar\omega}\psi\,. \tag{3.48}$$

Wir wählen

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x \tag{3.49}$$

als dimensionslose Variable, so dass

$$\frac{d}{dx} = \frac{d\xi}{dx}\frac{d}{d\xi} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\frac{d}{d\xi}$$

Wir erhalten dann für Gleichung (3.48)

$$\left[-\frac{d^2}{d\xi^2}+\xi^2\right]\psi = \frac{2E}{\hbar\omega}\psi\,,$$

oder

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = \left(\xi^2-k\right)\psi \tag{3.50}$$

mit

$$k = \frac{2E}{(\hbar\omega)}\,. \tag{3.51}$$

Gleichung (3.50) wird als *Differentialgleichung des linearen harmonischen Oszillators* bezeichnet. Als *Randbedingung* gilt, dass im Unendlichen $\xi \to \pm\infty$, $\psi(\pm\infty) = 0$ ist.
Die Differentialgleichung (3.50) wird durch einen Trick von Sommerfeld gelöst. Man betrachtet zunächst das asymptotische Verhalten für große $\xi^2 \gg k$, so dass

$$\frac{d^2\psi_{\rm asy}}{d\xi^2} \simeq \xi^2\psi_{\rm asy}\,.$$

Die asymptotischen Lösungen verhalten sich wie

$$\psi_{\rm asy} \propto e^{\pm\xi^2/2}\,,$$

denn dann ist

$$\psi'_{\rm asy} \propto \pm\xi e^{\pm\xi^2/2}$$

und

$$\psi''_{\rm asy} \propto \xi^2 e^{\pm\xi^2/2} \pm e^{\pm\xi^2/2} \simeq \xi^2 e^{\pm\xi^2/2}$$

für $\xi \gg 1$. Wegen der Normierbarkeit ist nur $\psi_{\rm asy} \propto e^{-\xi^2/2}$ brauchbar.
Wir setzen daher als Lösungsansatz für Gleichung (3.50) an

$$\psi(\xi) = e^{-\xi^2/2}H(\xi) \tag{3.52}$$

Damit erhalten wir

$$\psi' = H' e^{-\xi^2/2} - H\xi e^{-\xi^2/2} = \left(H' - \xi H\right)e^{-\xi^2/2}$$

und damit für die zweite Ableitung

$$\begin{aligned}\psi'' &= \left(H'' - H - \xi H'\right)e^{-\xi^2/2} - \left(H' - \xi H\right)\xi e^{-\xi^2/2}\\ &= \left[H'' - 2\xi H' + \left(\xi^2-1\right)H\right]e^{-\xi^2/2}\,.\end{aligned}$$

Eingesetzt in Gleichung (3.50) finden wir

$$H'' - 2\xi H' + \left(\xi^2-1\right)H = \left(\xi^2-k\right)H(\xi)\,,$$

oder

$$\frac{d^2H}{d\xi^2} - 2\xi\frac{dH}{d\xi} + (k-1)H(\xi) = 0\,. \tag{3.53}$$

Einfache spezielle Polynom-Lösungen kann man direkt ablesen: $H = const.$ ist Lösung für $k = 1$, $H = \xi$ ist Lösung für $k = 3$. Zum Finden der allgemeinen Lösung versuchen wir daher den Potenzreihen-Ansatz

$$H(\xi) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \xi^j = a_0 + a_1\xi + a_2\xi^2 + \dots \ . \tag{3.54}$$

Wir erhalten dann für die Ableitungen

$$\begin{aligned} H^{'}(\xi) &= \sum_{j=0}^{\infty} j a_j \xi^{j-1} = a_1 + 2a_2\xi + 3a_3\xi^2 + \dots \\ \text{und} \qquad H^{''}(\xi) &= 2a_2 + 6a_3\xi + 12a_4\xi^2 + \dots \\ &= \sum_{j=2}^{\infty} j(j-1) a_j \xi^{j-2} \\ &= \sum_{J=0}^{\infty} (J+2)(J+1) a_J \xi^J \end{aligned}$$

mit $J = j - 2$, so dass

$$\xi H^{'}(\xi) = \sum_{j=0}^{\infty} j a_j \xi^j \ .$$

Für Gleichung (3.53) ergibt sich

$$\sum_{j=0}^{\infty} \xi^j \left[(j+1)(j+2)a_{j+2} - 2ja_j + (k-1)a_j\right] = 0 \ . \tag{3.55}$$

Der Koeffizient bei jeder Potenz von ξ muss verschwinden,

$$(j+1)(j+2)a_{j+2} + (k-1-2j)a_j = 0$$

und wir erhalten die Rekursionsformel

$$a_{j+2} = \frac{2j+1-k}{(j+1)(j+2)} a_j \ . \tag{3.56}$$

Für gegebene a_0 und a_1 können wir die $a_2, a_4, a_6, \dots$ bzw. $a_3, a_5, a_7, \dots$ berechnen. Wir erhalten also

$$\begin{aligned} H(\xi) &= H_{\text{gerade}}(\xi) + H_{\text{ungerade}}(\xi) \\ \text{mit} \qquad H_{\text{gerade}}(\xi) &= a_0 + a_2\xi^2 + a_4\xi^4 + \dots \ , \end{aligned}$$

aufgebaut auf a_0, und

$$H_{\text{gerade}}(\xi) = a_1\xi + a_3\xi^3 + a_5\xi^5 + \dots \ ,$$

aufgebaut auf a_1.
Aber nicht alle diese Lösungen sind **normierbar**!
Für $j \gg 1$ gilt für die Rekursionsformel

$$a_{j+2} \simeq \frac{2}{j} a_j$$

mit der asymptotischen Lösung ($C = \text{const.}$)

$$a_j \simeq \frac{C}{\left(\frac{j}{2}\right)!} , \tag{3.57}$$

denn mit $n! = n(n-1)!$ folgt

$$\begin{aligned} a_{j+2} &= \frac{C}{\left(\frac{j+2}{2}\right)!} = \frac{C}{\left(\frac{j}{2}+1\right)!} \\ &= \frac{C}{\left(\frac{j}{2}+1\right)\left(\frac{j}{2}\right)!} = \frac{a_j}{\left(\frac{j}{2}+1\right)} \simeq \frac{2}{j} a_j \end{aligned}$$

weil $(j/2) \gg 1$. Für Gleichung (3.54) folgt dann mit der Potenzreihendarstellung der Exponentialfunktion

$$H(\xi) \simeq C \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\xi^j}{\left(\frac{j}{2}\right)!} = C \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\xi^{2m}}{m!} = C e^{\xi^2} .$$

Damit erhalten wir gemäß Ansatz (3.52)

$$\psi(\xi) = H(\xi) e^{-\xi^2/2} = C e^{\xi^2/2} , \tag{3.58}$$

und diese Lösung ist nicht normierbar!
Ausweg: um normierbare Lösungen zu erhalten, muss die Potenzreihe (3.56) abbrechen! das ist genau dann der Fall, wenn k einen der diskreten Werte

$$k = 2n + 1 , \quad n = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{3.59}$$

annimmt, d.h. mit Gleichung (3.51) für die Energie

$$E = \frac{1}{2}\hbar\omega k = \frac{1}{2}(2n+1)\hbar\omega = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega , \quad n = 0, 1, 2, 3, \ldots . \tag{3.60}$$

Mit der Bedingung (3.59) bricht einer der beiden Folgen

$$a_0 \to a_2 \to a_4 \to \ldots , \quad a_1 \to a_3 \to a_5 \to \ldots$$

ab. Die andere muss durch die Wahl $a_1 = 0$ oder $a_0 = 0$ zu Null gemacht werden.
Als Lösung für $H(\xi)$ erhalten wir damit ein endliches Polynom $H_n(\xi)$, das entweder gerade oder ungerade ist:

$$\psi_n(\xi) = a_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} \tag{3.61}$$

Wir bestimmen explizit die Lösungen niedrigster Ordnung:
Für $n = 0$ *ist* $k = 1$. Mit der Wahl $a_1 = 0$ folgt aus der Rekursionsformel (3.56) $a_{2\nu+1} = 0$ $\forall \nu = 1, 2, 3, \ldots$. Sei $a_0 \neq 0$: nach der Rekursionsformel (3.56) im Fall $k = 1$

$$a_{j+2} = \frac{2j}{(j+1)(j+2)} a_j$$

folgt aus $j = 0$, dass $a_2 = a_4 \ldots = 0$. Als einzige Lösung bleibt übrig im Fall $n = 0$

$$\psi_0(\xi) = a_0 e^{-\xi^{2/2}} = a_0 e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2} ,$$

die exakt gleich Lösung (3.45) ist.
Für $n = 1$ *ist* $k = 3$. Wir wählen $a_0 = 0$, so dass $a_{2\nu} = 0$ $\forall \nu = 1, 2, 3, \ldots$. Sei $a_1 \neq 0$: nach der Rekursionsformel (3.56) im Fall $k = 3$

$$a_{j+2} = \frac{2j-2}{(j+1)(j+2)} a_j$$

folgt aus $j = 1$ (äquivalent zu $a_1 \neq 0$), dass $a_3 = a_5 \ldots = 0$. Als einzige Lösung bleibt übrig im Fall $n = 1$

$$\psi_1(\xi) = a_1 \xi e^{-\xi^{2/2}} .$$

Für $n = 2$ *ist* $k = 5$. Wir wählen $a_1 = 0$ so dass $a_{2\nu+1} = 0$. Die Rekursionsformel (3.56) im Fall $k = 5$ lautet

$$a_{j+2} = \frac{2j-4}{(j+1)(j+2)} a_j .$$

Sei $a_0 \neq 0$, dann folgt aus $j = 0$ $a_2 = \frac{-4}{1 \cdot 2} a_0 = -2a_0$, und aus $j = 2$ folgt $a_4 = a_6 = \ldots = 0$. Im Fall $n = 2$ erhalten wir als Lösung

$$\psi_2(\xi) = (a_0 - 2a_0 \xi^2) e^{-\xi^{2/2}} = a_0 (1 - 2\xi^2) e^{-\xi^{2/2}} .$$

Alle so konstruierten Lösungen sind proportional zu einem unbestimmten Koeffizienten a_0 oder a_1. Dieser Koeffizient wird durch die Normierung bestimmt. Im allgemeinen Fall ist $H_n(\xi)$ ein Polynom n-ter Ordnung in ξ, nur mit geraden Potenzen $\propto \xi^n$, wenn n gerade ist, und nur mit ungeraden Potenzen, wenn n ungerade ist. Man bezeichnet diese Polynome als *Hermitesche Polynome*.

3.3.3 Hermitesche Polynome

Die Hermitesche Polynome $H_n(x)$ genügen der Differentialgleichung (3.53) mit $k = 2n + 1$:

$$\frac{d^2 H_n}{dx^2} - 2x \frac{dH_n}{dx} + 2n H_n(x) = 0 . \tag{3.62}$$

Definition der Hermiteschen Polynome: Die Hermitesche Polynome werden als Koeffizienten der Taylorreihe der erzeugenden Funktion

$$S(x,t) \equiv e^{-t^2+2tx} = e^{x^2} e^{-(t-x)^2} \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(x)}{n!} t^n \tag{3.63}$$

definiert. Aus Gleichung (3.63) folgt

$$H_n(x) = \left[\frac{\partial^n S(x,t)}{\partial t^n}\right]_{t=0} = \left[e^{x^2}\frac{\partial^n}{\partial t^n}e^{-(t-x)^2}\right]_{t=0} , \tag{3.64}$$

denn $$S = H_0 + \frac{H_1}{1}t + \frac{H_2}{2!}t^2 + \dots ,$$

so dass $$\frac{\partial S}{\partial t}_{t=0} = H_1 , \quad \frac{\partial^2 S}{\partial t^2}_{t=0} = H_2 .$$

Setzen wir $y = t - x$, so dass $\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial t}$, so folgt für Gleichung (3.64)

$$H_n(x) = \left[e^{x^2}\frac{\partial^n}{\partial y^n}e^{-y^2}\right]_{y=-x} = (-1)^n e^{x^2}\frac{\partial^n}{\partial x^n}e^{-x^2}$$

die *Rodrigues-Formel für Hermitesche Polynome*

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2}\frac{\partial^n}{\partial x^n}e^{-x^2} . \tag{3.65}$$

Diese zeigt, dass diese Polynome vom Grad n sind.
Rekursionsbeziehungen: Aus der Definitionsgleichung (3.63) berechnen wir

$$\begin{aligned}\frac{\partial S(x,t)}{\partial x} &= 2te^{-t^2+2tx} = 2tS(t,x)\\ &= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{2H_n(x)}{n!}t^{n+1}\end{aligned}$$

und $$\frac{\partial S(x,t)}{\partial x} = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{H_n'(x)}{n!}t^n ,$$

wobei $H_n'(x) = dH_n(x)/dx$. Das Gleichsetzen beider Ausdrücke ergibt

$$\begin{aligned}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{H_n'(x)}{n!}t^n &= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{2H_n(x)}{n!}t^{n+1}\\ &= \sum_{m=1}^{\infty}\frac{2H_{m-1}(x)}{(m-1)!}t^m\\ &= \sum_{n=1}^{\infty}\frac{2H_{n-1}(x)}{(n-1)!}t^n .\end{aligned}$$

Der Koeffizientenvergleich für $n \geq 1$ liefert

$$H_n'(x) = \frac{2n!}{(n-1)!}H_{n-1}(x) = 2nH_{n-1}(x)$$

die 1. Rekursionsformel

$$H_n'(x) = 2nH_{n-1}(x) , \qquad n \geq 1 . \tag{3.66}$$

Weiterhin berechnen wir

$$\begin{aligned}\frac{\partial S(x,t)}{\partial t} &= (2x-2t)e^{-t^2+2tx} = 2(x-t)S(x,t)\\ &= 2(x-t)\sum_{n=0}^{\infty}\frac{H_n(x)}{n!}t^n = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{2xH_nt^n - 2H_nt^{n+1}}{n!}\end{aligned}$$

und

$$\frac{\partial S(x,t)}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{nH_n(x)}{n!}t^{n-1} = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{H_n(x)t^{n-1}}{(n-1)!}\ .$$

Das Gleichsetzen beider Ausdrücke ergibt

$$\sum_{n=1}^{\infty}\frac{H_n(x)t^{n-1}}{(n-1)!} = 2x\sum_{n=0}^{\infty}\frac{H_n(x)t^n}{n!} - 2\sum_{n=0}^{\infty}\frac{H_n(x)t^{n+1}}{n!}$$

In der Summe der linken Seite setzen wir $m = n-1$ oder $n = m+1$, und in der zweiten Summe der rechten Seite setzen wir $m = n+1$ oder $n = m-1$, so dass

$$\begin{aligned}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{H_{m+1}(x)t^m}{!} &= 2x\sum_{n=0}^{\infty}\frac{H_n(x)t^n}{n!} - 2\sum_{m=1}^{\infty}\frac{H_{m-1}(x)t^m}{(m-1)!}\\ &= 2x\sum_{n=0}^{\infty}\frac{H_n(x)t^n}{n!} - 2\sum_{m=0}^{\infty}\frac{mH_{m-1}(x)t^m}{m!}\ .\end{aligned}$$

Setzen wir wieder $m = n$, so folgt

$$\sum_{n=0}^{\infty}\frac{H_{n+1}(x)t^n}{n!} = 2x\sum_{n=0}^{\infty}\frac{H_n(x)t^n}{n!} - \sum_{n=0}^{\infty}\frac{2nH_{n-1}(x)t^n}{m!}$$

oder

$$\sum_{n=0}^{\infty}\frac{t^n}{n!}\left[H_{n+1}(x) - 2xH_n(x) + 2nH_{n-1}(x)\right] = 0\ .$$

Der Koeffizientenvergleich für $n \geq 1$ liefert die 2. Rekursionsformel

$$H_{n+1}(x) - 2xH_n(x) + 2nH_{n-1}(x) = 0\ , \qquad n \geq 1\ . \tag{3.67}$$

Für $n = m-1$ besagt die 2. Rekursionsformel

$$H_m - 2xH_{m-1} + 2(m-1)H_{m-2} = 0\ .$$

Aus der 1. Rekursionsformel (3.66) finden wir

$$2(m-1)H_{m-2} = H'_{m-1}\ ,$$

so dass

$$H_m - 2xH_{m-1} + H'_{m-1} = 0\ .$$

Wir multiplizieren diese Gleichung mit $2m$:

$$\begin{aligned}2mH_m - 2x\cdot 2mH_{m-1} + 2mH'_{m-1} &=\\ 2mH_m - 2xH'_m + 2mH'_{m-1} &= 0\ ,\end{aligned} \tag{3.68}$$

wobei wir im zweiten Term $2mH_{m-1} = H_m^{'}$ nach Gleichung (3.66) benutzt haben.
Wir leiten Gleichung (3.66) nach x ab mit dem Ergebnis $H_n^{''} = 2nH_{n-1}^{'}$ und erhalten damit für den dritten Term in Gleichung (3.68)

$$2mH_m^{'} = H_{m-1}^{''} ,$$

so dass

$$2mH_m - 2xH_m^{'} + H_m^{''} = 0 .$$

Mit $m = n$ ergibt sich

$$2nH_n(x) - 2xH_n(x)^{'} + H_n^{''}(x) = 0$$

gerade die Differentialgleichung (3.62). Dies zeigt, dass alle abgeleiteten Beziehungen in der Tat für Hermitesche Polynome gelten.

Orthogonalität: Wir betrachten das Integral

$$\begin{aligned} J(t,s) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-t^2+2tx}\, e^{-s^2+2sx}\, e^{-x^2} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-x^2}\, S(x,t)\, S(x,s) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty} \frac{t^n s^m}{n!m!} \int_{-\infty}^{\infty} dx\, H_n(x) H_m(x) e^{-x^2} . \end{aligned} \tag{3.69}$$

Es ist

$$\begin{aligned} J(s,t) &= e^{-(t^2+s^2)} \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-x^2+2(s+t)x} \\ &= e^{-(t^2+s^2)} \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-x^2+2(s+t)x+(s+t)^2-(s+t)^2} \\ &= e^{-(t^2+s^2)+(s+t)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-[x-(s+t)]^2} . \end{aligned}$$

Mit $y = x - (s+t)$ ist

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-[x-(s+t)]^2} = \int_{-\infty}^{\infty} dy\, e^{-y^2} = \sqrt{\pi} ,$$

so dass

$$J(s,t) = \pi^{1/2} e^{2st} = \pi^{1/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2st)^n}{n!} . \tag{3.70}$$

Das Gleichsetzen von Gleichungen (3.69) und (3.70) ergibt

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \left(\pi^{1/2} 2^n s^n - \sum_{m=0}^{\infty} \frac{s^m}{m!} \int_{-\infty}^{\infty} dx\, H_n(x) H_m(x) e^{-x^2} \right) = 0 .$$

Daraus folgt die Orthonormierungsrelation der Hermiteschen Polynome

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, H_n(x) H_m(x) e^{-x^2} = 2^n \pi^{1/2} n! \delta_{nm} . \tag{3.71}$$

Speziell für $n = m$ gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\ H_n^2(x) e^{-x^2} = \pi^{1/2} 2^n n!$$

und die normierten Eigenfunktionen (3.61)

$$\psi(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2} 2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} \tag{3.72}$$

sind orthonormal auf dem Intervall $-\infty \leq \xi \leq \infty$.

Explizite Berechnung einzelner Hermitescher Polynome:
Aus der Rodrigues-Formel (3.65),

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{\partial^n}{\partial x^n} e^{-x^2} \ ,$$

erhalten wir sofort $H_0(x) = 1$,

$$\begin{aligned} H_1(x) &= (-1) e^{x^2} \frac{d}{dx} e^{-x^2} = (-1) e^{x^2} \left(-2x e^{-x^2} \right) = 2x \\ \text{und} \qquad H_2(x) &= e^{x^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{-x^2} = e^{x^2} \frac{d}{dx} \left(-2x e^{-x^2} \right) \\ &= -2 e^{x^2} \left(e^{-x^2} - 2x^2 e^{-x^2} \right) = 4x^2 - 2 \ . \end{aligned}$$

Die Rekursionsformel (3.67) für $n = 2$ liefert

$$H_3 = 2x H_2 - 4 H_1 = 2x(4x^2 - 2) - 8x = 8x^3 - 12x \ ,$$

für $n = 3$ erhalten wir

$$H_4 = 16x^4 - 48x^2 + 12 \ .$$

3.3.4 Die Nullpunktsenergie

Klassisch ist die niedrigste Energie des linearen harmonischen Oszillators $E = 0$, quantenmechanisch ergibt sich $E_0 = \hbar\omega/2$ aus Gleichung (3.60), $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$, für $n = 0$. Wir zeigen hier, dass diese endliche Nullpunktsenergie seinen Grund in der Heisenbergschen Unschärferelation (2.72) hat.
Mit dem Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$$

folgt nach Gleichung (2.107)

$$E = \left\langle \hat{H} \right\rangle = \frac{\left\langle p^2 \right\rangle}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \left\langle x^2 \right\rangle \ . \tag{3.73}$$

Nach der Heisenbergschen Unschärferelation (2.72) mit $< p >=< x >= 0$ (Begründung weiter unten) gilt

$$\begin{aligned} \left\langle p^2 \right\rangle \left\langle x^2 \right\rangle &\geq \frac{\hbar^2}{4} \\ \text{oder} \qquad \left\langle x^2 \right\rangle &\geq \frac{\hbar^2}{4 \left\langle p^2 \right\rangle} . \end{aligned}$$

Damit erhalten wir für E die untere Grenze

$$E \geq E_g = \frac{\left\langle p^2 \right\rangle}{2m} + \frac{m\hbar^2\omega^2}{8 \left\langle p^2 \right\rangle} . \tag{3.74}$$

Zur Suche des Minimums von E_g berechnen wir

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_g}{\partial \left\langle p^2 \right\rangle} &= \frac{1}{2m} - \frac{m\hbar^2\omega^2}{8 \left\langle p^2 \right\rangle_0^2} = 0 , \\ \text{so dass} \qquad \frac{\left\langle p^2 \right\rangle_0^2}{2m} &= \frac{m\hbar^2\omega^2}{8} , \\ \text{oder} \qquad \left\langle p^2 \right\rangle_0^2 &= \frac{m^2\hbar^2\omega^2}{4} , \\ \text{d.h.} \qquad \left\langle p^2 \right\rangle_0 &= \frac{\hbar}{2} m\hbar\omega . \end{aligned}$$

Für das Minimum finden wir

$$E_{\min} = E_g \left(\left\langle p^2 \right\rangle_0 \right) = \frac{\hbar\omega}{2} = E_0 . \tag{3.75}$$

Die Nullpunktsenergie hat seinen Grund in der Unschärferelation.
Wie versprochen, begründen wir $< x >=< p >= 0$. Für die Eigenfunktionen (3.72) des harmonischen Oszillators

$$\begin{aligned} \psi_n(\xi) &= \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2} 2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\xi^{2/2}} \\ \text{folgt, dass} \qquad |\psi_n(\xi)|^2 &= \frac{H_n^2(\xi) e^{-\xi^2}}{\pi^{1/2} 2^n n!} \end{aligned} \tag{3.76}$$

gerade Funktionen von $\xi \propto x$ sind, also symmetrisch um $x = 0$ verlaufen, so dass

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx\, x \left| \psi_n(\xi) \right|^2 = 0$$

weil der Integrand eine ungerade Funktion von x ist.

Ebenso erhalten wir

$$\begin{aligned}\langle p\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx\, \psi_n^*(\xi)\hat{p}\psi_n(x) = -\imath\hbar\int_{-\infty}^{\infty} dx\, \psi_n^*(\xi)\frac{d\psi_n(x)}{dx} \\ &= -\frac{\imath\hbar}{2}\int_{-\infty}^{\infty} dx\, \frac{d}{dx}\left|\psi_n(\xi)\right|^2 = -\frac{\imath\hbar}{2}\left[\left|\psi_n(\xi)\right|^2\right]_{-\infty}^{\infty} = 0\end{aligned}$$

also $\left\langle (\Delta p)^2 \right\rangle = \langle p^2\rangle$

und $\left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle = \langle x^2\rangle$.

3.4 Freie Teilchen

Die Untersuchung der Ausbreitung freier Teilchen ($V(x) = 0$ überall) mit der Schrödinger-Gleichung sollte einfach sein, ist aber trickreich. Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung ist in diesem Fall

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

oder mit $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ oder $E = \hbar^2k^2/(2m)$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0\ .$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung lautet

$$\psi(x) = Ae^{\imath kx} + \ Be^{-\imath kx}\ , \tag{3.77}$$

und es gibt keine Randbedingungen, um die Werte von k und E einzugrenzen. Ein freies Teilchen kann jeden positiven Energiewert haben.
Die zeitabhängige Lösung der Schrödinger-Gleichung ist dann nach Kap. 2.7

$$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-\imath Et/\hbar} = Ae^{\imath k\left(x-\frac{\hbar k}{2m}t\right)} + \ Be^{-\imath k\left(x+\frac{\hbar k}{2m}t\right)}\ . \tag{3.78}$$

Diese Lösung repräsentiert eine Welle, die mit festem Profil (siehe Abb. 1.4) mit der Geschwindigkeit $v = \pm\hbar k/2m$ in die negative oder positive x-Richtung läuft. Der erste Term stellt eine Welle in positive x-Richtung dar, der zweite Term eine rückwärtslaufende Welle in negative x-Richtung. Der einzige Unterschied in beiden Termen ist das Vorzeichen von k. Erlauben wir auch negative Werte von k, d.h.

$$k = \pm\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\ , \tag{3.79}$$

so können wir Lösung (3.78) vereinfacht schreiben als

$$\Psi_k(x,t) = Ae^{\imath\left(kx-\frac{\hbar k^2}{2m}t\right)}\ , \tag{3.80}$$

wobei negatives k Wellen beschreibt, die in Richtung der negativen x-Achse propagieren. Die Lösung (3.80) hat folgende Eigenschaften:

1. Die Phasengeschwindigkeit der Wellenlösung (3.80) ist

$$v_\phi = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar|k|}{2m} = \sqrt{\frac{E}{2m}} \; . \tag{3.81}$$

Zum Vergleich ist die klassische Geschwindigkeit eines freien Teilchens mit $E = mv^2/2$

$$v_{\text{klassisch}} \; = \sqrt{\frac{2E}{m}} = 2v_\phi$$

zweimal größer als die Phasengeschwindigkeit der quantenmechanischen Welle.

2. Die Wellenfunktion (3.80) ist nicht normierbar, denn

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \, \Psi_k^*(x,t)\Psi_k(x,t) = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \, 1 \to \infty \; , \tag{3.82}$$

d.h. separable Lösungen existieren nicht für freie Teilchen. Freie Teilchen haben keine definierten Energiewerte, sondern die Eigenwerte E_n sind kontinuierlich.
Die allgemeine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung ist durch die Überlagerung (vgl. Gleichungen (2.105) und (2.108))

$$\begin{aligned} \Psi(x,t) &= \int_{-\infty}^{\infty} dk \, A(k) e^{\imath\left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t\right)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \, \Phi(k) e^{\imath\left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t\right)} \end{aligned} \tag{3.83}$$

gegeben. Für geeignete Funktionen $\Phi(k)$ kann diese Wellenfunktion dann normiert werden. Die resultierende Lösung beinhaltet dann eine Verteilung der k-Werte.
Gleichung (3.83) ist eine spezielle Form eines Wellenpakets

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \, \Phi(k) e^{\imath(kx - \omega t)} \; , \tag{3.84}$$

mit $\omega = \hbar k^2/(2m)$. Mit der Anfangsbedingung

$$\Psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \, \Phi(k) e^{\imath kx}$$

bestimmt sich durch Fourier-Inversion die Funktion $\Phi(k)$ zu

$$\Phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \, \Phi(k) e^{-\imath kx} \; .$$

3. Vergleichbar zur klassischen Teilchengeschwindigkeit ist die Gruppengeschwindigkeit v_g des Wellenpakets (3.83) (siehe auch Kap. 1.5.3). Wenn die Funktion $\Phi(k)$ nur Werte von k um k_0 herum annimmt, dürfen wir in Gleichung (3.84) nähern

$$\begin{aligned} \omega(k) &\simeq \omega_0 + \omega_0^{'}(k-k_0) \,, \\ \omega_0^{'} &= \frac{\partial \omega}{\partial k}_{k=k_0} \,, \\ \omega_0 &= \omega(k_0) \,, \end{aligned}$$

und mit der Variablen $s = k - k_0$ erhalten wir für das Wellenpaket ((3.84) dann

$$\begin{aligned} \Psi(x,t) &\simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} ds\, \Phi(k_0+s) e^{\imath\left[(k_0+s)x - \left(\omega_0 + \omega_0^{'} s\right)t\right]} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\imath\left(-\omega_0 t + k_0 \omega_0^{'} t\right)} \int_{-\infty}^{\infty} ds\, \Phi(k_0+s) e^{\imath(k_0+s)\left(x - \omega_0^{'} t\right)} \,. \end{aligned} \tag{3.85}$$

Speziell zur Zeit $t = 0$ gilt

$$\Psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} ds\, \Phi(k_0+s) e^{\imath(k_0+s)x} \,. \tag{3.86}$$

Vergleicht man die Ergebnisse (3.85) und (3.86), so erkennt man, dass bis auf die Verschiebung $x \to x - \omega_0^{'} t$ das s-Integral in Gleichung (3.85) gleich dem s-Integral in Gleichung (3.86) ist, d.h.

$$\int_{-\infty}^{\infty} ds\, \Phi(k_0+s) e^{\imath(k_0+s)\left(x - \omega_0^{'} t\right)} = \sqrt{2\pi} \Psi\left(x - \omega_0^{'} t, 0\right) \,,$$

so dass

$$\Psi(x,t) \simeq e^{-\imath\left(\omega_0 - k_0 \omega_0^{'}\right)t} \Psi\left(x - \omega_0^{'} t, 0\right) \,. \tag{3.87}$$

Die Exponentialfunktion in Gleichung (3.87) ist ein reiner Phasenfaktor, der nicht in $|\Psi|^2$ eingeht. Gleichung (3.87) zeigt, dass sich die Anfangsstörung mit der Gruppengeschwindigkeit $v_G = \omega_0^{'}$ entlang der x-Achse ausbreitet. Mit $\omega = \hbar k^2/(2m)$ folgt

$$v_G = \frac{\hbar k}{m} = 2 v_\phi = v_{\text{klassisch}} \,. \tag{3.88}$$

Die Gruppengeschwindigkeit des Teilchens stimmt mit der klassischen Teilchengeschwindigkeit überein.

3.5 Potentialstufe

Wir untersuchen das in Abb. 3.6 skizzierte Stufenpotential

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{wenn } x > 0 \text{ (Bereich II)} \\ 0 & \text{wenn } x < 0 \text{ (Bereich I)} \end{cases}$$

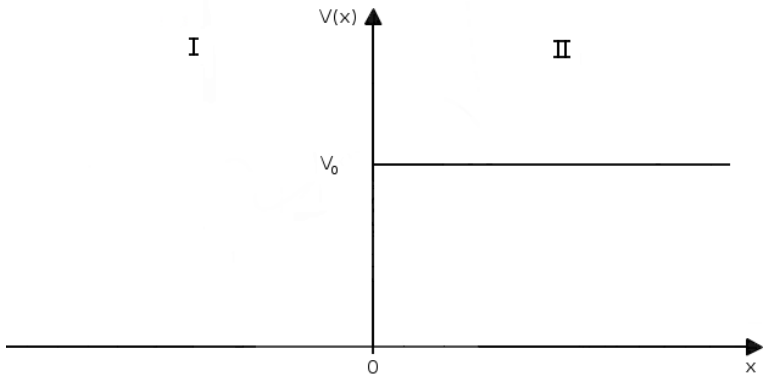

Abbildung 3.6: Potentialstufe

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung lautet dann

im Bereich I
$$\frac{d^2\psi_I}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi_I \tag{3.89}$$

und im Bereich II
$$\frac{d^2\psi_{II}}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)\psi_{II}\ . \tag{3.90}$$

Als Randbegingungen benutzen wir:

(R1) Die Wellenfunktion ψ ist überall beschränkt,

(R2) ψ ist stetig (Stetigkeit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit P),

(R3) ψ' oder $d\ln\psi/dx$ ist stetig (Stetigkeit der Wahrscheinlichkeitsstromdichte $\vec{j}$).

3.5.1 Fall 1: Teilchenenergie oberhalb Potentialstufe $E > V_0$

Für Teilchenenergien $E > V_0$ (siehe Abb. 3.7) lauten die beiden Schrödinger-Gleichungen

$$\frac{d^2\psi_I}{dx^2} = -k^2\psi_I\ , \qquad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

und
$$\frac{d^2\psi_{II}}{dx^2} = -q^2\psi_{II}\ , \qquad q = \frac{\sqrt{2m\,(E-V_0)}}{\hbar} > 0$$

mit den Fundamentallösungen $e^{\imath\kappa x}$ und $e^{-\imath\kappa x}$, wobei

$$\kappa = \begin{cases} k & \text{für } x < 0 \\ q & \text{für } x > 0 \end{cases}$$

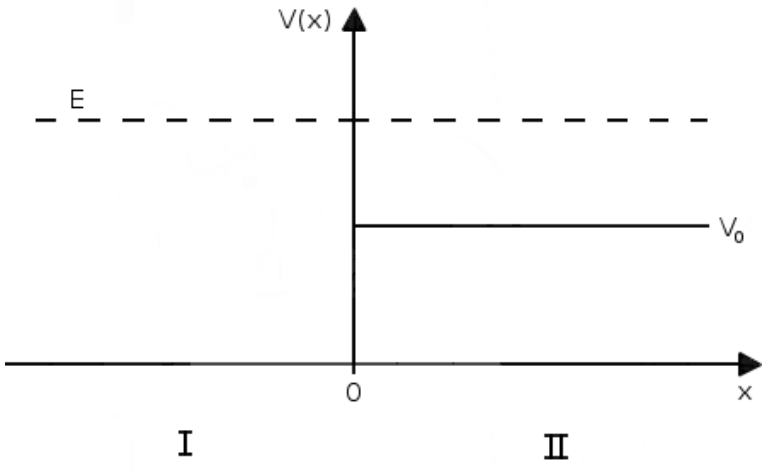

Abbildung 3.7: Potentialstufe mit Fall $E > V_0$

Wir setzen voraus, dass das Teilchen von links ($x = -\infty$) einfällt: dann ist die Wellenfunktion im Bereich I die Überlagerung einer einfallenden Welle $e^{\imath kx}$, die gegen $\rightarrow +\infty$ läuft, mit der Amplitude$= 1$ (o.B.d.A.) und einer reflektierten Welle $Re^{-\imath kx}$ (läuft nach $-\infty$):

$$\psi_I(x) = e^{\imath kx} + \ Re^{-\imath kx} \ . \tag{3.91}$$

Im Bereich II gibt es die durchgehende (transmittierte) Welle

$$\psi_{II}(x) = Te^{\imath qx} \ . \tag{3.92}$$

(Als Nebenbemerkung vermerken wir: liefe das Teilchen von rechts ein, so würden wir $\psi_{II} = e^{-\imath qx} + R_1 e^{\imath qx}$ und $\psi_I = T_1 e^{-\imath kx}$ ansetzen.)
Die Stetigkeit von $\psi(x = 0)$ liefert

$$\begin{aligned} \psi_I(x=0) &= \psi_{II}(x=0) \\ \text{oder} \qquad 1 + R &= T \ . \end{aligned} \tag{3.93}$$

Die Stetigkeit von $\psi'(x = 0)$ liefert

$$\begin{aligned} \imath k - \imath kR &= \imath qT \\ \text{oder} \qquad k(1-R) &= qT \ . \end{aligned} \tag{3.94}$$

Die Kombination von Gleichungen (3.93) und (3.94) ergibt

$$\begin{aligned} k(1-R) &= q(1+R) \\ \text{oder} \qquad qR + kR &= k - q \\ \text{so dass} \qquad R &= \frac{k-q}{k+q} \ , \qquad T = 1 + R = \frac{2k}{k+q} \ . \end{aligned} \tag{3.95}$$

Für die Wahrscheinlichkeitsstromdichte (2.22) erhalten wir $\vec{j} = j\vec{e}_x$ mit

$$j = \Re\left[\frac{\hbar}{m\imath}\psi^*\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)\right]$$

im Bereich I

$$\begin{aligned} j_I &= \Re\left[\frac{\hbar}{m\imath}\left(e^{-\imath kx} + R^*e^{\imath kx}\right)\imath k\left(e^{\imath kx} - Re^{-\imath kx}\right)\right] \\ &= \frac{\hbar k}{m}\Re\left[\left(e^{-\imath kx} + R^*e^{\imath kx}\right)\left(e^{\imath kx} - Re^{-\imath kx}\right)\right] \\ &= \frac{\hbar k}{m}\Re\left[1 - Re^{-2\imath kx} + R^*e^{2\imath kx} - R^2\right] \\ &= \frac{\hbar k}{2m}\left[2\left(1-R^2\right) - Re^{-2\imath kx} + R^*e^{2\imath kx} - R^*e^{2\imath kx} + Re^{-2\imath kx}\right] \\ &= \frac{\hbar k}{m}\left[1 - |R|^2\right] = j_{\text{ein}} - j_{\text{refl}} \end{aligned} \tag{3.96}$$

und im Bereich II

$$j_{II} = \Re\left[\frac{\hbar}{m\imath}T^*e^{-\imath qx}\left(\imath qTe^{\imath qx}\right)\right] = \frac{\hbar q}{m}|T|^2 = j_{\text{trans}}\ . \tag{3.97}$$

Wir definieren den *Reflexionskoeffizienten*

$$r = \frac{j_{\text{refl}}}{j_{\text{ein}}} = |R|^2$$

und den *Transmissionskoeffizienten*

$$t = \frac{j_{\text{trans}}}{j_{\text{ein}}} = \frac{q}{k}|T|^2\ . \tag{3.98}$$

Zwei Bemerkungen zu den Ergebnissen:

1. Das Teilchen wird mit der Wahrscheinlichkeit r reflektiert. Klassisch gäbe es keine Reflektion, sondern das Teilchen würde sich rechts von der Schwelle lediglich mit kleinerer Geschwindigkeit bewegen. Diese Reflexion ist ein Wellenphänomen ähnlich der Reflektion von Licht an der Trennfläche von Medien mit verschiedenen Brechungsindizes.

2. Es gilt die Teilchenzahlerhaltung. Mit den Gleichungen (3.95) erhalten wir für

$$\begin{aligned} j_I &= \frac{\hbar k}{m}\left[1 - |R|^2\right] = \frac{\hbar k}{m}\left[1 - \left(\frac{k-q}{k+q}\right)^2\right] \\ &= \frac{\hbar k}{m(k+q)^2}\left[(k+q)^2 - (k-q)^2\right] = \frac{4\hbar k^2 q}{m(k+q)^2} \end{aligned}$$

und $\quad j_{II} = \frac{\hbar q}{m}|T|^2 = \frac{\hbar q}{m}\frac{4k^2}{(k+q)^2} = j_I\ ,$

so dass $\quad j_I = j_{II}$

oder $\quad j_{\text{ein}} = j_{\text{refl}} + j_{\text{trans}}\ .$

3.5.2 Fall 2: Teilchenenergie unterhalb Potentialstufe $E < V_0$

Im Fall von Teilchenenergien $E < V_0$ (siehe Abb. 3.8) ist die Lösung (3.91) im Bereich weiterhin gültig:

$$\psi_I(x) = e^{\imath kx} + Re^{-\imath kx} , \qquad x < 0 . \tag{3.99}$$

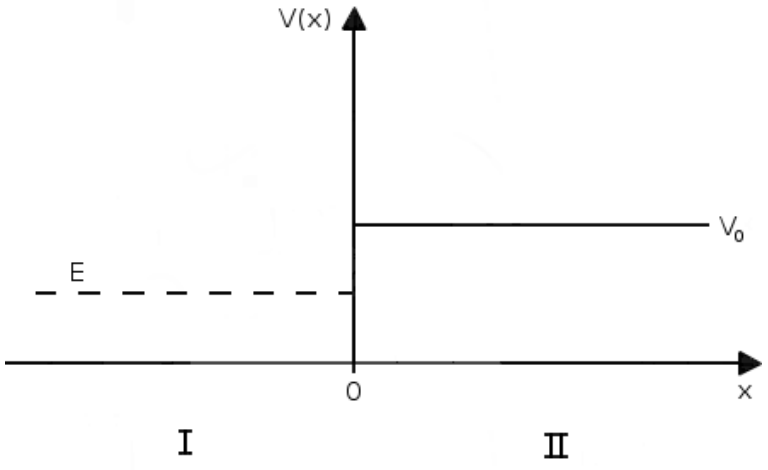

Abbildung 3.8: Potentialstufe mit Fall $E < V_0$

Aber im Bereich II erhalten wir aus der Schrödinger-Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_{II}}{dx^2} &= \kappa^2 \psi_{II} \\ \text{mit} \qquad \kappa &= \sqrt{2m\frac{(V_0 - E)}{\hbar}} = -\imath q \\ \text{oder} \qquad q &= \imath\kappa \\ \text{die Lösung} \qquad \psi_{II}(x) &= Te^{-\kappa x} , \qquad x > 0 . \end{aligned} \tag{3.100}$$

Die exponentiell-ansteigende Fundamentallösung ist unbrauchbar, da ψ_{II} beschränkt sein muss. Natürlich erhalten wir Lösung (3.100) auch aus Gleichung (3.92) mit $q = \imath\kappa$.
Aus den Gleichungen (3.95) folgt mit $q = \imath\kappa$

$$R = \frac{k - \imath\kappa}{k + \imath\kappa} , \qquad T = 1 + R = \frac{2k}{k + \imath\kappa} . \tag{3.101}$$

Für die Ergebnisse gilt:

1. Nach Gleichung (3.101) ist

$$r = |R|^2 = RR^* = \frac{k - \imath\kappa}{k + \imath\kappa}\frac{k + \imath\kappa}{k - \imath\kappa} = 1 ,$$

es tritt also vollständige Reflexion $r = 1$ auf.

2. Wegen $T \neq 0$ und

$$|T|^2 = TT^* = \frac{2k}{k+\imath\kappa}\frac{2k}{k-\imath\kappa} = \frac{4k^2}{k^2+\kappa^2} \neq 0$$

dringen Teilchen etwa bis zu einer Tiefe $\Delta x \simeq 1/\kappa$ in die Potentialstufe ein. Es findet aber kein Teilchenfluss nach rechts statt, denn

$$j_{II} = \Re\left[\frac{\hbar}{m\imath}\left(T^* e^{-\kappa x}(-\kappa) T e^{-\kappa x}\right)\right] = \Re\left[\imath\frac{\hbar\kappa}{m} T^2 e^{-2\kappa x}\right] = 0\ .$$

3.5.3 Unendlich hohe Potentialstufe $V_0 \to \infty$

In diesem Grenzfall wird $\kappa \to \infty$, so dass nach Gleichung (3.101) $R \to -1$ und $|T| \to 0$. Für die Wellenfunktion (3.99) gilt dann

$$\psi_I(x) = e^{\imath kx} - \ e^{-\imath kx} = 2\imath \sin kx$$

und damit insbesondere $\psi_I(0) = 0$ als allgemeine Randbedingung an einer unendlich hohen Potentialschwelle $\psi_{\text{Schwelle}} = 0$. Damit ist nochmals die Lösung (3.17) begründet.

3.5.4 Wellenpakete

Obwohl wir nur die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung gelöst haben, ist es gerechtfertigt, von ein- und auslaufenden Wellen zu sprechen, weil wir zu jeder Lösung ψ_I und ψ_{II} die Zeitabhängigkeit

$$e^{-\frac{\imath\hbar k^2 t}{2m}} = e^{-\frac{\imath E t}{\hbar}}$$

hinzufügen können, ohne dass sich an den Ergebnissen für den Reflektions- und Transmissionkoeffizienten etwas ändert. Mit dem Zeitabhängigkeitsfaktor können wir dann ein- und auslaufende Wellenpakete konstruieren etwa durch

$$\Psi_I(x,t) = \int_0^\infty dk_1' f\left(k_1' - k_1\right)\psi_{E'} e^{-\imath E' t/\hbar}$$

im Bereich I. $f(k_1' - k_1)$ ist dabei eine rellwertige Funktion von k_1' mit dem Maximum im Punkt k_1. Setzen wir gemäß Lösung (3.91)

$$\psi_{E_I'}(x) = e^{\imath kx} + Re^{-\imath kx}$$

ein, so folgt

$$\Psi_I(x,t) = \Psi_{\text{ein}}(x,t) + \Psi_{\text{refl}}(x,t) \tag{3.102}$$

als Superposition von einem einfallenden und reflektierten Wellenpaket

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{ein}}(x,t) &= \int_0^\infty dk_1' f(k_1'-k_1) e^{\imath(k_1' x - \frac{E' t}{\hbar})} \\ &= \int_0^\infty dk_1' f(k_1'-k_1) e^{\imath \Phi_{\text{ein}}} \end{aligned} \tag{3.103}$$

mit $$\Phi_{\text{ein}} = k_1' x - \frac{E' t}{\hbar} = -\frac{\hbar k_1'^2 t}{2m} + k_1' x$$

und

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{refl}}(x,t) &= \int_0^\infty dk_1' f(k_1'-k_1) R(k_1') e^{-\imath(k_1' x + \frac{E' t}{\hbar})} \\ &= \int_0^\infty dk_1' f(k_1'-k_1) e^{\imath \Phi_{\text{refl}}} \end{aligned} \tag{3.104}$$

mit

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{refl}} &= -k_1' x - \frac{E' t}{\hbar} - \imath \ln R \\ &= -\frac{\hbar k_1'^2 t}{2m} - k_1' x - \imath \ln R \end{aligned}$$

Das Zentrum des einfallenden Wellenpakets (3.103)

$$0 = \frac{\partial \Phi_{\text{ein}}}{\partial k_1'} = -\frac{\hbar k_1'}{m} t + x_0 = -v_G t + x_0$$

bewegt sich gemäß $x_0 = v_G t$ in positiver x-Richtung mit der Geschwindigkeit $v_G = \hbar k_1'/m$ auf die Potentialstufe zu und erreicht den Pubkt $x_0 = 0$ zur Zeit $t = 0$.
Das Zentrum des reflektierten Wellenpakets (3.104)

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \Phi_{\text{refl}}}{\partial k_1'} = -\frac{\hbar k_1'}{m} t - x_0 - \imath \frac{d}{dk_1'} \left(\ln R \left(k_1' \right) \right) \\ &= -v_G t - x_0 - \imath \frac{d}{dk_1'} \left(\ln R \left(k_1' \right) \right) \end{aligned}$$

bewegt sich gemäß

$$x_0 = -v_g \left(t - \tau \right) \ , \qquad \tau = -\frac{\imath}{v_G} \frac{d}{dk_1'} \left(\ln R \left(k_1' \right) \right) \ ,$$

d.h. es bewegt sich mit der Geschwindigkeit v_g in negativer x-Richtung und verlässt den Ort des Ursprungs *verzögert* um die Verzögerungszeit τ, nachdem die einfallende Welle den Punkt $x = 0$ erreicht hat. Diese Verzögerung ist ein weiterer Unterschied zum klassischen Verhalten.

3.6 Differentialgleichungen mit regulären Singularitäten

Kastenförmige Potentiale haben den Vorteil, zu besonders einfach lösbaren Differentialgleichungen zu führen. Aber das Beispiel des linearen harmonischen Oszillators (Kap. 3.3) konnte bereits nicht mehr mit elementaren Funktionen der Mathematik gelöst haben.

Deshalb wollen wir in diesem Abschnitt eine mathematische Methode zur Behandlung einer großen Klasse von "nichtelementaren" linearen Differentialgleichungen entwickeln. Diese Methode erlaubt es, die meisten physikalisch interessanten linearen Differentialgleichungen zu lösen, darunter auch die Schrödinger-Gleichung für viele physikalisch wichtige Potentiale.

3.6.1 Allgemeine Betrachtungen

Gegeben sei die Differentialgleichung (im folgenden abgekürzt mit DGL) der Form

$$\frac{d^2w}{dz^2} + \frac{P(z)}{z}\frac{dw}{dz} + \frac{Q(z)}{z^2}w(z) = 0 \; . \tag{3.105}$$

Wir nehmen an, dass sich die Funktionen $P(z)$ und $Q(z)$ in der Nähe des Nullpunkts in Taylorreihen entwicken lassen:

$$P(z) = \sum_{n=0}^{\infty} p_n z^n \; , \qquad Q(z) = \sum_{n=0}^{\infty} q_n z^n \; . \tag{3.106}$$

In der Differentialgleichung (3.105) hat der Koeffizient vor $w^{'}$ einen Pol von höchstens erster Ordnung und der Koeffizient vor $w^{''}$ einen Pol von höchstens zweiter Ordnung. Solche Fälle von DGLn bezeichnet man als DGLn mit *regulären Singularitäten.*
Wegen der Pole empfiehlt sich der etwas allgemeinere ($\rho \neq 0$) Potenzreihenansatz für die Lösung

$$w(z) = z^{\rho} \sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n \tag{3.107}$$

mit $n \in N_0$ als natürliche Zahl plus Null und $\rho, c_n, z \in C$ komplex. Damit gilt

$$\begin{aligned} w(z) &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n z^{n+\rho} \; , \\ w^{'}(z) &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n \left(n+\rho\right) z^{n+\rho-1} \; , \\ w^{''}(z) &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n \left(n+\rho\right)\left(n+\rho-1\right) z^{n+\rho-2} \end{aligned}$$

und nach Einsetzen in Gleichung (3.105)

$$\sum_{n=0}^{\infty} \Bigg(\left(n+\rho\right)\left(n+\rho-1\right) c_n z^{n+\rho-2} \\ + \quad \left(n+\rho\right) c_n z^{n+\rho-2} P(z) + \; c_n z^{n+\rho-2} Q(z) \Bigg) = 0 \; .$$

Das Kürzen des gemeinsamen Faktors $z^{\rho-2}$ ergibt

$$\sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n \left(\left(n+\rho\right)\left(n+\rho-1\right) + \; \left(n+\rho\right) P(z) + \; Q(z)\right) = 0 \; . \tag{3.108}$$

Nach Annahme (3.106) sind $P(z)$ und $q(z)$ Potenzreihen, so dass Gleichung (3.108) eine neue Potenzreihe darstellt derart

$$\sum_{m=o}^{\infty} a_m z^m = 0 \,, \qquad m \in N_0 \,. \tag{3.109}$$

Diese Gleichung kann $\forall z$ nur erfüllt werden, wenn $a_m = 0 \; \forall m$! Die Koeffizienten a_m müssen dabei aus Gleichug (3.108) bestimmt werden.
Wir gehen schrittweise vor und berechnen zunächst a_0: setzen wir $n = 0$ in Gleichung (3.108) und $P(z) = p_0$, $q(z) = q_0$ durch die ersten Terme ihrer jeweiligen Potenzreihe, so erhalten wir

$$a_0 = c_0 \left[\rho \left(\rho - 1\right) + \rho p_0 + q_0\right] = 0$$

und mit $c_0 \neq 0$ die sog. *Index-Gleichung* oder *charakteristische Gleichung*

$$\rho \left(\rho - 1\right) + \rho p_0 + q_0 = 0 \,. \tag{3.110}$$

Zur Berechnung von a_1 müssen wir in Gleichung (3.108) Terme mit $n = 0$ und $n = 1$ betrachten und $P(z) = p_0 + p_1 z$, $Q(z) = q_0 + q_1 z$ setzen. Es folgt unter Verwendung von (3.110)

$$\begin{aligned} & c_0 \left[\rho \left(\rho - 1\right) + \rho \left(p_0 + p_1 z\right) + q_0 + q_1 z\right] \\ & \qquad + c_1 z \left[\left(1 + \rho\right) \rho + \left(1 + \rho\right) \left(p_0 + p_1 z\right) + q_0 + q_1 z\right] \\ & = \; c_0[0 + \rho p_1 z + q_1 z] + c_1 z[(1 + \rho)\rho + (1 + \rho)(p_0 + p_1 z) + q_0 + q_1 z] \\ & = \; z \left[(\rho p_1 + q_1) c_0 + c_1[(1 + \rho)\rho + (1 + \rho)p_0 + q_0]\right] + \mathcal{O}(z^2) \,, \end{aligned}$$

so dass aus

$$a_1 = c_1[(1 + \rho)\rho + (1 + \rho)p_0 + q_0] + c_0(\rho p_1 + q_1) = 0$$

folgt

$$c_1 = \frac{-\rho p_1 - q_1}{(1 + \rho)\rho + (1 + \rho)p_0 + q_0} c_0 \tag{3.111}$$

Setzt man dieses Verfahren fort, so erhält man allgemein für $m = n$

$$\begin{aligned} & c_n \left(\left(n + \rho\right) \left(n + \rho - 1\right) + \left(n + \rho\right) p_0 + q_0\right) \\ & \qquad + \quad \sum_{\mu=0}^{n-1} c_\mu \left(\left(\mu + \rho\right) p_{n-\mu} + q_{n-\mu}\right) = 0 \end{aligned}$$

und somit die Rekursionsformel

$$c_n = \frac{-\sum_{\mu=0}^{n-1} c_\mu \left(\left(\mu + \rho\right) p_{n-\mu} + q_{n-\mu}\right)}{\left(n + \rho\right) \left(n + \rho - 1\right) + \left(n + \rho\right) p_0 + q_0} \,, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \,. \tag{3.112}$$

Durch Vergleich mit (3.111) überprüft man sofort, dass diese allgemeine Rekursionsformel für $n = 1$ stimmt.
Weiterhin ist die Annahme $c_0 \neq 0$ gerechtfertigt, denn im Fall $c_0 = 0$ würden wir die Lösung $w(z) = 0$ erhalten.
Als *allgemeine Eigenschaften der Lösung* (3.107) notieren wir:

1. Im allgemeinen hat die quadratische Index-Gleichung (3.110) zwei Wurzeln ρ_1 und ρ_2, die sog. *Indizes der DGL*. Damit erhalten wir die zwei linear unabhängigen Lösungen

$$w_1(z) = z^{\rho_1} \sum_{n=0}^{\infty} c_n^{(1)} z^n \,, \qquad w_2(z) = z^{\rho_2} \sum_{n=0}^{\infty} c_n^{(2)} z^n \,. \tag{3.113}$$

   Die Indizes bestimmen das Verhalten dieser Lösungen für $z \to 0$. Man erhält reguläre Singularitäten, d.h. die Grenzwerte

$$\lim_{z\to 0} z^{-\rho_1} w_1(z) \,, \qquad \text{und} \qquad \lim_{z\to 0} z^{-\rho_2} w_2(z)$$

   existieren.

2. ρ_1 und ρ_2 sind nicht unbedingt ganze Zahlen. Der Wert $\rho = 0$ ist nur möglich falls $q_0 = 0$.

3. Treten in Gleichung (3.105) stärkere Singularitäten auf, z.B.

$$\frac{Q(z)}{z^3} w(z) \tag{3.114}$$

   mit $q_0 \neq 0$, so ist der Koeffizientenvergleich nicht mehr durchführbar. Für dieses Beispiel bliebe der Term $q_0 c_0 z^{\rho-3}$ in Gleichung (3.108) einzeln stehen.

4. Durch die Rekursionsformel (3.112) ist die Konstante c_0 noch nicht festgelegt. Schreibt man Gleichung (3.112) etwas anders in der Form

$$c_n = \frac{-\left(q_n + \rho p_n\right) c_0 - \sum_{\mu=1}^{n-1} c_\mu \left(\left(\mu+\rho\right) p_{n-\mu} + q_{n-\mu}\right)}{\left(n+\rho\right)\left(n+\rho-1\right) + \left(n+\rho\right) p_0 + q_0} \,,$$

   so sieht man, dass durch unterschiedliche Wahl von c_0 keine neuen, sondern nur linearabhängige Lösungen entstehen. O.B.d.A. setzen wir deshalb $c_0 = 1$.

   Abgesehen von speziellen Fällen, die wir unter Punkt (5) diskutieren, lautet die vollständige Lösung der DGL (3.105) mit Gleichungen (3.113)

$$w(z) = A z^{\rho_1} \sum_{n=0}^{\infty} c_n^{(1)} z^n + \; B z^{\rho_2} \sum_{n=0}^{\infty} c_n^{(2)} z^n \,. \tag{3.115}$$

5. Die Rekursionsformel (3.112) ist nur dann sinnvoll, wenn der Nenner

$$D(c_n) = \left(n+\rho\right)\left(n+\rho-1\right) + \left(n+\rho\right) p_0 + q_0 \neq 0 \tag{3.116}$$

   immer von Null verschieden ist. Der Nenner (3.116) $D(c_n) = 0$ wird Null, wenn

$$\begin{aligned} 0 &= \left(n+\rho\right)\left(n+\rho-1\right) + \left(n+\rho\right) p_0 + q_0 \\ &= n^2 + n\left(\rho - 1 + \rho\right) + \rho\left(\rho-1\right) + n p_0 + \rho p_0 + q_0 = n\left(n + 2\rho + p_0 - 1\right) \end{aligned}$$

unter Verwendung der Index-Gleichung (3.110). Probleme mit der Rekursionsformel tauchen also auf, wenn gerade

$$n + 2\rho + p_0 - 1 = 0 \; . \tag{3.117}$$

Weiterhin, wenn

$$\rho_1 = \rho_2 + m \; , \qquad m \in N = [1, 2, 3, \ldots] \tag{3.118}$$

also $\rho_1 > \rho_2$, dann tritt im Nenner von c_m der Ausdruck

$$\begin{aligned} D(c_m) &= (m + \rho_2)(m + \rho_2 - 1) + (m + \rho_2)p_0 + q_0 \\ &= \rho_1(\rho_1 - 1) + \rho_1 p_0 + q_0 = 0 \end{aligned}$$

auf, der wegen der Gültigkeit der Indexgleichung (3.110) für ρ_1 verschwindet. Die Rekursionsformel für $c_m^{(2)}$ wird singulär. In diesem Fall führt nur der Index ρ_1 zu einer Lösung. Die zweite, linear unabhängige Lösung muss auf andere Weise konstruiert werden. Man erhält sie im wesentlichen über die Wronski-Determinante (für Details siehe z.B. Arfken S. 401-409) durch Differentiation von w_1 nach ρ_1, wobei mit

$$z^{\rho_1} = e^{\rho_1 \ln z} \qquad \rightarrow \qquad \frac{d}{d\rho_1} z^{\rho_1} = z^{\rho_1} \ln z$$

ein Faktor $\ln z$ erzeugt wird. Im Fall von $\rho_1 - \rho_2 \in N_0$ ist dann die allgemeine Lösung

$$w(z) = A w_1(z) + B \left[w_1(z) \ln z + \; z^{\rho_2} \tilde{w}(z) \right] \; ,$$

wobei $\tilde{w}(z)$ holomorph an der Stelle $z = 0$ ist. Falls $\rho_1 = \rho_2$ gilt zusätzlich $\tilde{w}(0) = 0$.

6. Die Faktoren z^ρ in der allgemeinen Lösung (3.115) haben zur Folge, dass $w(z)$ im allgemeinen mehrdeutig ist, denn wegen

$$z^\rho = \left(|z| e^{\imath\phi} \right)^\rho = |z|^\rho e^{\imath\rho\phi}$$

hat $w(z)$ für $z = |z| e^{\imath\phi}$ und $z = |z| e^{\imath(\phi + 2\pi)}$, die den gleichen Punkt beschreiben, *verschiedene* Werte, die sich um den Faktor $e^{\imath 2\pi\rho}$ unterscheiden! Um für $w(z)$ eine eindeutige Funktion zu erhalten, legt man in die komplexe z-Ebene einen Verzweigungsschnitt, z.B. entlang der negativen reellen Achse, und definiert z^ρ zunächst nur für einen Zweig mit

$$-\pi < \phi < \pi \; , \qquad \text{d.h.} \qquad |\arg \; z| < \pi \; .$$

In der so aufgeschnittenen komplexen Zahlenebene ist $w(z)$ überall eindeutig definiert.

3.6.2 Die konfluente hypergeometrische Differentialgleichung

Die einfachsten Funktion in der DGL (3.105) sind natürlich die Konstanten $P(z) = p_0 = const.$ und $Q(z) = q_0 = const.$, so dass

$$z^2\frac{d^2w}{dz^2} + p_0 z\frac{dw}{dz} + q_0 w(z) = 0\ . \tag{3.119}$$

Diese DGL wird durch die Potenzfunktion $w(z) \propto z^\lambda$ gelöst. Nach Einsetzen erhält man

$$\begin{aligned} \lambda(\lambda-1) + p_0\lambda + q_0 &= 0 \\ \text{oder} \qquad \lambda^2 + (p_0-1)\lambda + q_0 &= 0\ , \end{aligned}$$

so dass

$$\lambda_{1,2} = \frac{1-p_0}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{1-p_0}{2}\right)^2 - q_0}\ .$$

Die allgemeine Lösung von DGL (3.119) ist dann

$$w(z) = Az^{\lambda_1} + Bz^{\lambda_2}\ . \tag{3.120}$$

Interessanter für physikalische Anwendungen sind lineare Funktionen für $P(z)$ und $Q(z)$. Wir untersuchen speziell

$$P(z) = b - z\ , \qquad Q(z) = -az\ . \tag{3.121}$$

Damit erhalten wir für die DGL (3.105)

$$\begin{aligned} \frac{d^2w}{dz^2} + \frac{b-z}{z}\frac{dw}{dz} - \frac{a}{z}w(z) &= 0 \\ \text{oder} \qquad z\frac{d^2w}{dz^2} + (b-z)\frac{dw}{dz} - aw(z) &= 0\ . \end{aligned} \tag{3.122}$$

Diese DGL wird als *konfluente hypergeometrische Differentialgleichung bezeichnet*. Durch geeignete Transformationen lassen sich viele DGLn der mathematischen Physik auf diese Form reduzieren.
Mit $p_0 = b, p_1 = -1$ und $q_0 = 0, q_1 = -a$ erhalten wir für die Index-Gleichung (3.110) in diesem Fall

$$\rho(\rho + p_0 - 1) + q_0 = \rho(\rho + b - 1) = 0$$

mit den Lösungen

$$\rho_1 = 0\ , \qquad \rho_2 = 1 - b\ . \tag{3.123}$$

Die zu $\rho_1 = 0$ gehörende Lösung

$$w_1(z) = M(a,b,z) = {}_1F_1(a,b,z) \tag{3.124}$$

bezeichnet man als *konfluente hypergeometrische Funktion 1. Art* oder als *Kummer-Funktion 1. Art.*

Die zu $\rho_2 = 1 - b$ gehörende Lösung kann ebenfalls durch $M(a, b, z)$ ausgedrückt werden. Mit dem Ansatz

$$w(z) = z^{1-b}h(z)$$

folgt

$$\begin{aligned} w' &= z^{1-b}h' + (1-b)z^{-b}h \,, \\ w'' &= z^{1-b}h'' + 2(1-b)z^{-b}h' + (-b)(1-b)z^{-1-b}h \end{aligned}$$

und nach Einsetzen in DGL (3.122)

$$\begin{aligned} & z^{2-b}h'' + 2(1-b)z^{1-b}h' - b(1-b)z^{-b}h \\ & \quad +(b-z)\left(z^{1-b}h' + (1-b)z^{-b}h\right) - \, az^{1-b}h(z) \\ = \;& z^{2-b}h'' + z^{1-b}h' \left[2(1-b) + (b-z)\right] \\ & \quad +h\left[-b(1-b)z^{-b} + (b-z)(1-b)z^{-b} - az^{1-b}\right] = 0 \,. \end{aligned}$$

Nach Multiplikation mit z^{b-1} erhalten wir

$$z h'' + \left[2 - 2b + b - z\right] h' + z^{-1} h \left[(1-b)(b-z-b) - az\right] = 0$$

oder

$$z\frac{d^2h}{dz^2} + \, (2-b-z)\frac{dh}{dz} - \, (a-b+1)h(z) = 0 \,,$$

d.h. gemäß der DGL (3.122)

$$h(z) = M(a-b+1, 2-b, z)$$

und somit als 2. Lösung

$$w_2(z) = z^{1-b} M(a-b+1, 2-b, z) \,. \tag{3.125}$$

Damit bleibt als Aufgabe, noch $M(a, b, z)$ zu bestimmen. Nach Gleichung (3.107) gilt mit $\rho_1 = 0$ der Potenzreihenansatz

$$M(a, b, z) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n \,. \tag{3.126}$$

Die Rekursionsformel (3.112) lässt sich nach Gleichung (3.117) verwenden, wenn

$$\begin{aligned} n + 2\rho_1 + p_0 - 1 &= n + 0 + b - 1 = n + b - 1 \neq 0 \,, \\ \text{d.h.} \qquad b \neq 1 - n &= 0, -1, -2, -3, \ldots \,. \end{aligned} \tag{3.127}$$

Ist b weder Null noch negativ ganzzahlig, so erhalten wir nach Gleichung (3.111) für $\rho_1 = 0$

$$c_1 = \frac{-q_1}{p_0 + q_0} c_0 = \frac{a}{b} c_0$$

und nach Gleichung (3.112) für $\rho_1 = 0$

$$c_n = \frac{-\sum_{\mu=0}^{n-1} c_\mu \left(\mu p_{n-\mu} + q_{n-\mu}\right)}{n(n-1) + np_0 + q_0} \,.$$

Mit $q_k = -a\delta_{k,1}$ und $p_k = b\delta_{k,0} - 1\delta_{k,1}$ ergibt die Summe $\sum_{\mu}^{n-1}$ nur Beiträge für $\mu = n-1$, so dass

$$c_n = \frac{-c_{n-1}\left(-(n-1)-a\right)}{n(n-1+b)} = \frac{a+n-1}{n(n+b-1)}c_{n-1} \; .$$

Nach Umbenennung der Indizes $n \to n+1$ erhalten wir für allgemeines n

$$c_{n+1} = \frac{a+n}{(n+1)(n+b)}c_n \; .$$

Durch vollständige Induktion zeigt man leicht

$$\begin{aligned} c_{n+1} &= \frac{a+n}{(b+n)(n+1)} \cdot \frac{a+n-1}{(b+n-1)(n-1+1)}c_{n-1} \\ &= \frac{a\cdot(a+1)\cdots(a+n)}{b\cdot(b+1)\cdots(b+n)} \cdot \frac{1}{(n+1)!}c_0 \\ &= \frac{(a)_{n+1}}{(b)_{n+1}(n+1)!}c_0 \; , \end{aligned} \tag{3.128}$$

wobei wir das *Pochhammersymbol*

$$\begin{aligned} (a)_n &\equiv a\cdot(a+1)\cdots(a+n-1) \; , \\ (a)_0 &= 1 \; , \\ (1)_n &= 1\cdot 2\cdots n = n! \end{aligned} \tag{3.129}$$

definiert haben. Mit

$$(a+n-1)! = \left[1\cdot 2\cdot 3\cdots(a-1)\right]\left[a\cdot(a+1)\cdots(a-n-1)\right] = (a-1)!\cdot(a)_n$$

lässt sich das Pochhammersymbol durch Gamma-Funktionen berechnen:

$$(a)_n = \frac{(a+n-1)!}{(a-1)!} = \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(a)} \; . \tag{3.130}$$

Mit der Wahl $c_0 = 1$ erhalten wir aus den Gleichungen (3.126) und (3.128)

$$\begin{aligned} M(a,b,z) &= {}_1F_1(a,b,z) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n}{(b)_n n!} z^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n}{(b)_n}\frac{z^n}{n!} \; . \end{aligned} \tag{3.131}$$

Durch den Faktor $(1/n!)$ konvergiert diese Reihe in der ganzen komplexen z-Ebene. Der bekannteste Spezialfall der Kummer-Funktion 1. Art ist die Exponentialfunktion $e^z = M(a,a,z)$.

Integraldarstellung der konfluenten hypergeometrischen Funktion

Unter Verwendung von Gleichung (3.130) erhalten wir für Gleichung (3.131)

$$M(a,b,z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n}{(b)_n} \frac{z^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(a)} \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(b+n)} \frac{z^n}{n!} \; . \tag{3.132}$$

Wir nutzen die Integraldarstellung der Beta-Funktion für $\Re x > 0$, $\Re y > 0$

$$B(x,y) = \frac{\Gamma(x)\Gamma(y)}{\Gamma(x+y)} = \int_0^1 dt \; t^{x-1}(1-t)^{y-1} \tag{3.133}$$

zur Berechnung des Faktors

$$f_1 = \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(a)} \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(b+n)} = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)\Gamma(b-a)} \frac{\Gamma(b-a)\Gamma(a+n)}{\Gamma(b+n)} \; .$$

Mit $x = b-a$ und $y = a+n$, so dass $x+y = b+n$ gilt dann

$$\begin{aligned} f_1 &= \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)\Gamma(b-a)} \frac{\Gamma(x)\Gamma(y)}{\Gamma(x+y)} \\ &= \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)\Gamma(b-a)} B(x,y) \\ &= \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)\Gamma(b-a)} B(b-a, a+n) \\ &= \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)\Gamma(b-a)} \int_0^1 dt \; t^{b-a-1}(1-t)^{a+n-1} \; . \end{aligned}$$

Mit der Substitution $s = 1-t$ im Integral folgt dann für $\Re b > \Re a > 0$

$$f_1 = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)\Gamma(b-a)} \int_0^1 ds \; s^{a+n-1}(1-s)^{b-a-1}$$

und damit für Gleichung (3.132) die Integraldarstellung

$$\begin{aligned} M(a,b,z) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)\Gamma(b-a)} \int_0^1 ds \; s^{a+n-1}(1-s)^{b-a-1} \frac{z^n}{n!} \\ &= \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)\Gamma(b-a)} \int_0^1 ds \; s^{a-1}(1-s)^{b-a-1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(sz)^n}{n!} \\ &= \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)\Gamma(b-a)} \int_0^1 ds \; s^{a-1}(1-s)^{b-a-1} e^{sz} \; , \qquad \Re b > \Re a > 0 \; , \end{aligned} \tag{3.134}$$

wobei wir die Potenzreihendarstellung der Exponentialfunktion

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(sz)^n}{n!} = e^{sz}$$

benutzt haben.
Mit der Substitution $s = 1 - t$ in der Integraldarstellung (3.134) folgt die Transformationsformel

$$\begin{aligned} M(a,b,z) &= \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)\Gamma(b-a)} e^z \int_0^\infty dt\; e^{-zt}(1-t)^{a-1} t^{b-a-1} \\ &= e^z M(b-a,b,-z)\;. \end{aligned} \tag{3.135}$$

Asymptotische Entwicklung

Mit der Integraldarstellung (3.134) gilt

$$\begin{aligned} M(a,c,x) &= \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(c-a)} \int_0^1 dt\; t^{a-1}(1-t)^{c-a-1} e^{tx} \\ &= \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(c-a)} e^x \int_0^1 dt\; t^{a-1}(1-t)^{c-a-1} e^{-x(1-t)}\;. \end{aligned}$$

Wir substituieren $s = x(1-t)$ und erhalten

$$M(a,c,x) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(c-a)} x^{a-c} e^x \int_0^x ds\, e^{-s} s^{c-a-1} \left[1 - \frac{s}{x}\right]^{a-1}\;.$$

Mit der Reihendarstellung

$$\left[1 - \frac{s}{x}\right]^{a-1} = \sum_{r=0}^\infty \frac{(-1)^r (a-1)!}{r!(a-1-r)!} \left(\frac{s}{x}\right)^r$$

folgt

$$\begin{aligned} M(a,c,x) &= \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(c-a)} x^{a-c} e^x \sum_{r=0}^\infty \frac{(-1)^r (a-1)!}{r!(a-1-r)! x^r} \\ &\quad \times \int_0^x ds\, e^{-s} s^{c+r-a-1}\;. \end{aligned} \tag{3.136}$$

Für große $|x| \gg 1$ approximieren wir

$$\begin{aligned} \int_0^x ds\, e^{-s} s^{c+r-a-1} &\simeq \int_0^\infty ds\, e^{-s} s^{c+r-a-1} \\ &= \Gamma(c+r-a) = (c+r-a-1)! \end{aligned}$$

und erhalten

$$\begin{aligned} M(a,c,x \gg 1) &\simeq \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(c-a)} x^{a-c} e^x \sum_{r=0}^\infty \frac{(-1)^r (a-1)!(c+r-a-1)!}{r!(a-1-r)! x^r} \\ &\simeq \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(c-a)} x^{a-c} e^x \\ &\quad \times \left[\Gamma(c-a) - \frac{(a-1)(c-a)\Gamma(c-a)}{x} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{x^2}\right)\right] \\ &\simeq \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} x^{a-c} e^x \left[1 + \frac{(1-a)(c-a)}{x}\right]\;. \end{aligned} \tag{3.137}$$

Die Kummer-Funktion 1. Art divergiert für große Argumente dann wie

$$w_1(z \gg 1) = M(a,b,z \gg 1) \simeq \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} z^{a-c} e^z \; . \tag{3.138}$$

Die zweite Lösung (3.125) $w_2(z) = z^{1-b} M(a-b+1, 2-b, z)$ divergiert ebenfalls für große Argumente $|z| \gg 1$ exponentiell, $w_2(z \gg 1) \propto e^z$. Um eine Lösung zu erhalten, die für große z nicht divergiert, bildet man die Linearkombination $U(a,b,z)$ aus w_1 und w_2:

$$\begin{aligned} U(a,b,z) &= \frac{\pi}{\sin \pi b} \left[\frac{w_1(z)}{\Gamma(1+a-b)\Gamma(b)} - \frac{w_2(z)}{\Gamma(a)\Gamma(2-b)} \right] \\ &= \frac{\pi}{\sin \pi b} \left[\frac{M(a,b,z)}{\Gamma(1+a-b)\Gamma(b)} - \frac{z^{1-b} M(1+a-b, 2-b, z)}{\Gamma(a)\Gamma(2-b)} \right] \; , \end{aligned} \tag{3.139}$$

die man als *konfluente hypergeometrische Funktion 2. Art* oder als *Kummer-Funktion 2. Art* bezeichnet. Diese Funktion ist auch für $b = \pm n$ definiert und besitzt die Integraldarstellung

$$U(a,b,z) = \frac{1}{\Gamma(a)} \int_0^\infty dt \; e^{-zt} t^{a-1} (1+t)^{b-a-1} \; , \quad \Re a > 0 \; , \quad \Re z > 0 \; . \tag{3.140}$$

Mit der Substitution $t = s/z$ folgt

$$\begin{aligned} U(a,b,z) &= \frac{1}{\Gamma(a)} z^{-a} \int_0^\infty ds \; e^{-s} s^{a-1} \left(1 + \frac{s}{z}\right)^{b-a-1} \\ &= \frac{1}{\Gamma(a)} z^{-a} \sum_{r=0}^\infty \frac{(b-a-1)!}{r!(b-a-1-r)! z^r} \int_0^\infty ds \; e^{-s} s^{r+a-1} \\ &= \frac{1}{\Gamma(a) z^a} \sum_{r=0}^\infty \frac{(b-a-1)!(r+a-1)!}{r!(b-a-1-r)! z^r} \; . \end{aligned}$$

Für große Argumente folgt die asymptotische Entwicklung

$$U(a,b,z \gg 1) \simeq \frac{1}{z^a} \left[1 - \frac{a(1+a-b)}{z} \right] \; . \tag{3.141}$$

3.7 Differentialgleichungen der Fuchsschen Klasse

Wir wollen nun das Lösungsverfahren aus Kap. 3.6.1 übertragen auf ähnliche DGLn, die nicht nur im Nullpunkt sondern auch an anderen Stellen der komplexen Ebene singulär sind. Es gibt eine systematische Lösungstheorie für eine große Anzahl von DGLn, die zur "Fuchsschen Klasse" gehören.
Wir betrachten die DGL

$$w''(z) + p(z) w'(z) + q(z) w(z) = 0 \tag{3.142}$$

und definieren:

1. Divergieren die Funktionen $p(z)$ und $q(z)$ für $z \to z_0$, aber bleiben $(z - z_0)p(z)$ und $(z - z_0)^2 q(z)$ endlich für $z \to z_0$, dann ist $z = z_0$ eine *reguläre Singularität.*

2. Divergiert die Funktion $p(z)$ schneller als $1/(z - z_0)$, so dass

$$\lim_{z \to z_0} (z - z_0)\, p(z) \to \infty \,,$$

oder divergiert die Funktion $q(z)$ schneller als $1/(z - z_0)^2$, so dass

$$\lim_{z \to z_0} (z - z_0)^2\, q(z) \to \infty \,,$$

dann bezeichnen wir $z = z_0$ als *irreguläre Singularität* oder *essentielle Singularität.* Diese Definitionen gelten für alle endlichen Werte von z_0.

3. Im Grenzfall $z_0 = \infty$, also $z \to \infty$, setzen wir $y = 1/z$ und untersuchen dann den Grenzfall $y \to 0$. Aus $z = 1/y$ folgt $\frac{dz}{dy} = -1/y^2$ und damit

$$\frac{d}{dz} = \frac{1}{\frac{dz}{dy}} \frac{d}{dy} = -y^2 \frac{d}{dy}$$

und

$$\frac{d^2}{dz^2} = -y^2 \frac{d}{dy}\left[-y^2 \frac{d}{dy}\right] = y^4 \frac{d^2}{dy^2} + 2y^3 \frac{d}{dy} \,.$$

Für die DGL (3.142) erhalten wir

$$y^4 \frac{d^2 w}{dy^2} + \left[2y^3 - y^2 p\left(y^{-1}\right)\right] \frac{dw}{dy} + q\left(y^{-1}\right) w(y) = 0 \,. \tag{3.143}$$

Das Verhalten für $z \to \infty$ $(y \to 0)$ hängt ab vom Verhalten der neuen Funktionen

$$\tilde{p} = \frac{2y^3 - y^2 p\left(y^{-1}\right)}{y^4}$$

und

$$\tilde{q} = \frac{q\left(y^{-1}\right)}{y^4} \tag{3.144}$$

für $y \to 0$. Bleiben diese stetig, so ist der Punkt $z = \infty$ ein gewöhnlicher Punkt. Divergieren sie schwächer als $1/y$ bzw. $1/y^2$, so ist $z = \infty$ eine reguläre Singularität, ansonsten eine essentielle Singularität.

3.7.1 Beispiel 1: Besselfunktion

Die Besselsche DGL lautet

$$z^2 w'' + z w' + \left(z^2 - n^2\right) w(z) = 0 \,, \tag{3.145}$$

so dass

$$p(z) = \frac{1}{z} \,, \qquad q(z) = 1 - \frac{n^2}{z^2} \,.$$

Der Punkt $z = 0$ ist die einzige reguläre Singularität für *endliche* z.
Für $z \to \infty$ berechnen wir nach Gleichungen (3.144)

$$\begin{aligned} \tilde{p} &= \frac{2y^3 - y^2 \cdot y}{y^4} = \frac{1}{y} \\ \text{und} \qquad \tilde{q} &= \frac{1 - n^2 y^2}{y^4} \propto \frac{1}{y^4} \,, \end{aligned}$$

d.h. $z = \infty$ ist eine essentielle Singularität.

3.7.2 Beispiel 2: Hypergeometrische Differentialgleichung

Die hypergeometrische DGL lautet

$$z(z-1)w'' + [(1+a+b)z - c]\, w' + abw(z) = 0 \tag{3.146}$$

$$\text{oder} \qquad w'' + \frac{(1+a+b)z - c}{z(z-1)} w' + \frac{ab}{z(z-1)} w = 0 \,,$$

$$\text{so dass} \qquad p(z) = \frac{(1+a+b)z - c}{z(z-1)} \,, \qquad q(z) = \frac{ab}{z(z-1)} \,.$$

Es existieren also reguläre Singularitäten bei $z = 0$ und $z = 1$.
Für $z \to \infty$ berechnen wir nach Gleichungen (3.144)

$$\begin{aligned} \tilde{p} &= \frac{1}{y^4} \left[2y^3 - y^2 \frac{(1+a+b)\frac{1}{y} - c}{\frac{1}{y}\left(\frac{1}{y} - 1\right)} \right] \\ &= \frac{1}{y^4} \left[2y^3 - y^3 \frac{(1+a+b) - cy}{1-y} \right] \\ &= \frac{y^3}{y^4(1-y)} \left[2(1-y) - (1+a+b) + cy \right] \\ &= \frac{(c-2)y + (1-a-b)}{(1-y)y} \\ \text{und} \qquad \tilde{q} &= \frac{1}{y^4} \frac{aby}{\frac{1}{y} - 1} = \frac{aby^2}{(1-y)y^4} = \frac{ab}{(1-y)y^2} \,. \end{aligned}$$

Wir erhalten

$$\lim_{y \to 0} \tilde{p} \to \lim_{y \to 0} \frac{1-a-b}{y}$$

divergent in 1. Ordnung von y und

$$\lim_{y \to 0} \tilde{q} \to \lim_{y \to 0} \frac{ab}{y^2}$$

divergent in 2. Ordnung von y, d. h. der Punkt $z = \infty$ ist eine reguläre Singularität. Insgesamt hat die hypergeometrische DGL also drei regulären Singularitäten bei $0, 1, \infty$.

Übungsaufgaben:
Untersuchen Sie die Natur der Singularitäten bei den DGLn von (a) Laguerre, (b) Legendre und (c) der konfluenten hypergeometrischen DGL.

3.7.3 Nebenbemerkung: Zusammenhang zwischen der hypergeometrische und der konfluenten hypergeometrische Differentialgleichung

Wir substituieren $z = t/b$ in der hypergeometrische DGL (3.146), so dass

$$\frac{dw}{dz} = \frac{b}{b}\frac{dw}{dz} = b\frac{dw}{d(bz)} = b\frac{dw}{dt} \; ,$$

und erhalten

$$\frac{t}{b}\left(\frac{t}{b}-1\right)b^2\frac{d^2w}{dt^2} + \left[(1+a+b)\frac{t}{b} - c\right]b\frac{dw}{dt} + abw = 0 \; .$$

Wir teilen diese Gleichung durch den Faktor b und finden

$$\begin{aligned} t\left(\frac{t}{b}-1\right)\frac{d^2w}{dt^2} + \left[(1+a+b)\frac{t}{b} - c\right]\frac{dw}{dt} + aw &= \\ t\left(\frac{t}{b}-1\right)\frac{d^2w}{dt^2} + \left[\frac{(1+a)t}{b} + t - c\right]\frac{dw}{dt} + aw &= 0 \; . \end{aligned} \tag{3.147}$$

Im Grenzfall $b \to \infty$ erhalten wir für Gleichung (3.147)

$$\begin{aligned} -t\frac{d^2w}{dt^2} - (c-t)\frac{dw}{dt} + aw &= 0 \\ \text{und} \qquad t\frac{d^2w}{dt^2} + (c-t)\frac{dw}{dt} - aw &= 0 \; , \end{aligned} \tag{3.148}$$

die konfluenten hypergeometrischen DGL (3.122) übereinstimmt.
Durch das "Konfluieren" ($z = t/b$ mit Grenzfall $b \to \infty$) werden aus den zwei regulären Singularitäten bei $z = 0$ und $z = 1$ eine reguläre Singularität bei $t = 0$, und aus der regulären Singularitäten bei $z = \infty$ wird eine essentielle Singularität bei $t = \infty$.

3.7.4 Fuchssche Differentialgleichungen

Definition: Unter DGLn der Fuchsschen Klasse versteht man solche, deren Funktionen $p(z)$ und $q(z)$ in der gesamten komplexen Ebene einschließlich $z = \infty$ höchstens endlich viele reguläre Singularitäten haben, d.h. die Funktion $p(z)$ besitzt höchstens Pole 1. Ordnung und die Funktion $q(z)$ besitzt höchstens Pole 2. Ordnung.
Es gilt also

$$p(z) = \sum_{k=1}^{n} \frac{A_k}{z - a_k} + g_1(z) \tag{3.149}$$

$$\text{und} \qquad q(z) = \sum_{k=1}^{n} \left(\frac{B_k}{(z-a_k)^2} + \frac{C_k}{z-a_k}\right) + g_2(z) \; , \tag{3.150}$$

wobei a_i die Polstellen mit den entsprechenden Residuen (Polstärken) A_i, B_i, C_i bezeichnen, und $g_1(z)$ und $g_2(z)$ ganze Funktionen sind: sie haben höchstens in $z = \infty$ eine Singularität. Die Bedingung, dass $z = \infty$ eine reguläre Singularität ist, schränkt die Funktionen $p(z)$ und $q(z)$ weiter ein. Mit Gleichung (3.149) erhalten wir für Gleichung (3.144)

$$\begin{aligned}\tilde{p} = \frac{2}{y} - \frac{1}{y^2} p\left(\frac{1}{y}\right) &= \frac{2}{y} - \frac{1}{y^2}\sum_{k=1}^{n} \frac{A_k y}{1 - a_k y} + \frac{1}{y^2} g_1\left(\frac{1}{y}\right) \\ &= \frac{2}{y} - \frac{1}{y}\sum_{k=1}^{n} \frac{A_k}{1 - a_k y} + \frac{1}{y^2} g_1\left(\frac{1}{y}\right)\end{aligned}$$

und es folgt

$$g_1(z) = 0\,, \tag{3.151}$$

weil sonst der Grenzwert

$$L_1 = \lim_{y\to 0}(y\tilde{p}) \propto \lim_{y\to 0}\left(\frac{1}{y} g_1\left(\frac{1}{y}\right)\right)$$

divergiert. Ebenso erhalten wir mit Gleichung (3.150) für Gleichung (3.144)

$$\begin{aligned}\tilde{q} &= \frac{1}{y^4} q\left(\frac{1}{y}\right) \\ &= \frac{1}{y^4} g_2\left(\frac{1}{y}\right) + \frac{1}{y^4}\sum_{k=1}^{n}\left(\frac{B_k y^2}{(1 - a_k y)^2} + \frac{C_k y}{1 - a_k y}\right) \\ &= \frac{1}{y^4} g_2\left(\frac{1}{y}\right) + \frac{1}{y^2}\sum_{k=1}^{n}\frac{B_k}{(1 - a_k y)^2} + \frac{1}{y^3}\sum_{k=1}^{n}\frac{C_k}{1 - a_k y}\,,\end{aligned}$$

so dass

$$\begin{aligned}L_2 &= \lim_{y\to 0}\left(y^2 \tilde{q}\right) \\ &= \lim_{y\to 0}\frac{g_2\left(\frac{1}{y}\right)}{y^2} + \sum_{k=1}^{n} B_k + \lim_{y\to 0}\frac{\sum_{k=1}^{n} C_k}{y}\,.\end{aligned}$$

Die Bedingung eines endlichen Grenzwerts L_2 erfordert

$$g_2(z) = 0 \tag{3.152}$$

und

$$\sum_{k=1}^{n} C_k = 0\,. \tag{3.153}$$

Für *Fuchssche Differentialgleichungen*

$$w''(z) + p(z) w'(z) + q(z) w(z) = 0 \tag{3.154}$$

gelten deshalb

$$p(z) = \sum_{k=1}^{n}\frac{A_k}{z - a_k} \tag{3.155}$$

und

$$q(z) = \sum_{k=1}^{n}\left(\frac{B_k}{(z - a_k)^2} + \frac{C_k}{z - a_k}\right) \tag{3.156}$$

mit der Nebenbedingung (3.153), $\sum_{k=1}^{n} C_k = 0$. Die allgemeine Fuchssche DGL (3.154) hat $n+1$ reguläre Singularitäten: $z = a_1, a_2, \ldots\ldots, a_n$ und $z = \infty$.

Fall $n = 0$

Im einfachsten Fall $n = 0$ sind gemäß Gleichungen (3.155) – (3.156) die Funktionen $p(z) = q(z) = 0$ und die entsprechende DGL

$$w''(z) = 0 \tag{3.157}$$

hat eine reguläre Singularität bei $z = \infty$. Die Lösung von Gleichung (3.157) ist

$$w(z) = \alpha + \beta z \; .$$

Durch die Transformation

$$\begin{aligned} \xi &= a + \frac{1}{z} \\ \text{oder} \qquad z &= \frac{1}{\xi - a} \end{aligned} \tag{3.158}$$

können wir die Singularität in den Punkt $\xi = a$ verschieben. Aus Gleichung (3.158) folgt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} = \frac{1}{\frac{dz}{d\xi}} \frac{d}{d\xi} &= -(\xi - a)^2 \frac{d}{d\xi} \\ \text{und damit} \qquad \frac{d^2}{dz^2} &= (\xi - a)^2 \frac{d}{d\xi} \left[(\xi - a)^2 \frac{d}{d\xi} \right] \\ &= (\xi - a)^4 \frac{d^2}{d\xi^2} + 2(\xi - a)^5 \frac{d}{d\xi} \; . \end{aligned}$$

Für die DGL (3.157) erhalten wir dann

$$\frac{d^2 w}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi - a} \frac{dw}{d\xi} = 0 \; . \tag{3.159}$$

Ist umgekehrt eine DGL diesen Typs gegeben, so kann sie durch die Transformation (3.158) auf den einfachen Fall (3.157) zurückgeführt werden.

Fall $n = 1$

Zunächst sei die DGL für $z = 0$ und $z = \infty$ singulär. Dann gilt

$$p(z) = \frac{A}{z} \; , \qquad q(z) = \frac{B}{z^2} \; , \qquad C_1 = 0$$

und die Fuchssche DGL (3.154) lautet

$$w''(z) + \frac{A}{z} w'(z) + \frac{B}{z^2} w(z) = 0 \; . \tag{3.160}$$

Dies ist der einfachste Fall der DGL (3.105) und entspricht DGL (3.119) mit der Potenzfunktionslösung

$$w(z) = \alpha_1 z^{\rho_1} + \alpha_2 z^{\rho_2} \tag{3.161}$$

mit

$$\rho_{1,2} = \frac{1-A}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{1-A}{2}\right)^2 - B}\,. \tag{3.162}$$

Durch die Transformation

$$\xi = \frac{1}{z + \frac{1}{a_1 - a_2}} + a_2 = a_2 + \frac{a_1 - a_2}{1 + (a_1 - a_2)z} \tag{3.163}$$

mit der Umkehrtransformation

$$z = \frac{1}{\xi - a_2} - \frac{1}{a_1 - a_2}$$

können die Singularitäten in die Punkte $\xi = a_1$ und $\xi = a_2$ verschoben werden.

Fall $n = 2$

Mathematisch interessant sind DGLn mit drei Singularitäten, die wir zunächst in die Punkte $z = 0, 1, \infty$ legen. Nach Gleichungen (3.155) – (3.156) gilt gann für die Koeffizientenfunktionen

$$\begin{aligned} p(z) &= \frac{A_0}{z} + \frac{A_1}{z-1}\,, \\ q(z) &= \frac{B_0}{z^2} + \frac{B_1}{(z-1)^2} + \frac{C}{z} - \frac{C}{z-1}\,, \end{aligned} \tag{3.164}$$

weil wegen der Nebenbedingung (3.153)

$$\sum_{k=0}^{1} C_k = C_0 + C_1 = 0$$

oder

$$C = C_0 = -C_1\,.$$

In den Gleichungen (3.164) treten noch die fünf Koeffizienten A_0, A_1, B_0, B_1, C auf, die man jedoch auf drei unabhängige Konstanten reduzieren kann. Dazu substituieren wir in der Fuchsschen DGL (3.154)

$$w(z) = k(z)W(z)\,,$$

mit

$$k(z) = z^{\lambda}(1-z)^{\mu}\,. \tag{3.165}$$

Es folgt

$$\begin{aligned}
w^{'} &= k^{'}W + kW^{'} \,, \\
w^{''} &= k^{''}W + 2k^{'}W^{'} + kW^{''} \\
\text{und} \qquad k^{'} &= \lambda z^{\lambda-1}(1-z)^{\mu} - \mu z^{\lambda}(1-z)^{\mu-1} \\
&= z^{\lambda-1}(1-z)^{\mu-1}\left[\lambda(1-z) - \mu z\right] \\
&= \left[\lambda - (\mu+\lambda)z\right] z^{\lambda-1}(1-z)^{\mu-1} \\
k^{''} &= \lambda(\lambda-1)z^{\lambda-2}(1-z)^{\mu} - 2\mu\lambda z^{\lambda-1}(1-z)^{\mu-1} + \mu(\mu-1)z^{\lambda}(1-z)^{\mu-2} \\
&= z^{\lambda-2}(1-z)^{\mu-2}\left[\lambda(\lambda-1)(1-z)^2 - 2\mu\lambda z(1-z) + \mu(\mu-1)z^2\right] \,.
\end{aligned}$$

Für die Fuchssche DGL (3.154) finden wir

$$\begin{aligned}
kW^{''} + 2k^{'}W^{'} + k^{''}W + pk^{'}W + pkW^{'} + qkW &= \\
kW^{''} + \left[2k^{'} + pk\right]W^{'} + \left[k^{''} + pk^{'} + qk\right]W &= 0 \,.
\end{aligned}$$

Nach Multiplikation mit $z^{2-\lambda}(1-z)^{2-\mu}$ ergibt sich

$$\begin{aligned}
& z^2(1-z)^2W^{''} + z(1-z)W^{'}\left[2\left[\lambda - (\mu+\lambda)z\right] + p(z)z(1-z)\right] \\
& \quad + \quad W\Big[q(z)z^2\,(1-z)^2 + p(z)z(1-z)\left[\lambda - (\mu+\lambda)z\right] \\
& \quad + \quad \lambda(\lambda-1)(1-z)^2 - 2\mu\lambda z(1-z) + \mu(\mu-1)\,z^2\Big] = 0 \,. \qquad (3.166)
\end{aligned}$$

Mit Gleichungen (3.164) finden wir

$$\begin{aligned}
p(z)z(1-z) &= A_0(1-z) - A_1 z \\
\text{und} \qquad q(z)z^2(1-z)^2 &= B_0(1-z)^2 + B_1 z^2 + C\left[z(z-1)^2 - z^2(z-1)\right] \\
&= B_0(1-z)^2 + B_1 z^2 + Cz(1-z) \,.
\end{aligned}$$

Gleichung (3.166) reduziert sich dann auf

$$\begin{aligned}
& z^2(1-z)^2W^{''} + z(1-z)W^{'}\left[2\left[\lambda - (\mu+\lambda)z\right] + A_0(1-z) - A_1 z\right] \\
& \qquad + W\Big[\,B_0(1-z)^2 + B_1 z^2 + Cz(1-z) + \left[A_0(1-z) - A_1 z\right]\left[\lambda - (\mu+\lambda)z\right] \\
& \qquad + \lambda(\lambda-1)(1-z)^2 - 2\mu\lambda z(1-z) + \mu(\mu-1)z^2\,\Big] \\
= \quad & z^2(1-z)^2W^{''} + z(1-z)W^{'}\left[(1-z)\left[2\lambda + A_0\right] - \left[A_1 + 2(\mu+\lambda)\right]z\right] \\
& \qquad + W\Big[\,(1-z)^2\left[\lambda^2 + (A_0-1)\lambda + B_0\right] \\
& \qquad + z^2\left[\mu^2 + (A_1-1)\mu + B_1\right] + z(1-z)\left[C - 2\mu\lambda - A_1\lambda - A_0\mu\right]\Big] = 0 \,. \quad (3.167)
\end{aligned}$$

Wir wählen jetzt die Werte von λ und μ so, dass

$$\begin{aligned} \lambda^2 + (A_0 - 1)\lambda + B_0 &= 0 \,, \\ \mu^2 + (A_1 - 1)\mu + B_1 &= 0 \,, \end{aligned}$$

d.h.

$$\begin{aligned} \lambda_{1,2} &= \frac{1 - A_0}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{1 - A_0}{2}\right)^2 - B_0} \,, \\ \mu_{1,2} &= \frac{1 - A_1}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{1 - A_1}{2}\right)^2 - B_1} \,. \end{aligned} \tag{3.168}$$

Nach Division durch $z^2(1-z)^2$ vereinfacht sich Gleichung (3.167) dann zu

$$W'' + p_1(z)W' + q_1(z)W(z) = 0 \tag{3.169}$$

mit

$$p_1(z) = \frac{\alpha_0}{z} + \frac{\alpha_1}{z-1} \,, \qquad q_1(z) = \frac{\beta}{z(1-z)} \tag{3.170}$$

und

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= 2\lambda + A_0 = 1 \pm \sqrt{(1 - A_0)^2 - 4B_0} \,, \\ \alpha_1 &= A_1 + 2(\mu + \lambda) \\ &= A_1 + 1 - A_0 + 1 - A_1 \pm \sqrt{(1 - A_0)^2 - 4B_0} \\ &\quad \pm\sqrt{(1 - A_1)^2 - 4B_1} \\ &= 2 - A_0 \pm \sqrt{(1 - A_0)^2 - 4B_0} \pm \sqrt{(1 - A_1)^2 - 4B_1} \,, \\ \beta &= C - 2\mu\lambda - A_1\lambda - A_0\mu \,. \end{aligned}$$

In der Tat sind in der DGL (3.169) nur noch die drei Konstanten $\alpha_0, \alpha_1, \beta$ enthalten. Statt dieser wählen wir neue Parameter (a,b,c) durch die Forderungen, dass

$$\begin{aligned} p_1(z) &= \frac{c}{z} + \frac{1 + a + b - c}{z - 1} \,, \\ q_1(z) &= \frac{ab}{z(z-1)} \,. \end{aligned} \tag{3.171}$$

Durch Vergleich mit den Gleichungen (3.170) erhalten wir $ab = -\beta$, $c = \alpha_0$ und $1+a+b-c = \alpha_1$. Die beiden letzten Beziehungen ergeben

$$a + b = \alpha_0 + \alpha_1 - 1$$

und mit $b = \beta/a$ folgt die quadratische Gleichung

$$a^2 - (\alpha_0 + \alpha_1 - 1)a = \beta \,.$$

Wir erhalten

$$c = \alpha_0 \tag{3.172}$$

$$a_{1,2} = \frac{\alpha_0+\alpha_1-1}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha_0+\alpha_1-1}{2}\right)^2+\beta} \tag{3.173}$$

$$b_{1,2} = \frac{\alpha_0+\alpha_1-1}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{\alpha_0+\alpha_1-1}{2}\right)^2+\beta} \tag{3.174}$$

Für Gleichung (3.169) erhalten wir dann die hypergeometrische DGL

$$z(1-z)W'' + [c-(a+b+1)z]\,W' - abW(z) = 0\,. \tag{3.175}$$

Zur Konstruktion der Lösung der hypergeometrischen DGL (3.175) bedienen wir uns der Methode von Kap. 3.6. Wir schreiben die DGL (3.169) in der Form (3.105) als

$$W'' + \frac{P(z)}{z}W' + \frac{Q(z)}{z^2}W(z) = 0 \tag{3.176}$$

mit
$$P(z) = zp_1(z) = \alpha_0 - \alpha_1\frac{z}{1-z} \tag{3.177}$$

und
$$Q(z) = z^2q_1(z) = \frac{\beta z}{1-z}\,. \tag{3.178}$$

Nahe des Nullpunkts $z=0$ gilt

$$\begin{aligned} P(z) &\simeq \alpha_0 - \alpha_1 z(1+z) = \alpha_0 - \alpha_1 z + \alpha_1 z^2 \\ \text{und}\quad Q(z) &\simeq \beta z(1+z) = \beta z + \beta z^2 \end{aligned} \tag{3.179}$$

und wir erhalten für die ersten Terme der Potenzreihenentwicklung (vergl. Kap. 3.6.1)

$$p_0 = \alpha_0\,, \qquad p_1 = -\alpha_1\,, \qquad q_0 = 0\,, \qquad q_1 = \beta\,.$$

Die Index-Gleichung (3.110) lautet dann

$$\rho(\rho-1+\alpha_0) = 0$$

mit den Lösungen $\rho_1 = 0$ und $\rho_2 = 1-\alpha_0$. Für die erste Lösung kann dann der Potenzreihenansatz

$$W_1(z) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n z^n$$

verwandt werden, wenn gemäß Gleichung (3.117)

$$\begin{aligned} n+\alpha_0-1 &\neq 0 \\ \text{und}\quad \alpha_0 &\neq 1-n = 0,-1,-2,\ldots \end{aligned}$$

ist. Mit Verwendung der Rekursionsformel (3.112) erhält man (ohne Beweis hier) mit den Pochhammersymbolen

$$C_n = \frac{(a)_n(b)_n}{(c)_n}C_0$$

wobei a, b und c gerade durch die Gleichungen (3.172) – (3.174) bestimmt sind. Mit $C_0 = 1$ folgt als erste Lösung die hypergeometrische Funktion

$$W_1(z) = {}_2F_1(a,b;c;z) = F(a,b;c;z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n (b)_n}{(c)_n} \frac{z^n}{n!} \; . \tag{3.180}$$

Die zu $\rho_2 = 1 - \alpha_0 = 1 - c$ gehörende Lösung kann ebenfalls durch $F(a,b;c;z)$ ausgedrückt werden. Mit dem Ansatz

$$\begin{aligned} W_2 &= z^{1-c} h(z) \\ \text{folgt} \qquad W^{'} &= z^{1-c} h^{'} + (1-c) z^{-c} h \; , \\ W^{''} &= z^{1-c} h^{''} + 2(1-c) z^{-c} h^{'} + (-c)(1-c) z^{-1-c} h \end{aligned}$$

und nach Einsetzen in hypergeometrische DGL (3.139)

$$\begin{aligned} & z(1-z) z^{-1-c} \left[z^2 h^{''} + 2(1-c) z h^{'} - c(1-c) h \right] \\ & + \quad [c - (a+b+1)z] \, z^{-c} \left[z h^{'} + (1-c) h \right] - abh z^{1-c} = 0 \; . \end{aligned}$$

Nach Multiplikation mit z^{c-1} und Ordnen erhalten wir

$$\begin{aligned} z(1-z) h^{''} &+ h^{'} \left[(1-z) 2(1-c) + c - (a+b+1) z \right] \\ &+ h \left[-ab + c(1-c) - (a+b+1)(1-c) \right] \\ z(1-z) h^{''} &+ h^{'} \left[2 - c - z(3 + a + b - 2c) \right] \\ &- h \left[ab + (1-c)(a+b+1-c) \right] = 0 \; . \end{aligned} \tag{3.181}$$

Diese Gleichung wird durch die hypergeomretrische Funktion $F(A,B;C;z)$ gelöst mit

$$A = a - c + 1 \; , \qquad B = b - c + 1 \; , \qquad C = 2 - c \; . \tag{3.182}$$

Zum Beweis dieser Behaupttung nutzen wir, dass die hypergeometrische DGL (3.175) für $F(A,B;C;z)$ gilt, d.h.

$$z(1-z) F^{''} + \left[C - (A+B+1) z \right] F^{'} - \; ABF(z) = 0 \tag{3.183}$$

und vergleichen mit Gleichung (3.181). Man erkennt sofort, dass $C = 2 - c$ sein muss. Desweiteren muss sein

$$\begin{aligned} AB &= ab + (1-c)(a+b+1-c) \\ \text{und} \qquad A + B + 1 &= 3 + a + b - 2c \; , \end{aligned}$$

Setzen wir nach der Behaupttung (3.182) zeigt sich in der Tat

$$\begin{aligned} A + B + 1 &= a - c + 1 + b - c + 1 + 1 = 3 + a + b - 2c \\ \text{und} \qquad AB &= (a - c + 1)(b - c + 1) \\ &= (a + 1 - c)(b + 1 - c) \\ &= ab + (1-c)(a+b) + (1-c)^2 \\ &= ab + (1-c)(a+b+1-c) \; . \end{aligned}$$

Die zweite Lösung der hypergeometrischen DGL ist deshalb durch

$$W_2(z) = z^{1-c} F(a-c+1,\, b-c+1;\, 2-c;\, z) \tag{3.184}$$

gegeben.

4 Näherungsverfahren Schrödinger-Gleichung

Die Schrödinger-Gleichung ist im allgemeinen nur für sehr einfache Potentialverläufe $V(x)$ geschlossen lösbar. Wir behandeln deshalb Näherungsverfahren für kompliziertere Potentialfunktionen $V(x)$.
Die eindimensionale zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (3.1)

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(x)\right]\psi(x) = 0$$

ist ein Spezialfall einer gewöhnlichen, linearen, homogenen Differentialgleichung 2. Ordnung in Normalform

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} + \; J(x) f(x) = 0 \; , \tag{4.1}$$

wobei im Fall der Schrödinger-Gleichung

$$J_s(x) = \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(x)\right] \; . \tag{4.2}$$

4.1 Lineare homogene Differentialgleichung 2. Ordnung

Die allgemeine Form einer linearen homogenen DGL 2. Ordnung lautet

$$p_0(x)\frac{d^2F(x)}{dx^2} + \; p_1(x)\frac{dF(x)}{dx} + \; p_2(x)F(x) = 0 \tag{4.3}$$

mit beliebigen Funktionen $p_0(x), p_1(x), p_2(x)$.

4.1.1 Normalform

Jede DGL der Form (4.3) lässt sich auf Normalform (4.1) bringen mithilfe der Substitution

$$\begin{aligned} F(x) &= \phi(x) f(x) \; , \\ \text{wobei} \qquad \phi(x) &= \exp\left[-\int^x dx' \, \frac{p_1(x')}{2p_0(x')}\right] \; . \end{aligned} \tag{4.4}$$

Zum Beweis dieser Behaupttung berechnen wir

$$\frac{dF}{dx} = F^{'} = \phi^{'} f + \phi f^{'} = -\frac{p_1}{2p_0}\phi f + \phi f^{'} = \phi\left[f^{'} - \frac{p_1}{2p_0} f\right] \tag{4.5}$$

und

$$\begin{aligned} F^{''} &= \phi^{''} f + 2\phi^{'} f^{'} + \phi f^{''} \\ &= \phi\left[f^{''} - \frac{p_1}{p_0} f^{'} + \left(\frac{p_1^2}{4p_0^2} + \frac{p_1 p_0^{'}}{2p_0^2} - \frac{p_0 p_1^{'}}{2p_0^2}\right) f\right] \end{aligned} \tag{4.6}$$

wobei wir

$$\begin{aligned} \phi^{'} &= -\frac{p_1}{2p_0}\phi\,, \qquad \phi^{''} = \frac{-2p_0 p_1^{'} + 2p_1 p_0^{'}}{4p_0^2}\phi - \frac{p_1}{2p_0}\phi^{'} \\ &= \phi\left[\left(\frac{p_1}{2p_0}\right)^2 + \frac{p_1 p_0^{'}}{2p_0^2} - \frac{p_0 p_1^{'}}{2p_0^2}\right] \end{aligned}$$

benutzt haben. Das Einsetzen von Gleichungen (4.5) und (4.6) ergibt für Gleichung (4.3)

$$\begin{aligned} f^{''} - \frac{p_1}{p_0} f^{'} + \left(\frac{p_1^2}{4p_0^2} + \frac{p_1 p_0^{'}}{2p_0^2} - \frac{p_0 p_1^{'}}{2p_0^2}\right) f + \frac{p_1}{p_0}\left[f^{'} - \frac{p_1}{2p_0}\right] + \frac{p_2}{p_0} f &= \\ f^{''} + f\left[\frac{p_2}{p_0} - \frac{p_1^2}{4p_0^2} + \frac{p_1 p_0^{'} - p_0 p_1^{'}}{2p_0^2}\right] &= 0 \end{aligned} \tag{4.7}$$

Q.E.D.

Gleichung (4.7) besitzt Normalform

$$f^{''} + J(x) f(x) = 0 \tag{4.8}$$

mit

$$\begin{aligned} J(x) &= \frac{p_2}{p_0} - \frac{p_1^2}{4p_0^2} + \frac{p_1 p_0^{'} - p_0 p_1^{'}}{2p_0^2} \\ &= \frac{p_2}{p_0} - \left(\frac{p_1}{2p_0}\right)^2 - \frac{1}{2}\frac{d}{dx}\left(\frac{p_1}{p_0}\right)\,. \end{aligned} \tag{4.9}$$

4.1.2 Selbst-adjungierte Form

Multiplizieren wir Gleichung (4.3) mit dem Faktor

$$\frac{1}{p_0(x)} \exp\left[\int^x dx^{'} \frac{p_1\left(x^{'}\right)}{p_0\left(x^{'}\right)}\right]\,,$$

so folgt

$$\begin{aligned}
& \exp\left[\int^x dx^{'} \frac{p_1\left(x^{'}\right)}{p_0\left(x^{'}\right)}\right] \frac{d^2F}{dx^2} + \frac{p_1(x)}{p_0(x)} \\
\times \quad & \exp\left[\int^x dx^{'} \frac{p_1\left(x^{'}\right)}{p_0\left(x^{'}\right)}\right] \frac{dF}{dx} + \frac{p_2(x)}{p_0(x)} \\
\times \quad & \exp\left[\int^x dx^{'} \frac{p_1\left(x^{'}\right)}{p_0\left(x^{'}\right)}\right] F \\
\times \quad & \frac{d}{dx}\left(\exp\left[\int^x dx^{'} \frac{p_1\left(x^{'}\right)}{p_0\left(x^{'}\right)}\right] \frac{dF}{dx}\right) + \frac{p_2(x)}{0(x)} \\
\times \quad & \exp\left[\int^x dx^{'} \frac{p_1\left(x^{'}\right)}{p_0\left(x^{'}\right)}\right] F = 0
\end{aligned}$$

und damit die *selbst-adjungierte Form*

$$\frac{d}{dx}\left(p(x)\frac{dF}{dx}\right) + \; q(x)F(x) \;\; = \;\; 0 \tag{4.10}$$

mit

$$p(x) \;\; = \;\; \exp\left[\int^x dx^{'} \frac{p_1\left(x^{'}\right)}{p_0\left(x^{'}\right)}\right] \tag{4.11}$$

und

$$q(x) \;\; = \;\; \frac{p_2(x)}{p_0(x)} p(x) \; . \tag{4.12}$$

4.1.3 Beispiel: konfluente hypergeometrische Differentialgleichung

Als Beispiel betrachten wir die konfluente hypergeometrische DGL (3.122)

$$x\frac{d^2F}{dx^2} + \; (b-x)\frac{dF}{dx} - \; aF(x) = 0 \; , \tag{4.13}$$

d.h. in diesem Fall sind $p_0(x) = x$, $p_1(x) = b - x$ und $p_2(x) = -a$. Für die Funktion (4.4b) erhalten wir dann

$$\phi(x) = \exp\left[-\int^x dx^{'} \frac{b-x^{'}}{2x^{'}}\right] = \exp\left[-\frac{b}{2}\ln x + \frac{x}{2}\right] = x^{-b/2}e^{x/2} \; ,$$

so dass mit dem Ansatz (4.4a)

$$F(x) = \phi(x)f(x) = x^{-b/2}e^{x/2}f(x) \tag{4.14}$$

die Normalform der konfluenten hypergeometrischen DGL resultiert. Zur Berechnung von $J(x)$ gemäß Gleichung (4.9) verwenden wir

$$\frac{p_2}{p_0} = -\frac{a}{x} \; , \qquad \frac{p_1}{2p_0} = \frac{b-x}{2x} = \frac{b}{2x} - \frac{1}{2} \; , \qquad \frac{d}{dx}\left[\frac{p_1}{2p_0}\right] = -\frac{b}{2x^2}$$

und erhalten

$$\begin{aligned} J(x) &= -\frac{a}{x} - \left(\frac{b}{2x} - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{b}{2x^2} = \frac{b}{2x^2} - \frac{a}{x} - \left(\frac{b^2}{4x^4} - \frac{b}{2x} + \frac{1}{4}\right) \\ &= -\frac{1}{4} + \frac{b-2a}{2x} - \frac{b^2-2b}{4x^2} = \left[\frac{1}{4} + \frac{2a-b}{2x} + \frac{b^2-2b}{4x^2}\right] . \end{aligned}$$

Die Normalform der konfluenten hypergeometrischen DGL lautet dann

$$\frac{d^2f}{dx^2} = \left[\frac{1}{4} + \frac{a-(b/2)}{x} + \frac{b^2-2b}{4x^2}\right] f(x) . \tag{4.15}$$

Die sog. *Whittaker-Funktionen* $M_{\kappa,\mu}(x)$ und $W_{\kappa,\mu}(x)$ erfüllen die DGL

$$\frac{d^2M}{dx^2} = \left[\frac{1}{4} - \frac{\kappa}{x} + \frac{\mu^2-\frac{1}{4}}{x^2}\right] M . \tag{4.16}$$

Durch Vergleich der DGLn (4.14) und (4.15) finden wir

$$\kappa = \frac{b}{2} - a , \qquad \mu^2 - \frac{1}{4} = \frac{b^2-2b}{4}$$

so dass

$$\mu^2 = \frac{b^2-2b+1}{4} = \frac{(b-1)^2}{4} \rightarrow \mu = \frac{b-1}{2} .$$

Umgekehrt gilt $b = 1 + 2\mu$ und $a = (b/2) - \kappa = \mu - \kappa + (1/2)$.
Für die allgemeine Lösung von Gleichung (4.15) gilt dann mit Gleichung (4.14) und den Ergebnissen von Kap. 3.6.2

$$\begin{aligned} f_{1,2}(x) &= A_1 M_{\frac{b}{2}-a,\frac{b}{2}-\frac{1}{2}}(x) + A_2 W_{\frac{b}{2}-a,\frac{b}{2}-\frac{1}{2}}(x) = x^{b/2} e^{-x/2} F_{1,2}(x) \\ &= x^{\mu+\frac{1}{2}} e^{-x/2} \left[A_1 M\left(\mu-\kappa+\frac{1}{2}, 1+2\mu, x\right) \right. \\ &\quad \left. + A_2 U\left(\mu-\kappa+\frac{1}{2}, 1+2\mu, x\right) \right] . \end{aligned} \tag{4.17}$$

4.1.4 Riccati-Gleichung

Mit dem Ansatz

$$\frac{df(x)}{dx} = S(x) f(x) \tag{4.18}$$

lässt sich jede lineare homogene DGL 2. Ordnung in Normalform (4.1) in die nichtlineare Riccati-Gleichung transformieren. Gleichung (4.18) ist gleichbedeutend mit

$$f(x) = \exp\left[\int^x dx' \, S\left(x'\right)\right] . \tag{4.19}$$

Mit dem Ansatz (4.18) folgt

$$\frac{d^2f(x)}{dx^2} = S'f + Sf' = S'f + S^2 f = \left(S' + S^2\right) f ,$$

und wir erhalten für die Normalform (4.1) die *Riccati-Gleichung*

$$\frac{dS(x)}{dx} + S^2(x) + J(x) = 0 \tag{4.20}$$

für die Funktion $S(x)$. Die Riccati-Gleichung ist von 1. Ordnung in x, dafür aber nichtlinear aufgrund des Terms S^2.

4.2 WKB-Näherung (Methode von Liouville-Green)

4.2.1 Methode

Die Riccati-Gleichung (4.20) wird näherungsweise gelöst mit der Annahme

$$\left|\frac{dS(x)}{dx}\right| \ll S^2(x) \; , \tag{4.21}$$

deren Gültigkeit im nachhinein (aposteriori) zu überprüfen ist.
In **nullter** Näherung vernachlässigen wir dann in der Riccati-Gleichung (4.19) den ersten Term ($S^{'}$) gegen den quadratischen Term S^2 und erhalten

$$\begin{aligned} S_0^2(x) &\simeq -J(x) = \imath^2 J(x) \\ \text{und} \qquad S_0(x) &= \pm \imath J^{1/2}(x) \; . \end{aligned} \tag{4.22}$$

Mit dieser Näherung ist Gleichung (4.21) äquivalent zu

$$\begin{aligned} \left|\pm\imath\frac{1}{2}J^{-1/2}(x)\frac{dJ}{dx}\right| &\ll J^2 \; , \\ \text{oder} \qquad \left|\frac{\frac{dJ}{dx}}{2J^{3/2}}\right| &\ll 1 \; . \end{aligned} \tag{4.23}$$

Als verbesserte **erste** Näherung nehmen wir dann den Term $S^{'}$ in der Näherung $S^{'} \simeq S_0^{'}$ mit und erhalten

$$\left[S^{(1)}\right]^2(x) \simeq -J(x) - S_0^{'}(x) \; . \tag{4.24}$$

Nach Gleichung (4.22) gilt

$$S_0^{'}(x) = \frac{dS_0(x)}{dx} = \pm\imath\frac{1}{2}J^{-1/2}(x)\frac{dJ}{dx}$$

und damit für Gleichung (4.24)

$$\left[S^{(1)}\right]^2(x) \simeq -J(x) \mp \frac{\imath}{2}J^{-1/2}(x)\frac{dJ}{dx} = -J(x)\left[1 \pm \frac{\imath}{2}J^{-3/2}(x)\frac{dJ}{dx}\right] \; .$$

Wir erhalten die beiden Näherungslösungen

$$S_{1,2}^{(1)}(x) \simeq \pm\imath J^{1/2}(x)\left[1 \pm \frac{\imath}{2}J^{-3/2}(x)\frac{dJ}{dx}\right]^{1/2} \; .$$

Aufgrund von Bedingung (4.23) können wir die zweite Wurzel entwickeln und erhalten

$$\begin{aligned} S_{1,2}^{(1)}(x) &\simeq \pm\imath J^{1/2}(x)\left[1 \pm \frac{\imath}{4}J^{-3/2}(x)\frac{dJ}{dx}\right] \\ &= \pm\imath J^{1/2}(x) - \frac{1}{4}J^{-1}(x)\frac{dJ}{dx} \\ &= \pm\imath J^{1/2}(x) - \frac{1}{4}\frac{d\ln J(x)}{dx} \\ &= \pm\imath J^{1/2}(x) + \frac{d}{dx}\ln\left[J^{-1/4}(x)\right] . \end{aligned} \tag{4.25}$$

Verwenden wir die Näherungslösung (4.25) in Gleichung (4.19) dann erhalten wir die beiden WKB-Näherungslösungen

$$\begin{aligned} f_{1,2}(x) &= \exp\left[\int^x dx'\, S_{1,2}^{(1)}\left(x'\right)\right] \\ &= \exp\left[\pm\imath\int^x dx'\, J^{1/2}\left(x'\right) + \int^x dx'\,\frac{d}{dx'}\ln\left[J^{-1/4}\left(x'\right)\right]\right] \\ &= \exp\left[\pm\imath\int^x dx'\, J^{1/2}\left(x'\right) + \ln\left[J^{-1/4}(x)\right]\right] \\ &= \frac{1}{J^{1/4}(x)}\exp\left[\pm\imath\int^x dx'\, J^{1/2}\left(x'\right)\right] . \end{aligned} \tag{4.26}$$

Diese mathematische Näherungsmethode wurde ursprünglich von Liouville und Green entwickelt und später in der Quantenmechanik von Wentzel, Kramers und Brillouin (plus Jeffreys) bei Näherungslösungen der Schrödinger-Gleichung "wiederentdeckt". Man nennt sie daher heute kurz *WKB-Näherung*.

4.2.2 Anwendung auf die stationäre Schrödinger-Gleichung

Die stationäre Schrödinger-Gleichung ist eine lineare DGL in Normalform mit der Funktion (4.2)

$$J_s(x) = \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(x)\right] .$$

Wir definieren die *effektive Wellenzahl*

$$K(x) = J_s^{1/2}(x) = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(x)\right]\right)^{1/2} , \qquad \text{für} \quad E > V(x) \tag{4.27}$$

und

$$K(x) = -\imath\left(\frac{2m}{\hbar^2}\left[V(x) - E\right]\right)^{1/2} = -\imath\kappa(x) , \qquad \text{für} \quad V(x) > E . \tag{4.28}$$

Die Bedingung (4.23) für die Gültigkeit der WKB-Näherung kann alternativ geschrieben werden als

$$\left|\frac{d}{dx}J^{-1/2}(x)\right| \ll 1 \tag{4.29}$$

oder

$$\left|xJ^{1/2}(x)\right| \gg 1 . \tag{4.30}$$

Mit der effektiven Wellenzahl (4.27) lauten die Bedingungen (4.29) und (4.30)

$$\left|\frac{d}{dx}J_s^{-1/2}(x)\right| = \left|\frac{d}{dx}\frac{1}{K(x)}\right| \ll 1 \,,$$

und

$$|xK(x)| \gg 1 \,, \tag{4.31}$$

d.h. die dazugehörende effektive Wellenlänge $\lambda(x) = 2\pi/K(x)$ darf sich nur langsam ändern:

$$\left|\frac{d\lambda}{dx}\right| \ll 1 \,. \tag{4.32}$$

Für die Gültigkeit der WKB-Näherung bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung darf sich auf einer Strecke Δx die deBroglie-Wellenlänge nur um einen Betrag $\Delta\lambda$ ändern, der klein gegen Δx ist.
Dies ist gleichbedeutend mit schwachen änderungen des Potentials $V(x)$, denn mit

$$p(x) = \hbar K(x) = [2m(E - V(x))]^{1/2}$$

gilt einerseits

$$\left|\frac{dp}{dx}\right| = m\left|\frac{\frac{dV}{dx}}{p}\right| \,, \tag{4.33}$$

während Bedingung (4.31a),

$$\left|\frac{dK}{dx}\right| \ll K^2 = \frac{K}{\lambda} \,,$$

andererseits impliziert

$$\left|\frac{dp}{dx}\right| \ll \frac{p}{\lambda(x)} \,.$$

Mit Gleichung (4.33) folgt dann

$$\lambda(x)\left|\frac{dV}{dx}\right| \ll \frac{|p(x)|^2}{m} \,. \tag{4.34}$$

Die Änderung der potentiellen Energie über eine Wellenlänge muss sehr viel kleiner als die lokale kinetische Energie sein.
Die WKB-Gültigkeitsbedingung (4.34) ist in den *Umkehrpunkten* $x = u$ der Bewegung, wo

$$V(u) = E \quad \rightarrow \quad x = u \,, \tag{4.35}$$

nicht mehr erfüllt. Dies ist besonders ersichtlich an der WKB-Bedingung in der Form (4.31b): in den Umkehrpunkten ist die effektive Wellenzahl (4.27) $k_u = 0$ gleich Null, so dass $|K(x)x| \gg 1$ nicht erfüllt werden kann.
Wie können wir nun die WKB-Näherunglösung der Schrödinger-Gleichung aufstellen? Im *klassisch erlaubten* Bereich der Bewegung $E > V(x)$, gleichbedeutend mit $x \ll u$ (siehe Abb. 4.1), schreibt sich die WKB-Lösung (4.26) mit der effektiven Wellenzahl (4.27) als

$$\psi(x \ll u) \simeq \frac{C}{\sqrt{K(x)}}\exp\left[-\imath\int_u^x K(s)ds\right] + \frac{D}{\sqrt{K(x)}}\exp\left[+\imath\int_u^x K(s)ds\right] \tag{4.36}$$

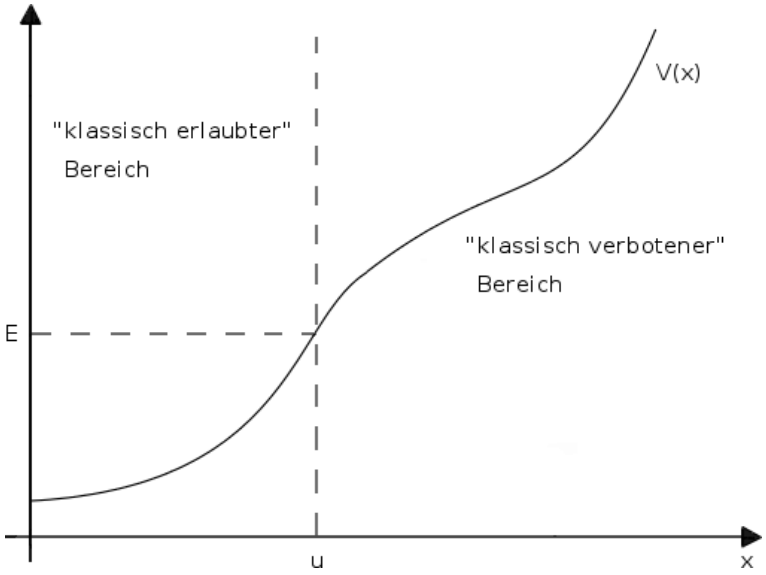

Abbildung 4.1: Klassisch erlaubte und verbotene Bereiche

mit noch zu bestimmenden Konstanten C und D. Im *klassisch verbotenen* Bereich der Bewegung $E < V(x)$, gleichbedeutend mit $x \gg u$, schreibt sich die WKB-Lösung (4.26) mit der effektiven Wellenzahl (4.28) als

$$\psi(x \gg u) \simeq \frac{A}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left[-\int_u^x \kappa(s)ds\right] + \frac{B}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left[+\int_u^x \kappa(s)ds\right] \tag{4.37}$$

mit ebenfalls noch zu bestimmenden Konstanten A und B.
Die unteren Integrationsgrenzen in den Integralen in den Lösungen (4.36) und (4.37) sind zwar beliebig; zur Eindeutigkeit haben wir sie zu $x = u$ gesetzt.
Wie ist nun die Relation der Konstanten A, B, C, D zueinander, wenn sie den gleichen quantenmechanischen Zustand, obwohl in unterschiedlichen Ortsbereichen, beschreiben? Die Anpassung von ψ und ψ' bei den Umkehrpunkten $x = u$ scheidet aus, weil dort, wie oben diskutiert wegen $K(u) = \kappa(u) = 0$, die WKB-Lösungen nicht gelten. Man sieht dies auch formal an den Lösungen (4.36) und (4.37), die bei $x = u$ wegen $K(u) = \kappa(u) = 0$ unendlich groß werden.
Es bietet sich folgender Ausweg an: wir entwickeln das Potential in der Nähe der Umkehrpunkte $x = u$ in eine Taylorreihe bis zur 1. Ordnung, so dass mit Gleichung (4.35)

$$V(x) - E \simeq V(u) + \frac{dV}{dx}_u (x-u) - E = \simeq \frac{dV}{dx}_u (x-u) = g(x-u)\ , \tag{4.38}$$

wobei die Konstante

$$g \equiv \frac{dV}{dx}_u \tag{4.39}$$

positiv ist für ein ansteigendes Potential.

Mit der Entwicklung (4.38) lautet die Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \; g(x-u)\psi = 0\,. \tag{4.40}$$

Wir transformieren auf die Variable

$$z \;=\; \left(\frac{2mg}{\hbar^2}\right)^{1/3}(x-u) = c_1(x-u)\,, \tag{4.41}$$

so dass

$$\frac{d}{dx} \;=\; \frac{dz}{dx}\frac{d}{dz} = c_1\frac{d}{dz}$$

und

$$\frac{d^2}{dx^2} \;=\; c_1^2\frac{d^2}{dz^2} = \left(\frac{2mg}{\hbar^2}\right)^{2/3}\frac{d^2}{dz^2}\,. \tag{4.42}$$

Eingesetzt in die Schrödinger-Gleichung (4.40) folgt dann

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2mg}{\hbar^2}\right)^{2/3}\frac{d^2\psi}{dz^2} + \; g\left(\frac{\hbar^2}{2mg}\right)^{1/3} z\psi \;=\; 0$$

oder

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} - \; z\psi(z) \;=\; 0\,. \tag{4.43}$$

Diese DGL ist ein Spezialfall der in Formel 8.494.10 von Gradstheyn & Ryzhik angegebenen DGL

$$\frac{dU^2}{dx^2} - \; c^2x^{2\nu-2}U = 0 \tag{4.44}$$

mit der Lösung

$$U(x) = x^{1/2}Z_{\frac{1}{2\nu}}\left(\imath\frac{c}{\nu}x^{\nu}\right)\,, \tag{4.45}$$

wobei $Z_\mu(\imath y) = I_\mu(y), K_\mu(y)$ modifizierte Bessel-Funktionen sind.
Im Fall von Gleichung (4.43) sind $2\nu - 2 = 1$ oder $\nu = 3/2$ und $c = 1$, so dass

$$U(x) = x^{1/2}Z_{1/3}\left(\imath\frac{2}{3}x^{3/2}\right)\,,$$

d.h. die allgemeine Lösung von Gleichung (4.43) ist

$$\psi(x) = z^{1/2}\left[\alpha_1 I_{1/3}\left(\frac{2}{3}z^{3/2}\right) + \alpha_2 K_{1/3}\left(\frac{2}{3}z^{3/2}\right)\right] \tag{4.46}$$

oder andere Linearkombinationen dieser beiden Fundamentallösungen.
Gebräuchlich sind die sog. *Airy-Funktionen* $\mathrm{Ai(z)}$ und $\mathrm{Bi(z)}$ erster und zweiter Art, die die DGL

$$\frac{du^2}{dz^2} - \; zu = 0 \tag{4.47}$$

erfüllen, und durch

$$u_1 \;=\; \mathrm{Ai}\,(\mathrm{z}) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{\mathrm{z}}{3}\right)^{1/2}\mathrm{K}_{1/3}\left(\frac{2\mathrm{z}^{3/2}}{3}\right) \tag{4.48}$$

$$u_2 \;=\; \mathrm{Bi}\,(\mathrm{z}) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{\mathrm{z}}{3}\right)^{1/2}\left[\mathrm{I}_{-1/3}\left(\frac{2\mathrm{z}^{3/2}}{3}\right) + \mathrm{I}_{1/3}\left(\frac{2\mathrm{z}^{3/2}}{3}\right)\right] \tag{4.49}$$

gegeben sind.
Für große Argumente ($|z| \gg 1$) gelten die asymptotischen Entwicklungen

$$\text{Ai } (\text{z}, |\text{z}| \gg 1) \simeq \frac{1}{2\pi^{1/2}} z^{-1/4} e^{-\frac{2}{3}z^{3/2}} \tag{4.50}$$

und

$$\text{Bi } (\text{z}, |\text{z}| \gg 1) \simeq \frac{1}{\pi^{1/2}} z^{-1/4} e^{\frac{2}{3}z^{3/2}} \ . \tag{4.51}$$

Für negative Argumente ($z \to -z$) gilt mit den Bessel-Funktionen $J_\mu(y)$

$$\text{Ai } (-\text{z}) = \frac{z^{1/2}}{3}\left[J_{-1/3}\left(\frac{2z^{3/2}}{3}\right) + J_{1/3}\left(\frac{2z^{3/2}}{3}\right)\right] \tag{4.52}$$

und

$$\text{Bi } (-\text{z}) = \frac{z^{1/2}}{3}\left[J_{-1/3}\left(\frac{2z^{3/2}}{3}\right) - J_{1/3}\left(\frac{2z^{3/2}}{3}\right)\right] \tag{4.53}$$

mit den asymptotischen Entwicklungen

$$\text{Ai } (-\text{z}, |\text{z}| \gg 1) \simeq \pi^{-1/2}|z|^{-1/4}\cos\left(\frac{2}{3}|z|^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right) \tag{4.54}$$

und

$$\text{Bi } (-\text{z}, |\text{z}| \gg 1) \simeq -\pi^{-1/2}|z|^{-1/4}\sin\left(\frac{2}{3}|z|^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right) \ . \tag{4.55}$$

Als Lösung für Schrödinger-Gleichung (4.43) mit dem linearisierten Potential notieren wir

$$\psi_p(z) = \alpha_1 \text{Ai } (\text{z}) + \alpha_2 \text{Bi } (\text{z}) \ , \tag{4.56}$$

wobei $z(x)$ durch Gleichung (4.41) bestimmt ist.
Wie in Abb. 4.2 skizziert ist, gilt die Lösung (4.56) in der Umgebung der Umkehrpunkte $x = u$ der Bewegung, dem Anpassungsbereich. Wir müssen nun die WKB-Lösungen (4.36) und (4.37) auf beiden Seiten des Umkehrpunkts $x = u$ an die Lösung (4.56) im Anpassungsbereich anpassen und dabei die Werte der Konstanten A, B, C, D, α_1 und α_2 bestimmen. Der Umkehrpunkt entspricht in der Variablen z nach Gleichung (4.41) gerade dem Punkt $z = 0$ (siehe Abb. 4.3). Bei der Anpassung benutzen wir die asymptotische Entwicklung der Lösung (4.56) für $|z| \gg 1$.
Im **Überlappungsbereich 1** ($x < u$, d.h. $z < 0$) gilt die WKB-Lösung (4.36)

$$\psi \simeq \frac{C}{\sqrt{K(x)}} \exp\left[-\imath \int_u^x K(s)ds\right] + \frac{D}{\sqrt{K(x)}} \exp\left[+\imath \int_u^x K(s)ds\right] \tag{4.57}$$

und für die Lösung (4.56) erhalten wir mit den Entwicklungen (4.54)–(4.55)

$$\psi_p \simeq \alpha_1 \pi^{-1/2}|z|^{-1/4}\cos\left(\frac{2}{3}|z|^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right) - \alpha_2 \pi^{-1/2}|z|^{-1/4}\sin\left(\frac{2}{3}|z|^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right) \ . \tag{4.58}$$

Im **Überlappungsbereich 2** ($x > u$, d.h. $z > 0$) gilt die WKB-Lösung (4.37)

$$\psi \simeq \frac{A}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left[-\int_u^x \kappa(s)ds\right] + \frac{B}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left[+\int_u^x \kappa(s)ds\right] \ .$$

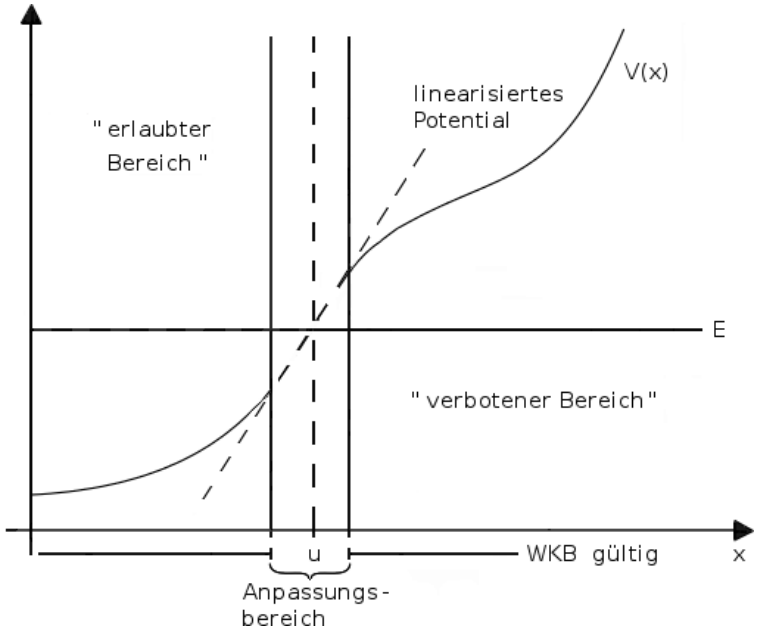

Abbildung 4.2: Anpassungsbereich und klassisch erlaubte und verbotene Bereiche im Ortsraum x

Damit $\psi(x=\infty)=0$ ist, muss die Konstante $B=0$ sein, so dass

$$\psi(x>u) \simeq \frac{A}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left[-\int_u^x \kappa(s)ds\right] . \tag{4.59}$$

Für die Lösung (4.56) erhalten wir mit den Entwicklungen (4.50)–(4.51)

$$\psi_p \simeq \pi^{-1/2} z^{-1/4} \left(\frac{\alpha_1}{2} e^{-\frac{2}{3}z^{3/2}} + \alpha_2 e^{\frac{2}{3}z^{3/2}}\right) . \tag{4.60}$$

Für die effektive Wellenzahl (4.28) erhalten wir im Überlappungsbereich mit $V(x)-E \simeq g(x-u)$

$$\kappa = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\left[V(x)-E\right]\right)^{1/2} = \left(\frac{2mg}{\hbar^2}(x-u)\right)^{1/2} ,$$

so dass

$$\int_u^x \kappa(s)ds = \frac{2}{3}\left(\frac{2mg}{\hbar^2}\right)^{1/2}(x-u)^{3/2}$$

und damit für Lösung (4.59)

$$\psi(x>u) \simeq \frac{A}{\left(2mg\hbar^2(x-u)^{1/4}\right)} \exp\left[-\frac{2}{3}\left(\frac{2mg}{\hbar^2}\right)^{1/2}(x-u)^{3/2}\right] ,$$

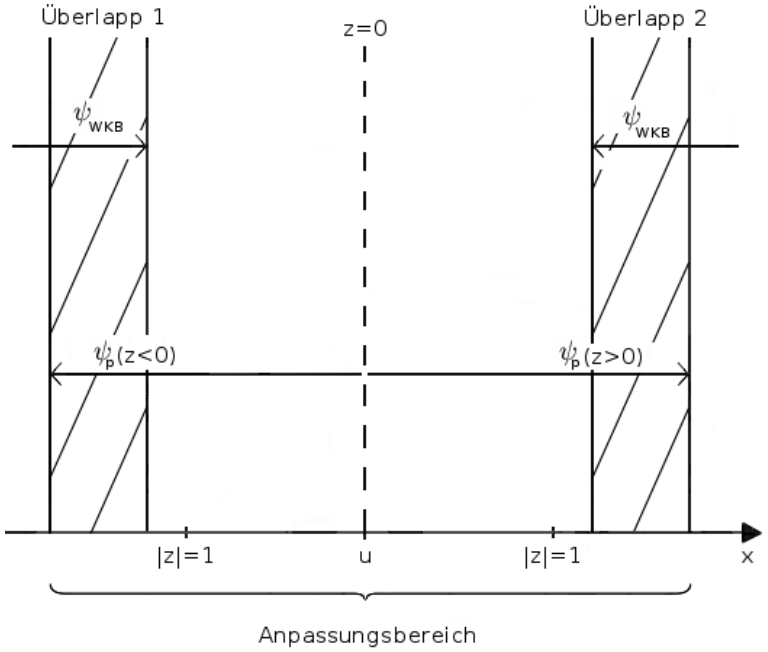

Abbildung 4.3: Umkehrpunkt, Anpassungsbereich und Lösungsüberlappungsbereiche mit den WKB-Lösungen als Funktion der Variblen z

oder unter Ausnutzung von Gleichung (4.41),

$$z = \left(\frac{2mg}{\hbar^2}\right)^{1/3}(x-u)\,,$$

als Funktion der Variablen z

$$\psi(z) = A\frac{\hbar^{1/3}}{(2mg)^{1/6}z^{1/4}}e^{-\frac{2}{3}z^{3/2}}\,. \tag{4.61}$$

Der Vergleich der Lösungen (4.40) und (4.60) ergibt dann

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= 0 \\ \text{und} \qquad \frac{\alpha_1}{2\pi^{1/2}} &= A\frac{\hbar^{1/3}}{(2mg)^{1/6}} \\ \text{oder} \qquad \alpha_1 &= \frac{\pi^{1/2}\,\hbar^{1/3}\,2^{5/6}}{(mg)^{1/6}}A\,. \end{aligned} \tag{4.62}$$

Ergebnis (4.62) impliziert im Überlappungsbereich 1 für Lösung (4.58)

$$\begin{aligned} \psi_p &\simeq \alpha_1\pi^{-1/2}|z|^{-1/4}\cos\left(\frac{2}{3}|z|^{3/2}-\frac{\pi}{4}\right) \\ &= \frac{\alpha_1}{2\pi^{1/2}|z|^{1/4}}\left[\exp\left(\imath\frac{2}{3}|z|^{3/2}-\frac{\imath\pi}{4}\right)+\exp\left(-\imath\frac{2}{3}|z|^{3/2}+\frac{\imath\pi}{4}\right)\right] \end{aligned} \tag{4.63}$$

und hier gilt $z < 0$.
Für die effektive Wellenzahl (4.27) erhalten wir im Überlappungsbereich mit $E - V(x) \simeq g(u-x)$

$$K(x) = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(x)\right]\right)^{1/2} = \left(\frac{2mg}{\hbar^2}(u-x)\right)^{1/2} ,$$

so dass $$\int_u^x K(s)ds = -\frac{2}{3}\left(\frac{2mg}{\hbar^2}\right)^{1/2}(u-x)^{3/2} = \frac{2}{3}z^{3/2} ,$$

aber z negativ, und

$$\begin{aligned} K^{1/2}(x) &= \left[\frac{2mg}{\hbar^2}(u-x)\right]^{1/4} \\ &= \left(\frac{2mg}{\hbar^2}\right)^{\frac{2}{3}\cdot 1/4}\left[\left(\frac{2mg}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{3}}(u-x)\right]^{1/4} \\ &= \left(\frac{2mg}{\hbar^2}\right)^{1/6}(-z)^{1/4} . \end{aligned} \tag{4.64}$$

Für die WKB-Lösung (4.57) finden wir damit

$$\psi \simeq \frac{\hbar^{1/3}}{(2mg)^{1/6}|z|^{1/4}}\left[C\exp\left(\imath\frac{2}{3}|z|^{3/2}\right) + D\exp\left(-\imath\frac{2}{3}|z|^{3/2}\right)\right] . \tag{4.65}$$

Der Vergleich der Lösungen (4.63) und (4.65) liefert die Anschlussformeln

$$\frac{\hbar^{1/3}}{(2mg)^{1/6}}C = \frac{\alpha_1}{2\pi^{1/2}}e^{\frac{-\imath\pi}{4}} , \qquad \frac{\hbar^{1/3}}{(2mg)^{1/6}}D = \frac{\alpha_1}{2\pi^{1/2}}e^{\frac{\imath\pi}{4}}$$

so dass $$C = \frac{\alpha_1}{2\pi^{1/2}}\frac{(2mg)^{1/6}}{\hbar^{1/3}}e^{\frac{-\imath\pi}{4}} , \qquad D = \frac{\alpha_1}{2\pi^{1/2}}\frac{(2mg)^{1/6}}{\hbar^{1/3}}e^{\frac{\imath\pi}{4}} .$$

Gleichung (4.62) eingesetzt ergibt dann

$$C = \frac{1}{2\pi^{1/2}}\frac{(2mg)^{1/6}}{\hbar^{1/3}}e^{\frac{-\imath\pi}{4}}\frac{\pi^{1/2}\hbar^{1/3}2^{5/6}}{(mg)^{1/6}}A = Ae^{\frac{-\imath\pi}{4}} \tag{4.66}$$

und $$D = Ae^{\frac{+\imath\pi}{4}} . \tag{4.67}$$

Damit erhalten wir letztlich für die WKB-Lösungen (4.36) und (4.37)

$$\begin{aligned} \psi(x<u) &\simeq \frac{A}{\sqrt{K(x)}}\left(\exp\left[-\imath\int_u^x K(s)ds - \frac{\imath\pi}{4}\right]\right. \\ &\quad \left. + \exp\left[\imath\int_u^x K(s)ds + \frac{\imath\pi}{4}\right]\right) \\ &= \frac{2A}{\sqrt{K(x)}}\cos\left[\int_u^x ds\,K(s) + \frac{\pi}{4}\right] \end{aligned} \tag{4.68}$$

und $$\psi(x>u) \simeq \frac{A}{\sqrt{|K(x)|}}\exp\left[-\int_u^x ds\,|K(s)|\right] . \tag{4.69}$$

Aufgrund der Symmetrie $\cos(-t) = \cos t$ und der Beziehung $\cos t = \sin(t + \frac{\pi}{2})$ gilt

$$\begin{aligned} \cos\left[\int_u^x ds\, K(s) + \frac{\pi}{4}\right] &= \cos\left[-\int_x^u ds\, K(s) + \frac{\pi}{4}\right] \\ \cos\left[\int_x^u ds\, K(s) - \frac{\pi}{4}\right] &= \sin\left[\int_x^u ds\, K(s) + \frac{\pi}{4}\right] , \end{aligned}$$

so dass

$$\psi(x) \simeq \begin{cases} \frac{2A}{\sqrt{K(x)}} \sin\left[\int_x^u ds\, K(s) + \frac{\pi}{4}\right] & \text{for} \quad x < u \\ \frac{A}{\sqrt{|K(x)|}} \exp\left[-\int_u^x ds\, |K(s)|\right] & \text{for} \quad x \geq u \end{cases} . \tag{4.70}$$

Nach Vorraussetzung gilt die Lösung (4.70) für ansteigendes Potential $(dV/dx)_{x=u} > 0$ im Umkehrpunkt $x = u$ (siehe Abb. 4.4a). Für abfallendes Potential $(dV/dx)_{x=v} > 0$ an einem

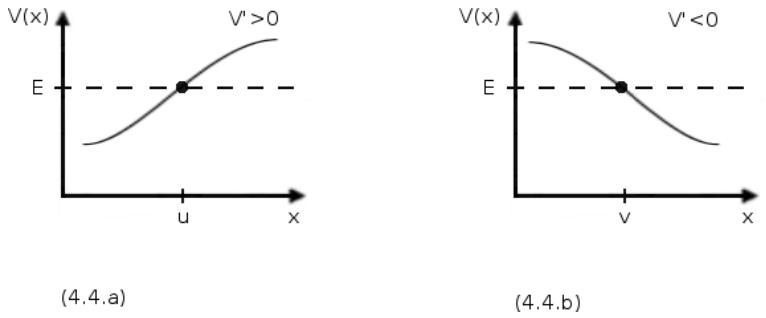

Abbildung 4.4: Ansteigende **(a)** und abfallende **(b)** Potentiale im Umkehrpunkt

Umkehrpunkt $x = v$ (siehe Abb. 4.4b) ergibt sich (Übungsaufgabe) in analoger Weise

$$\psi(x) \simeq \begin{cases} \frac{G}{\sqrt{|K(x)|}} \exp\left[-\int_x^v ds\, |K(s)|\right] & \text{for} \quad x < v \\ \frac{2G}{\sqrt{K(x)}} \sin\left[\int_v^x ds\, K(s) + \frac{\pi}{4}\right] & \text{for} \quad x \geq v \end{cases} . \tag{4.71}$$

Wir betrachten jetzt den Fall eines *Potentialwalls* (siehe Abb. 4.5). Im inneren Bereich $v < x < u$ lässt sich die Wellenfunktion sowohl nach Gleichung (4.70) als auch nach Gleichung (4.71) darstellen, d.h.

$$\begin{aligned} \psi(x) &\simeq \frac{2A}{\sqrt{K(x)}} \sin\Theta_u(x) , \quad \text{mit} \quad \Theta_u(x) = \int_x^u ds\, K(s) + \frac{\pi}{4} \\ \text{oder} \qquad \psi(x) &\simeq -\frac{2G}{\sqrt{K(x)}} \sin\Theta_v(x) , \quad \text{mit} \quad \Theta_v(x) = -\int_v^x ds\, K(s) - \frac{\pi}{4} . \end{aligned}$$

Die Argumente der jeweiligen Sinus-Funktionen müssen gleich sein (A und $-G$ werden bei der Normalisierung der Wellenfunktion berücksichtigt), so dass

$$\Theta_u = \Theta_v + n\pi , \quad n = 1, 2, 3, \ldots , \tag{4.72}$$

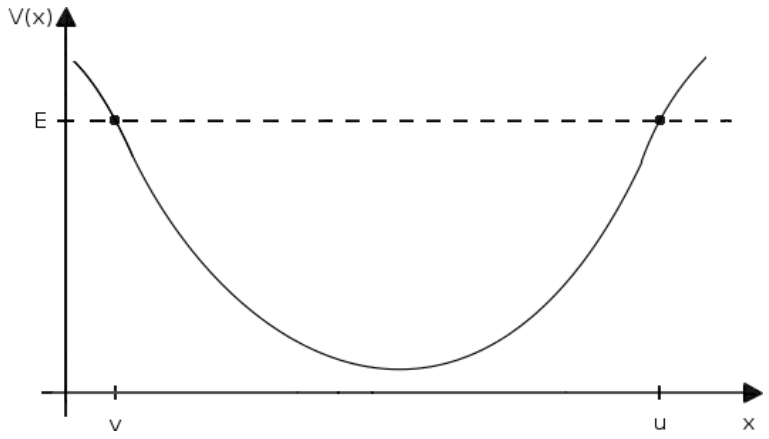

Abbildung 4.5: Potentialwall

oder nach Einsetzen

$$\int_x^u ds\, K(s) + \frac{\pi}{4} = -\int_v^x ds\, K(s) - \frac{\pi}{4} + n\pi \; . \tag{4.73}$$

Ordnen und Zusammenfassen ergibt

$$\begin{aligned} \int_v^x ds\, K(s) + \int_x^u ds\, K(s) &= \int_v^u ds\, K(s) = n\pi - \frac{1}{2} \\ \text{also} \qquad \int_v^u ds\, K(s) &= \left(n - \frac{1}{2}\right)\pi \; , \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \; . \end{aligned} \tag{4.74}$$

Diese Gleichung für die effektive Wellenzahl (4.27) bestimmt die erlaubten Energien in einem Potentialwall mit ab- und aufsteigenden Potential.

4.2.3 Anwendung: Linearer harmonischer Oszillator (III)

Mit dem Oszillator-Potential (3.31) $V(x) = m\omega^2 x^2/2$ folgt für die effektive Wellenzahl (4.27)

$$K(x) = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(x)\right]\right)^{1/2} = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m\left(E - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right)} \; . \tag{4.75}$$

Für die Umkehrpunkte der Bewegung $K(u) = 0$ folgt

$$u_{1,2} = \pm q \; , \qquad q = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$$

gemäß Gleichung (4.74) berechnen wir das Integral

$$I = \int_{x_1}^{x_2} dx\, K(x) = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\int_{-q}^{q} dx\, \sqrt{1 - \frac{m\omega^2}{2E}x^2} \; .$$

Mit der Substitution $y = \sqrt{\frac{m\omega^2}{2E}}x$ gilt

$$\frac{dx}{dy} = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$$

und für $x = \pm q$ ist $y = \pm 1$, so dass

$$I = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}\int_{-1}^{1} dy\,(1-y^2)^{1/2} = \frac{2E}{\hbar\omega}2\int_0^1 dy\,(1-y^2)^{1/2}\ .$$

Wie man durch Differenzieren leicht überprüft, ist

$$\int_0^z dy\,(1-y^2)^{1/2} = \frac{z}{2}(1-z^2)^{1/2} + \frac{1}{2}\arcsin z\ , \tag{4.76}$$

und wir erhalten

$$I = \frac{4E}{\hbar\omega}\frac{1}{2}\arcsin(1) = \frac{2E}{\hbar\omega}\frac{\pi}{2} = \frac{\pi E}{\hbar\omega}\ .$$

Gleichung (4.74) ergibt dann

$$\begin{aligned} \frac{\pi E}{\hbar\omega} &= \left(n-\frac{1}{2}\right)\pi \\ \text{oder} \qquad E &= E_n = \left(n-\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\ , \qquad n = 1,2,3,\ldots \end{aligned} \tag{4.77}$$

Der Vergleich mit dem früheren Ergebnis (3.46) und (3.47) zeigt, dass die WKB-Methode das exakte Ergebnis für die Energieeigenwerte liefert.

4.2.4 Rezept zur approximativen Lösung linearer homogener Differentialgleichungen 2. Ordnung

Gegeben sei eine lineare homogene DGL 2. Ordnung

$$p_0(x)\frac{d^2F(x)}{dx^2} + p_1(x)\frac{dF(x)}{dx} + p_2(x)F(x) = 0 \tag{4.78}$$

mit beliebigen Funktionen $p_0(x), p_1(x), p_2(x)$.
1. Schritt: Umwandlung der DGL (4.78) in Normalform durch Ansatz

$$F(x) = \phi(x)f(x)\ , \qquad \phi(x) = \exp\left[-\int^x dx'\,\frac{p_1\left(x'\right)}{2p_2(x')}\right]\ ,$$

Man erhält

$$\frac{d^2f(x)}{dx^2} + J(x)f(x) = 0 \tag{4.79}$$

mit

$$J(x) = \frac{p_2(x)}{p_0(x)} - \left(\frac{p_1(x)}{2p_0(x)}\right)^2 - \frac{1}{2}\frac{d}{dx}\left(\frac{p_1(x)}{p_0(x)}\right)\ . \tag{4.80}$$

2. Schritt: WKB-Lösung von Gleichung (4.80)

$$f_{1,2}(x) \propto \frac{1}{J^{1/4}(x)} \exp\left[\pm\imath \int^x dx' \, J^{1/2}\left(x'\right)\right] \tag{4.81}$$

ist gültig für $|J^{1/2}(x)x| \gg 1$.
Aus der WKB-Lösung (4.81) lässt sich oft das asymptotische Verhalten der Lösungen ablesen und ebenso günstige Substitutionen zur Berechnung der exakten Lösung.
In Bereichen $|J^{1/2}(x)x| \ll 1$, in denen die WKB-Lösung nicht gilt, entwickelt man $J(x) = j_o + j_1 x$ bis zur ersten Ordnung und verwendet die Airy-Funktions-Lösungen (siehe Gleichungen (4.38–4.49)).

4.2.5 Rezept zur approximativen Lösung selbstadjungierter linearer Differentialgleichungen 2. Ordnung

Gegeben sei eine lineare homogene DGL 2. Ordnung in selbstadjungierter Form

$$\frac{d}{dx}\left[p(x)\frac{dF(x)}{dx}\right] + \; q(x)F(x) = 0 \tag{4.82}$$

mit beliebigen Funktionen $p(x), q(x)$. Wie wir in Kap. 4.1.2 gezeigt haben, kann jede linerae DGL der Form (4.78) auf diese Form gebracht werden.
1. Schritt: Wir multiplizieren Gleichung (4.82) mit $p(x)$:

$$p(x)\frac{d}{dx}\left[p(x)\frac{dF(x)}{dx}\right] + \; p(x)q(x)F(x) = 0 \tag{4.83}$$

und führen eine neue Variable t ein, die durch

$$p(x)\frac{d}{dx} = \frac{d}{dt} \tag{4.84}$$

bestimmt ist. Gleichung (4.84) ergibt

$$\frac{dt}{dx} \;=\; \frac{1}{p(x)} \tag{4.85}$$

oder

$$t(x) \;=\; \int^x \frac{dx'}{p\left(x'\right)} \; . \tag{4.86}$$

Aus DGL (4.82) wird dann

$$\frac{d^2F(t)}{dt^2} + \; J(t)F(t) = 0 \tag{4.87}$$

eine DGL in Normalform mit

$$J(t) = p(x(t))q(x(t)) \; . \tag{4.88}$$

2. Schritt: Die WKB-Näherung von Gleichung (4.88) ergibt

$$\begin{aligned} F_{1,2}(t) &\propto \frac{1}{J^{1/4}(t)} \exp\left[\pm\imath \int^t dt'\, J^{1/2}\left(t'\right)\right] \\ &= \frac{1}{[p(x)q(x)]^{1/2}} \exp\left[\pm\imath \int^x dx'\, \frac{dt'}{dx'} p^{1/2}\left(x'\right) q^{1/2}\left(x'\right)\right] , \end{aligned} \tag{4.89}$$

so dass mit

$$\frac{dt'}{dx'} = \frac{1}{p\,(')}$$

nach Gleichung (4.85)

$$F_{1,2}(x) \propto \frac{1}{[p(x)q(x)]^{1/2}} \exp\left[\pm\imath \int^x dx'\, \frac{q^{1/2}\,(x')}{p^{1/2}\,(x')}\right] . \tag{4.90}$$

Diese Näherungslösungen sind gültig für

$$\left|\frac{d}{dt} J^{-1/2}(t)\right| \ll 1 ,$$

d.h. mit den Gleichungen (4.84) und (4.88)

$$\left|p(x)\frac{d}{dx}\left[p^{-1/2}(x)q^{-1/2}(x)\right]\right| \ll 1 . \tag{4.91}$$

Wir merken abschließend an, dass die Inversion $x = x(t)$ von Gleichung (4.86) nicht explizit nötig ist, um die Näherungslösung (4.90) zu erhalten.

4.3 Anwendung: α-Ze rfall, Tunneleffekt

Eine weitere Anwendung der WKB-Methode betrifft den α-Zerfall der Atomkerne. Diese Anwendung wurde 1928 von Gamow und unabhängig von Condon und Gurney zur erfolgreichen Erklärung des Geiger-Nutall-Gesetzes durchgeführt und trug wesentlich zur damaligen Anerkennung der Quantenmechanik bei.
Man beobachtete die spontane Umwandlung von Atomkernen durch Emission eines α-Teilchens (= He-Kern), z.B. von Polonium zu Blei:

$$^{212}\mathrm{Po} \rightarrow \alpha + {}^{208}\mathrm{Pb}\,, \quad \tau_{1/2} = 3 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{s}\,, \quad E_\alpha = 8.953\ \ \mathrm{MeV}$$

und

$$^{210}\mathrm{Po} \rightarrow \alpha + {}^{206}\mathrm{Pb}\,, \quad \tau_{1/2} = 1.2 \cdot 10^{7}\ \mathrm{s}\,, \quad E_\alpha = 5.408\ \ \mathrm{MeV}\,.$$

Das *Geiger-Nutall-Gesetz* besagt, dass die beobachteten Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ des α-Zerfalls mit den kinetischen Energien E_α gemäß

$$\log_{10}\tau_{1/2} = 1.61\left[\frac{Z_1}{E_\alpha^{1/2}} - Z_1^{2/3}\right] - 28.9 \tag{4.92}$$

korreliert sind, wobei Z_1 die Kernladungszahl des Tochterkerns ist.

4.3.1 Tunneleffekt

Wir betrachten zunächst die in Abb. 4.6 gezeigte Potentialstufe mit $E < V$. Wir approximieren dabei das wahre Potential $V(x)$ im Bereich $0 \leq x \leq a$ durch die Konstrante $V(x) \simeq V_0$:
1) links der Barriere ($x < 0$) setzt sich die Wellenfunktion

$$\psi(x) = Ae^{\imath kx} + Be^{-\imath kx} \ , \quad k = \sqrt{2mE}/\hbar$$

aus einer einlaufenden (mit Amplitude A) und einer reflektierten (mit Amplitude B) Welle zusammen.

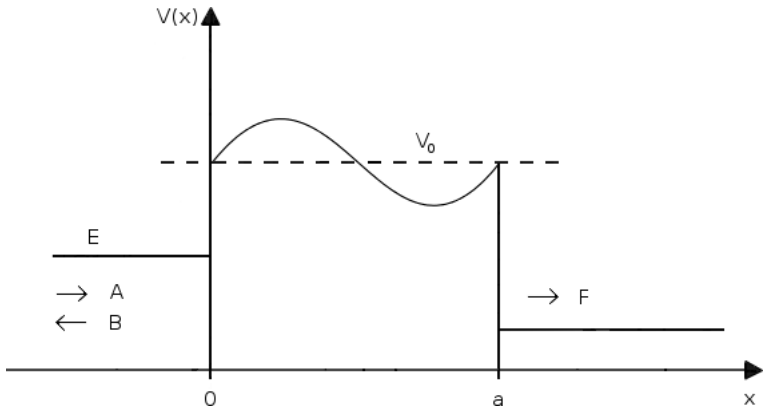

Abbildung 4.6: Durchtunneln einer Potentialstufe

2) rechts der Barriere ($x > a$) haben wir die transmittierte Welle

$$\psi(x) = Fe^{\imath kx} \ .$$

Wir wollen die sog. *Tunnelwahrscheinlichkeit*

$$T = \left|\frac{F}{A}\right|^2 \tag{4.93}$$

berechnen.
3) im klassisch verbotenen Tunnelbereich ($0 \leq x \leq a$) ergibt die WKB-Näherung analog zu Gleichung (4.37)

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{\kappa}}e^{\kappa x} + \frac{D}{\sqrt{\kappa}}e^{-\kappa x}$$

mit $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$.
Aus der Stetigkeit von ψ und ψ' erhalten wir als Anschlussbedingungen bei $x = 0$:

$$A + B = \frac{C}{\sqrt{\kappa}} + \frac{D}{\sqrt{\kappa}} \tag{4.94}$$

und

$$\imath kA - \imath kB = C\kappa^{1/2} - D\kappa^{1/2}$$

oder

$$A - B = \frac{\kappa^{1/2}}{\imath k}(C - D) \ . \tag{4.95}$$

Ebenso erhalten wir als Anschlussbedingungen bei $x = a$:

$$\frac{C}{\sqrt{\kappa}}e^{\kappa a} + \frac{D}{\sqrt{\kappa}}e^{-\kappa a} = Fe^{\imath ka} \tag{4.96}$$

und

$$C\kappa^{1/2}e^{\kappa a} - D\kappa^{1/2}e^{-\kappa a} = \imath kFe^{\imath ka}\ . \tag{4.97}$$

Die Addition von Gleichungen (4.94) und (4.95) ergibt

$$A = \frac{1}{2\kappa^{1/2}}\left[C\left(1 - \imath\frac{\kappa}{k}\right) + D\left(1 + \imath\frac{\kappa}{k}\right)\right]\ . \tag{4.98}$$

Die Addition von Gleichungen (4.96) und (4.97) ergibt

$$C = \frac{\kappa^{1/2}}{2}e^{-\kappa a}Fe^{\imath ka}\left[1 + \imath\frac{k}{\kappa}\right]\ , \tag{4.99}$$

während die Subtraktion von Gleichungen (4.96) und (4.97) auf

$$D = \frac{\kappa^{1/2}}{2}e^{\kappa a}Fe^{\imath ka}\left[1 - \imath\frac{k}{\kappa}\right] \tag{4.100}$$

führt. Setzen wir diese beiden Ergebnisse in Gleichung (4.98) ein, erhalten wir

$$\begin{aligned}
A &= \frac{F}{4}e^{\imath ka}\left[\left(1 - \imath\frac{\kappa}{k}\right)\left(1 + \imath\frac{k}{\kappa}\right)e^{-\kappa a} + \left(1 + \imath\frac{\kappa}{k}\right)\left(1 - \imath\frac{k}{\kappa}\right)e^{\kappa a}\right] \\
&= \frac{F}{4k\kappa}e^{\imath ka}\left[(k - \imath\kappa)(\kappa + \imath k)e^{-\kappa a} + (k + \imath\kappa)(\kappa - \imath k)e^{\kappa a}\right] \\
&= \frac{Fe^{\imath ka}}{4k\kappa}\left[\left(k\kappa - \imath\kappa^2 + \imath k^2 - \imath^2 k\kappa\right)e^{-\kappa a} + \left(k\kappa + \imath\kappa^2 - \imath k^2 - \imath^2 k\kappa\right)e^{\kappa a}\right] \\
&= \frac{Fe^{\imath ka}}{4k\kappa}\left[\left(2k\kappa + \imath\left(k^2 - \kappa^2\right)\right)e^{-\kappa a} + \left(2k\kappa + \imath\left(\kappa^2 - k^2\right)\right)e^{\kappa a}\right] \\
&= \frac{Fe^{\imath ka}}{4k\kappa}\left[2k\kappa\left(e^{\kappa a} + e^{-\kappa a}\right) + \imath\left(\kappa^2 - k^2\right)\left(e^{\kappa a} - e^{-\kappa a}\right)\right] \\
&= \frac{Fe^{\imath ka}}{2k\kappa}\left[2k\kappa\cosh(\kappa a) + \imath\left(\kappa^2 - k^2\right)\sinh(\kappa a)\right] \\
&= Fe^{\imath ka}\left[\cosh(\kappa a) + \frac{\imath}{2}\left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right)\sinh(\kappa a)\right]\ .
\end{aligned} \tag{4.101}$$

Für die Tunnelwahrscheinlichkeit (4.93) folgt dann

$$\begin{aligned} T &= \left|\frac{F}{A}\right|^2 = \left(\frac{F}{A}\right)\left(\frac{F}{A}\right)^* \\ &= \left[\cosh(\kappa a) + \frac{\imath}{2}\left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right)\sinh(\kappa a)\right]^{-1} \times \left[\cosh(\kappa a) - \frac{\imath}{2}\left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right)\sinh(\kappa a)\right]^{-1} \\ &= \left[\cosh^2(\kappa a) + \frac{1}{4}\left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right)^2 \sinh^2(\kappa a)\right]^{-1} \\ &= \left[1 + \sinh^2(\kappa a) + \frac{1}{4}\left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right)^2 \sinh^2(\kappa a)\right]^{-1} \\ &= \left[1 + \left[1 + \frac{\left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right)^2}{4}\right]\sinh^2(\kappa a)\right]^{-1} . \end{aligned} \tag{4.102}$$

Im Grenzfall hoher und tiefer Potentialbarrieren ist

$$\kappa a \gg 1 ,$$

so dass

$$\sinh(\kappa a) \simeq \frac{1}{2}e^{\kappa a}$$

und

$$\begin{aligned} T &\simeq 4e^{-2\kappa a}\left[1 + \frac{\left(\kappa^2 - k^2\right)^2}{4\kappa^2 k^2}\right]^{-1} \\ &= \frac{16\kappa^2 k^2}{4\kappa^2 k^2 + k^4 - 2\kappa^2 k^2 + \kappa^4} e^{-2\kappa a} \\ &= \frac{(4\kappa k)^2}{\left(k^2 + \kappa^2\right)^2} e^{-2\kappa a} . \end{aligned} \tag{4.103}$$

Die Tunnelwahrscheinlichkeit (4.103) ist im wesentlichen durch den sog. *Gamow-Faktor*

$$T \simeq e^{-2\kappa a} = e^{-2\int_0^a |K(x)| dx} \tag{4.104}$$

wobei

$$K(x) = \sqrt{2m\left(E - V(x)\right)}/\hbar \tag{4.105}$$

die effektive Wellenzahl (4.27) ist.

4.3.2 Anwendung auf den α-Zerfall

Ein α-Teilchen ist identisch zu einem He-Kern und besteht aus zwei Protonen und zwei Neutronen. Wegen seiner positiven Ladung $(+2e)$ wird es vom verbeibenden Tochterkern mit der Ladung $(+Z_1 e)$ abgestoßen, sobald es den Kernbindungskräften entkommt. Gamow beschrieb das Gesamtpotential als die Überlagerung (siehe Abb. 4.7) von

(a) einer negativen Potentialschwelle, die die anziehende Kernbindungskraft beschreibt, bis zum Radius des Kerns r_1,

und

(b) dem abstoßenden Coulombpotential

$$V(r) = \frac{Q_1 Q_2}{r} = \frac{2Z_1 e^2}{r} \; . \tag{4.106}$$

Das α-Teilchen mit der Energie E muss das Coulomb-Potential durchtunneln. Der äußere Umkehrpunkt r_2 der Tunnelbewegung ist dann durch

$$E = V(r_2) = \frac{2Z_1 e^2}{r_2} \tag{4.107}$$

bestimmt.

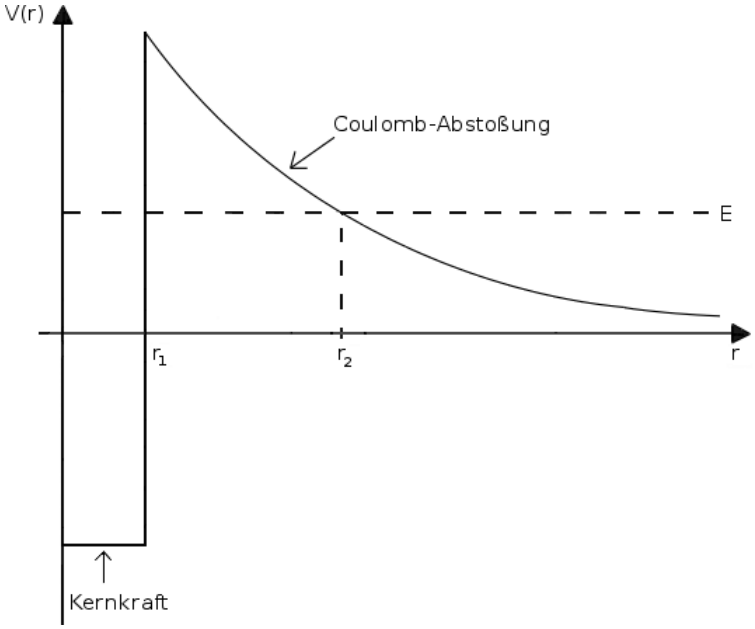

Abbildung 4.7: Approximation des Gesamtpotential beim α-Zerfall

Mit Gleichungen (4.104)–(4.105) erhalten wir dann für die Tunnelwahrscheinlichkeit mit $a = r_2$

$$T = \exp\left[-2\int_{r_1}^{r_2} dr \, \frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\left|\sqrt{E - \frac{2Z_1 e^2}{r}}\right|\right] = e^{-\gamma} \tag{4.108}$$

mit

$$\gamma = 2\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\int_{r_1}^{r_2} dr \, \sqrt{\frac{r_2}{r} - 1} \; .$$

Mit der Substitution $r = r_2 x^2$ erhalten wir

$$\gamma = 4r_2\frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\int_{(r_1/r_2)^{1/2}}^{1} dx \, \sqrt{1 - x^2} \; .$$

Wir benutzen das Integral (4.76),

$$\int_0^z dy\ \left(1-y^2\right)^{1/2} = \frac{z}{2}\left(1-z^2\right)^{1/2} + \frac{1}{2}\arcsin z\ ,$$

und erhalten

$$\begin{aligned}\gamma &= 2r_2\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\left[\arcsin(1) - \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{1/2}\left(1-\frac{r_1}{r_2}\right)^{1/2} - \arcsin\left(\sqrt{\frac{r_1}{r_2}}\right)\right] \\ &= \frac{2r_2}{\hbar}\sqrt{2mE}\left[\frac{\pi}{2} - \sqrt{\frac{r_1}{r_2}\left[1-\frac{r_1}{r_2}\right]} - \arcsin\left(\sqrt{\frac{r_1}{r_2}}\right)\right]\ . \qquad (4.109)\end{aligned}$$

Für kleine Argumente ist

$$\arcsin\left(\sqrt{\frac{r_1}{r_2}}\right) \simeq \sqrt{\frac{r_1}{r_2}}$$

so dass

$$\begin{aligned}\gamma &\simeq \frac{2r_2}{\hbar}\sqrt{2mE}\left[\frac{\pi}{2} - 2\sqrt{\frac{r_1}{r_2}}\right] \\ &= \frac{2}{\hbar}\sqrt{2mr_2E}\left[\frac{\pi}{2}r_2^{1/2} - 2r_1^{1/2}\right]\ .\end{aligned}$$

Mit $r_2 = 2Z_1e^2/E$ erhalten wir

$$\gamma = K_1\frac{Z_1}{\sqrt{E}} - K_2\sqrt{Z_1r_1} \qquad (4.110)$$

mit

$$\begin{aligned}K_1 &= \frac{2\pi e^2\sqrt{2m}}{\hbar} = 2\pi\sqrt{2mc^2}\frac{e^2}{\hbar c} \\ &= 2\pi\sqrt{2mc^2}\alpha_f = 3.922\ \ \mathsf{MeV}^{1/2} \qquad (4.111)\end{aligned}$$

und

$$K_2 = \frac{8\sqrt{me^2}}{\hbar} = 10^{-7}\ \mathsf{m}^{1/2}\ . \qquad (4.112)$$

Die Zerfallswahrscheinlichkeit pro Sekunde ergibt sich als Produkt aus der Tunnelwahrscheinlichkeit $T(E)$ mal der Häufigkeit der Kernwandstöße der α-Teilchen

$$\dot{Z} = T(E)\times\frac{v_\alpha}{2r_1}\ .$$

Die Änderung der radioaktiven Kerne durch spontanen α-Zerfall ist dann im Zeitintervall dt

$$dN = -N\times\dot{Z}\times dt = -\frac{N}{\tau}dt\ ,$$

so dass

$$N(t) = N(0)e^{-t/\tau} \qquad (4.113)$$

mit

$$\tau = \frac{1}{\dot{Z}} = \frac{2r_1}{v_\alpha T(E)} = \frac{2r_1}{v_\alpha}e^\gamma\ , \qquad (4.114)$$

wobei wir Gleichung (4.108) benutzt haben. Die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ ergibt sich aus der Bedingung

$$N\left(\tau_{1/2}\right) = \frac{N(0)}{2} \ .$$

Mit Gleichung (4.113) folgt

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} &= e^{-\tau_{1/2}/\tau} \\ \text{oder} \qquad \ln 2 &= \frac{\tau_{1/2}}{\tau} \ , \\ \text{so dass} \qquad \tau_{1/2} &= (\ln 2)\,\tau = \frac{2\,(\ln 2)\,r_1}{v_\alpha} e^{\gamma} \ , \end{aligned} \tag{4.115}$$

Logarithmieren wir diese Gleichung, so finden wir mit Gleichung (4.110)

$$\begin{aligned} \log_{10}\tau_{1/2} &= \log_{10}\left(\frac{2\,(\ln 2)\,r_1}{v_\alpha}\right) + \ (\gamma \log_{10} e) \\ &= \log_{10}\left(\frac{2\,(\ln 2)\,r_1}{v_\alpha}\right) - \ K_2\,(\log_{10} e)\,\sqrt{Z_1 r_1} \\ &\quad + K_1\,(\log_{10} e)\,Z_1\sqrt{E} \ , \end{aligned} \tag{4.116}$$

in sehr guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Geiger-Nutall-Gesetz (4.92), ohne den Wert von v_α genau zu kennen.
Wir berechnen z.B. aus Gleichung (4.115) für das Verhältnis für $r_1 \to 0$

$$\begin{aligned} \ln \frac{\tau_{1/2}\left(^{212}\mathrm{Po}\ \right)}{\tau_{1/2}\left(^{210}\mathrm{Po}\right)} &\simeq \frac{\gamma\left(^{212}\mathrm{Po}\right)}{\gamma\left(^{210}\mathrm{Po}\right)} \\ &= K_1\left(\frac{82}{\sqrt{8.953\ \mathrm{MeV}}} - \frac{82}{\sqrt{5.408\ \mathrm{MeV}}}\right) = -30.76 \ , \\ \text{also} \qquad \frac{\tau_{1/2}\left(^{212}\mathrm{Po}\right)}{\tau_{1/2}\left(^{210}\mathrm{Po}\right)} &\simeq 4.4 \cdot 10^{-14} \ , \end{aligned}$$

in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert $2.5 \cdot 10^{-14}$.
Nebenbemerkung: Verallgemeinert man von α-Teilchen ($Z_2 = 2$) auf andere Kerne mit Ladung Z_2, so bestimmt der Gamow-Faktor

$$\exp\left[-\frac{K_1 Z_1}{\sqrt{E}} \cdot \frac{Z_2}{2}\right] = \exp\left[-\sqrt{\frac{2m}{E}}\,\frac{\pi Z_1 Z_2 e^2}{\hbar}\right] \tag{4.117}$$

auch die Wahrscheinlichkeit für den umgekehrten Vorgang, d.h. die Fusion zweier Kerne mit den Ladungen Z_1 und Z_2. Daraus folgt, dass die Kernfusion bevorzugt für Materialien mit niedriger Ladungszahl Z erfolgt, also für Wasserstoff mit seinen Isotopen Deuterium und

Tritium mit den Reaktionen

$$
\begin{array}{lll}
{}_1H^2 + {}_1H^2 \rightarrow {}_2He^3 + n\,, & \text{freigesetzte Energie} & 3.27 \quad \text{MeV} \\
{}_1H^2 + {}_1H^2 \rightarrow {}_1He^3 + p\,, & \text{freigesetzte Energie} & 4 \quad \text{MeV} \\
{}_1H^2 + {}_1H^3 \rightarrow {}_2He^4 + n\,, & \text{freigesetzte Energie} & 17.6 \quad \text{MeV} \\
{}_1H^3 + {}_1H^3 \rightarrow {}_2He^4 + 2n\,, & \text{freigesetzte Energie} & 11 \quad \text{MeV}
\end{array}
$$

Für höhere Ladungszahlen steigt die Coulomb-Barriere an und damit die erforderliche Fusionsreaktortemperatur $E \simeq k_B T$ zu deren Überwindung.

4.4 Rayleigh-Ritz Variationsmethode

4.4.1 Theorie

Wir wollen den Grundenergiezustand E_0 eines quantenmechanischen Systems mit dem Hamilton-Operator $\hat{H}$ berechnen, können aber nicht die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung lösen, weil das Potential $V(\vec{r})$ zu kompliziert ist. Was machen wir?
Wir dürfen irgendeine normierbare und mit den Randbedingungen konsistente Testfunktion ψ_t wählen und erhalten damit eine *obere* Grenze für E_0 durch

$$E_0 \leq \left\langle \hat{H} \right\rangle = \frac{\int d^3x \psi_t^* \hat{H} \psi_t}{\int d^3x \psi_t^* \psi_t} \,. \tag{4.118}$$

Beweis: Nach Kap. 2.7 bilden die Eigenfunktionen ψ_n hermitescher Operatoren ($\hat{H}$) ein vollständiges Orthonormalsystem, obwohl wir sie hier nicht explizit kennen. D.h. wir können die Testfunktion darstellen als

$$\psi_t = \sum_n c_n \psi_n$$

wobei $\hat{H}\psi_n = E_n \psi_n$.

Es folgt $\psi_t^* = \sum_m c_m^* \psi_m^*$

und damit

$$\begin{aligned}
\int d^3x \psi_t^* \psi_t &= \sum_n \sum_m c_m^* c_n \int d^3x \psi_m^* \psi_n \\
&= \sum_n \sum_m c_m^* c_n \delta_{m,n} = \sum_n |c_n|^2
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
\int d^3x \psi_t^* \hat{H} \psi_t &= \sum_n \sum_m c_m^* c_n \int d^3x \psi_m^* \hat{H} \psi_n \\
&= \sum_n \sum_m c_m^* c_n \int d^3x \psi_m^* E_n \psi_n \\
&= \sum_n \sum_m c_m^* c_n E_n \delta_{m,n} = \sum_n E_n |c_n|^2 \,.
\end{aligned}$$

Nun ist jeder Energieeigenwert $E_n \geq E_0$ größer als der Grundenergiezustand E_0, so dass aus der letzten Gleichung folgt

$$\int d^3x \psi_t^* \hat{H} \psi_t = \sum_n E_n \left|c_n\right|^2 \geq E_0 \sum_n \left|c_n\right|^2 = E_0 \int d^3x \left|\psi_t\right|^2$$

und es ergibt sich

$$E_0 \leq \frac{\int d^3x \psi_t^* \hat{H} \psi_t}{\int d^3x \left|\psi_t\right|^2}$$

die Behaupttung. Q.E.D.

4.4.2 Beispiel: Grundzustand des linearen harmonischen Oszillators (IV)

Als Beispiel betrachten wir den Hamilton-Operator des linearen harmonischen Oszillators

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{m}{2}\omega^2 x^2 \tag{4.119}$$

Wir kennen (siehe Kap. 3.3) das Ergebnis ($E_0 = \hbar\omega/2$), aber dies ist ein guter Test des Näherungsverfahrens.
Als Testwellenfunktion wählen wir

$$\psi_t(x) = Ae^{-bx^2}, \quad b > 0 \tag{4.120}$$

mit dem Parameter $b > 0$. Diese Testfunktion erfüllt die Randbedingungen $\psi_t(\pm\infty) = 0$ und sie ist normierbar, denn

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \left|\psi_t\right|^2 = 1 = \left|A\right|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-2bx^2} = \left|A\right|^2 \sqrt{\frac{\pi}{2b}}, \tag{4.121}$$

so dass wir $A = (2b/\pi)^{1/4}$ wählen. Wir berechnen

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} dx\, \psi_t^* \hat{H} \psi_t &= j_1 + j_2 \\
\text{mit} \qquad j_1 &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left|A\right|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-bx^2} \frac{d^2}{dx^2}\left(e^{-bx^2}\right) \\
\text{und} \qquad j_2 &= \frac{m}{2}\omega^2 \left|A\right|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx\, x^2 e^{-2bx^2} \\
= j_2 &= \frac{m}{2}\omega^2 \left|A\right|^2 \left[-\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial b}\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-2bx^2}\right] \\
&= -\frac{m}{4}\omega^2 \left|A\right|^2 \frac{\partial}{\partial b}\left[\sqrt{\frac{\pi}{2b}}\right] = \frac{m\pi^{1/2}}{4\sqrt{2}}\omega^2 \left|A\right|^2 \left[\frac{1}{2}b^{-3/2}\right] .
\end{aligned}$$

Mit $\left|A\right|^2 = (2b/\pi)^{1/2}$ ergibt sich

$$j_2 = \frac{m\omega^2}{8b} .$$

Für j_1 erhalten wir durch partielle Integration

$$\begin{aligned} j_1 &= \frac{\hbar^2}{2m}|A|^2\int_{-\infty}^{\infty}dx\ \left[\frac{d}{dx}e^{-bx^2}\right]\left[\frac{d}{dx}e^{-bx^2}\right] \\ &= \frac{\hbar^2}{2m}|A|^2\int_{-\infty}^{\infty}dx\ \left[-2bxe^{-bx^2}\right]^2 \\ &= \frac{2b^2\hbar^2}{m}|A|^2\int_{-\infty}^{\infty}dx\ x^2e^{-2bx^2} \\ &= \frac{2b^2\hbar^2}{m}|A|^2\left[-\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial b}\int_{-\infty}^{\infty}dx\ e^{-2bx^2}\right] \\ &= -\frac{b^2\hbar^2}{m}|A|^2\frac{\partial}{\partial b}\left[\sqrt{\frac{\pi}{2b}}\right] \\ &= \frac{b^2\hbar^2}{2m}|A|^2\sqrt{\frac{\pi}{2}}b^{-3/2} = \frac{\pi^{1/2}b^{1/2}\hbar^2}{2^{1/2}m}|A|^2\ . \end{aligned}$$

Mit $|A|^2 = (2b/\pi)^{1/2}$ ergibt sich

$$j_1 = \frac{\hbar^2 b}{2m}$$

und wir erhalten den Erwartungswert

$$\left\langle\hat{H}\right\rangle = j_1 + j_2 = \frac{\hbar^2 b}{2m} + \frac{m\omega^2}{8b} = \left\langle\hat{H}\right\rangle(b) \tag{4.122}$$

als Funktion von b. Wir suchen das Minimum von $<\hat{H}>(b)$. Die erste Ableitung ist

$$\frac{d\left\langle\hat{H}\right\rangle}{db} = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{m\omega^2}{8b^2}$$

und die zweite Ableitung

$$\frac{d^2\left\langle\hat{H}\right\rangle}{db^2} = \frac{m\omega^2}{4b^3} > 0$$

ist positiv für $b > 0$. Das Minimum tritt auf für

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} &= \frac{m\omega^2}{8b_0^2} \\ \text{also} \qquad b_0 &= \frac{m\omega}{2\hbar} \end{aligned}$$

und ist gegeben durch

$$\left\langle\hat{H}\right\rangle_{\min} = \left\langle\hat{H}\right\rangle(b_0) = \frac{\hbar^2 b_0}{2m} + \frac{m\omega^2}{8b_0} = \frac{\hbar^2 m\omega}{4m\hbar} + \frac{2\hbar m\omega^2}{8m\omega} = \frac{1}{2}\hbar\omega\ . \tag{4.123}$$

Damit haben wir sogar den exakten Wert von E_0 gefunden, weil die Testfunktion (4.120) "gut" geraten war. Mit b_0 ist diese

$$\psi_t = A \exp\left[-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right]$$

exakt gleich der Wellenfunktion (3.45) des Grundzustands des linearen harmonischen Oszillators.

4.4.3 Bezug zur Variationsrechnung

Nach Kap. 2.7 ergibt sich die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung $\hat{H}\psi = E\psi$ als Euler-Lagrange-Gleichung aus der Variation der Lagrange-Dichte

$$\mathcal{L} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{\nabla}\psi^*\right)\left(\vec{\nabla}\psi\right) + V\psi^*\psi$$

mit der Nebenbedingung $\int d^3x|\psi|^2 = 1$, d.h.

$$\delta I = \delta \int d^3x \mathcal{L} = 0$$

unter dieser Nebenbedingung.
Es ist aber gerade mit der Nebenbedingung $\int d^3x|\psi|^2 = 1$

$$I = \left\langle \hat{H} \right\rangle = \int d^3x \psi^* \hat{H} \psi \ ,$$

weil mit $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V$ nach partieller Integration

$$\begin{aligned} \int d^3x \psi^* \hat{H} \psi &= \int d^3x \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\psi^* \vec{\nabla}^2 \psi + V\psi^*\psi\right] \\ &= \int d^3x \left[\frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{\nabla}\psi^*\right)\left(\vec{\nabla}\psi\right) + V\psi^*\psi\right] = \int d^3x \mathcal{L} \end{aligned}$$

Q.E.D.

5 Allgemeine Formulierung der Quantenmechanik

Bisher haben wir quantenmechanische Systeme mit einer Ortswellenfunktion $\psi(\vec{x}_1, \ldots, \vec{x}_n, t)$ beschrieben, die erstens *quadratintegrabel* sein muss, d.h.

$$\int d^3x_1 \cdots d^3x_N \psi^* \left(\vec{x}_1 \, , \ldots \, , \vec{x}_n, t\right) \psi \left(\vec{x}_1 \, , \ldots \, , \vec{x}_n, t\right) < \infty \, ,$$

und für die zweitens das *Superpositionsprinzip* gilt, d.h. mit ψ_1 und ψ_2 ist auch $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ Wellenfunktion und insbesondere quadratintegrabel. *Der Raum der Wellenfunktionen ist linear.*
Weiterhin existiert eine äquivalente Darstellung im *Impulsraum* mit der Impulswellenfunktion

$$\begin{aligned} &\Psi \left(\vec{p}_1 \, , \ldots \, , \vec{p}_n, t\right) \\ &\quad = \quad \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N/2}} \int d^3x_1 \cdots d^3x_N \, e^{\imath \vec{p}_1 \cdot \vec{x}_1/\hbar} \cdots e^{\imath \vec{p}_N \cdot \vec{x}_N/\hbar} \psi \left(\vec{x}_1 \, , \ldots \, , \vec{x}_n, t\right) \end{aligned}$$

und in Umkehrung

$$\begin{aligned} &\psi \left(\vec{x}_1 \, , \ldots \, , \vec{x}_n, t\right) \\ &\quad = \quad \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N/2}} \int d^3p_1 \cdots d^3p_N \, e^{-\imath \vec{p}_1 \cdot \vec{x}_1/\hbar} \cdots e^{-\imath \vec{p}_N \cdot \vec{x}_N/\hbar} \Psi \left(\vec{p}_1 \, , \ldots \, , \vec{p}_n, t\right) \, . \end{aligned}$$

Aufrund des Parseval-Theorems ist auch die Impulswellenfunktion quadratintegrabel,

$$\int d^3p_1 \cdots d^3p_N \Psi^* \left(\vec{p}_1 \, , \ldots \, , \vec{p}_n \, , t\right) \Psi \left(\vec{p}_1 \, , \ldots \, , \vec{p}_n, t\right) < \infty \, .$$

Da es noch weitere Darstellungen des quantenmechanischen Zustands gibt, ist die Abstraktion naheliegend, den Zustand ohne bestimmte Darstellung zu beschreiben im Rahmen der Hilbert-Raum Theorie.

5.1 Zustände und Observable im Hilbert-Raum

5.1.1 Ket-Vektor

Wegen des Superpositionsprinzips liegt es nahe, den Zustände eines physikalischen Systems die Elemente eines abstrakten Vektorraums ("Zustandsraum") zuzuordnen:

1. Postulat: Den Zuständen eines quantenmechanischen Systems werden die Elemente eines abstrakten, linearen Vektorraums, des Zustandsraums, zugeordnet.

$$\text{Zustand } a \quad \rightarrow \quad |a> \ .$$

Der Überlagerung zweier Zustände entspricht dann die Linearkombination der Zustandsvektoren

$$|c>=\alpha|a>+\beta|b> \ . \tag{5.1}$$

Die Überlagerung eines Zustands mit sich selbst ergibt wieder denselben Zustand. Vektoren gleicher Richtung stellen also den gleichen Zustand dar. Da die Überlagerung auch Phasenanteile enthalten kann, sind die Koeffizienten α und β in Gleichung (5.1) im allgemeinen komplexe Zahlen.
In Gleichung (5.1) folgen wir der Schreibweise von Dirac und nennen den Zustandsvektor *Ket-Vektor*. In der Ortsdarstellung entspricht der Ket-Vektor $|a>$ gerade der Ortwellenfunktion $\psi_a(\vec{x},t)$, in der Impulsdarstellung gerade der Impulswellenfunktion $\Psi_a(\vec{p},t)$.
Wegen der linearen Superponierbarkeit lassen sich im Zustandsraum auch die Begriffe der *linearen Unabhängigkeit* und der *Basis* (Gesamtheit linearer unabhängiger Zustandsvektoren) verwenden. Insbesondere lässt sich jeder Zustand a als Überlagerung einer Reihe von Basisvektoren darstellen:

$$|a>=a_1|b_1>+a_2|b_2>+\dots \ . \tag{5.2}$$

In einer bestimmten Basis ($|b_i>$) kann man also einen Ket-Vektor als Spaltenvektor

$$|a>=\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{5.3}$$

schreiben. Die Anzahl der Basisvektoren wird im allgemeinen nicht endlich sein (sog. Hilbert-Raum). Die Koeffizienten (oder auch Komponenten) a_i sind komplexe Zahlen.

5.1.2 Dualer Vektorraum, Bra-Vektor

Zur Einführung einer Metrik ("Längen" und "Winkel") muss man ein Skalarprodukt einführen, also eine invariante, von der Auswahl der Basis unabhängige Bilinearform, die jedem Paar von Zustandsvektoren $|a>$ und $|c>$ eine komplexe Zahl $<a|c>$ zuordnet.
Dazu benötigt man einen weiteren (dualen) Vektorraum. Jedem Zustand a entspricht im dualen Vektorraum wieder ein Zustandsvektor (*Bra-Vektor*) $<a|$ und für die Überlagerung von Zuständen gilt

$$<c|=<a|+<b| \ . \tag{5.4}$$

Sowohl Ket-Vektor $|a>$ als auch Bra-Vektor $<a|$ sind Bilder desselbem Zustands in verschiedenen Vektorräumen. Zum Beispiel: im Ortsraum entspricht $|a> \hat{=}\psi_a(\vec{x},t)$ und $<a|\hat{=}\psi_a^*(\vec{x},t)$ der konjugiert komplexen Ortswellenfunktion, im Impulsraum $<a|\hat{=}\Psi_a^*(\vec{p},t)$ der konjugiert komplexen Impulswellenfunktion.

Für die Zerlegung in einer Basis erhält man

$$< a| = a_1^* < b_1| + a_2^* < b_2| + \dots \ , \tag{5.5}$$

wobei die Komponenten im bra-Raum a_i^* zu denen im ket-Raum (5.2) konjugiert komplex sind. In Analogie zur Darstellung im ket-Raum ordnet man einem Bra-Vektor den Zeilenvektor

$$< a| = (a_1^* \, , a_2^* \, , \cdots) \tag{5.6}$$

zu. Einen solchen linearen Vektorraum mit Metrik, der von höchstens abzählbar unendlich vielen Basisvektoren aufgespannt wird, nennt man einen *Hilbert-Raum*.
Das Skalarprodukt zweier Vektoren $|a >= a_1|b_1 > +a_2|b_2 > + \dots$ und $|c >= c_1|b_1 > +c_2|b_2 > + \dots$ ist dann definiert durch

$$< a|c >= a_1^* c_1 + a_2^* c_2 + \dots \tag{5.7}$$

mit der Eigenschaft

$$< a|c >=< c|a >^* \tag{5.8}$$

Das Skalarprodukt ist also nicht kommutativ. Während man bei reellen Vektorräumen meist die Symmetrie und damit Kommutativität voraussetzt, wird hier gemäß Gleichung (5.8) seine Hermitezität gefordert.
Weiterhin muss das Skalarprodukt positiv-definit sein:

$$< a|a > \geq 0 \ , \tag{5.9}$$

wobei $< a|a >= 0$ nur für den Nullvektor $|0 >$ gilt, dem kein möglicher Zustand entspricht. Das Skalarprodukt ist bezüglich beider Faktoren distributiv:

$$\begin{aligned} < a|c_1 + c_2 > &= < a|c_1 > + < a|c_2 > \, , \\ < a_1 + a_2|c > &= < a_1|c > + < a_2|c > \, , \end{aligned}$$

aber bezüglich des zweiten Faktors linear und des ersten Faktors antilinear, d.h.

$$\begin{aligned} < a|\gamma c > &= \gamma < a|c > \, , \\ < \alpha a|c > &= \alpha^* < a|c > \ . \end{aligned}$$

Wegen der Bilinearität genügt zur Berechnung des Skalarprodukts beliebiger Zustandsvektoren die Kenntnis der Skalarprodukte der Basisvektoren $< b_i|b_k >$ in einer gegebenen Darstellung. Sie bilden dort eine hermitesche Matrix (metrischer Tensor).
Mit dem Skalarprodukt lässt sich der Begriff der *Orthogonalität* zweier Zustände einführen: zwei Zustände a und b heißen orthogonal, $a \perp b$, wenn für ihre Zustandsvektoren gilt

$$< a|b >= 0 \ . \tag{5.10}$$

Weiterhin ist die *Norm (Länge)* eines Zustandsvektors definiert durch

$$\|a\| = \sqrt{< a|a >} = \sqrt{a_1^* a_1 + a_2^* a_2 + \dots} \ . \tag{5.11}$$

Die Norm ist stets positiv-reell, solange es sich nicht um den Nullvektor handelt, der keinem Zustand entspricht. Im folgenden werden alle Zustandsvektoren als normiert angenommen:

$$< a|a >= 1 \; .$$

Aber Hinweis: Die Normierung auf 1 ist nicht in allen Fällen möglich, z. B. bei Zuständen mit positiven Energien wie beim freien Elektron.
Eine Basis von Zustandsvektoren kann durch das Schmidt-Verfahren (siehe Kap. 5.4.2) orthonormiert werden:

$$< b_i|b_k >= \delta_{ik} \; . \tag{5.12}$$

In einer orthonormierten Basis ist der metrische Tensor dann eine Einheitsmatrix. Für die Komponenten eines Ket-Zustandsvektors gilt dann

$$|a >= \sum_i a_i|b_i > \hat{=} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad a_i = \langle b_i|a\rangle \; . \tag{5.13}$$

Für den adjungierten Bravektor gilt dann

$$< a| = \sum_j a_j^* < b_i| \hat{=} (a_1^* \, , a_2^* \, , \ldots) \; . \tag{5.14}$$

Zwei Matrizen, die auseinander durch Transposition und Bilden des Konjugiert-Komplexen hervorgehen, nennt man ebenfalls zueinander adjungiert. In diesem Sinne, ist bei endlicher Dimension n, der Zeilenvektor (5.14), der $< a|$ darstellt, das Adjungierte des Spaltenveltors (5.13), der $|a >$ darstellt. Das Skalarprodukt (5.7) zweier Zustandsvektoren lässt sich dann als Produkt aus einem Bra- und einem Ket-Vektor deuten und wird durch das entsprechende Matrizenprodukt dargestellt

$$\langle a|c\rangle \hat{=} (a_1^* \, , a_2^* \, , \ldots) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = a_1^* c_1 + a_2^* c_2 + \ldots \; .$$

Seine Schreibweise als eckige Klammer (englisch "Bracket") erklärt Dirac's Namensgebung. Im folgenden werden Basissysteme, falls nicht anders gesagt, als orthonormiert angenommen.

5.1.3 Observablen

Observable werden definiert durch Messprozesse. Im Gegensatz zur klassischen Physik kann in der Quantenphysik der Einfluss der Messapparatur auf den untersuchten Zustand des Systems nicht mehr als beliebig klein angenommen werden, da auch diese aus Elementarteilchen bestehen. Der Zustand wird also durch die Messung in der Regel verändert werden. Das hat zur Folge, dass die Reihenfolge verschiedener Messungen von Bedeutung ist. Die Veränderung eines Zustands, also der Übergang in einen anderen, kann als eine Abbildung betrachtet

werden, die durch einen Operator bewirkt wird. Einer Observablen wird daher ein linearer Operator zugeordnet, der im Zustandsraum wirkt

$$\text{Observable } A \quad \rightarrow \quad \hat{A}\,. \tag{5.15}$$

Die Abbildung eines Zustands a auf einen anderen c wird beschrieben durch

$$a \quad \rightarrow \quad c \;\hat{=}\; |c>=\hat{A}|a> \;. \tag{5.16}$$

Wegen des Superpositionsprinzips muss $\hat{A}$ ein linearer Operator sein:

$$\hat{A}\left(\beta_1|b_1>+\beta_2|b_2>\right) \;=\; \beta_1\hat{A}|b_1>+\beta_2\hat{A}|b_2>\,, \tag{5.17}$$

$$\left(\hat{A}+\hat{B}\right)|a> \;=\; \hat{A}|a>+\hat{B}|a> \;. \tag{5.18}$$

Alle physikalisch sinnvollen Größen werden also durch lineare Operatoren dargestellt.
Von besonderer Bedeutung sind diejenigen Zustände a, die sich bei einem Messprozess nicht ändern, deren Zustandsvektoren $|a>$ also *Eigenvektoren* des Operators $\hat{A}$ mit dem Eigenwert a sind:

$$\hat{A}|a>=a|a> \;. \tag{5.19}$$

In diesem Fall hat die physikalische Größe A im Zustand a den wohldefinierten Wert a, der mit ihrem *Messwert* identifiziert wird. Da Messwerte notwendig reelle Zahlen sind, haben nur Operatoren mit reellen Eigenwerten eine direkte physikalische Bedeutung (Observable).
Ist ein Zustandsvektor nicht Eigenvektor des Operators $\hat{A}$, so führt der Messprozess A zu keinem eindeutigen Ergebnis; die physikalische Größe A ist in diesem Zustand nicht vorhanden. Als Beispiel: befindet sich ein freies Elektron in einem Zustand, in dem es einen wohldefinierten Linearimpuls hat (ebene Welle), so führt der Versuch, seinen Drehimpuls zu messen, zu keinem eindeutigen Ergebnis.
Der Abbildung durch $\hat{A}$ im ket-Raum entspricht im bra-Raum eine solche durch den *adjungierten* Operator $\hat{A}^+$:

$$|c>=\hat{A}|a> \quad\Longleftrightarrow\quad <c|=<a|\hat{A}^+ \;. \tag{5.20}$$

Die beiden Transformationen $\hat{A}$ und $\hat{A}^+$ sind im allgemeinen nicht identisch. Man kann natürlich die Transformation $\hat{A}$ auch im bra-Raum ausführen, erhält dabei aber i.a. einen von $<c|$ verschiedenen Bildvektor $<d|=<a|\hat{A}$. Falls dagegen für alle Zustandsvektoren $<a|$ gilt

$$<a|\hat{A}=<a|\hat{A}^+ \tag{5.21}$$

nennt man den Operator $\hat{A}$ *selbst-adjungiert* oder *hermitesch.*
Für einen Eigenvektor $|a>$ eines hermiteschen Operators $\hat{A}$ gilt dann

$$\hat{A}|a>=a|a> \quad\Longleftrightarrow\quad <a|\hat{A}^+=a^*<a| \;. \tag{5.22}$$

Wir erhalten dann für die Skalarprodukte

$$<a|\hat{A}|a> \;=\; a<a|a>=a$$

und

$$<a|\hat{A}^+|a> \;=\; a^*<a|a>=a^* \;.$$

Die linke Seite der letzten Gleichung ist aber nach Gleichung (5.21) gerade gleich

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

so dass

$$a \;=\; a^* \;.$$

Die Eigenwerte eines hermiteschen Operators sind also reell. Da die Ergebnisse von Messprozessen, die Messwerte, reell sein müssen, lautet das *2. Postulat: Den Observablen eines quantenmechanischen Systems werden lineare hermitesche Operatoren zugeordnet, die den Zustandsraum auf sich selbst abbilden.*
Wegen der Hermitezität (5.8) des Skalarprodukts

$$< a|c >=< c|a >^*$$

gilt für beliebige Operatoren

$$< a|\hat{A}|d >=< d|\hat{A}^+|a >^* \;. \tag{5.23}$$

Für hermitesche Operatoren wird daraus

$$< a|\hat{A}|d >=< d|\hat{A}|a >^* \;. \tag{5.24}$$

Es gelten folgende Sätze:
Satz 1: Aus der Definition adjungierter Operatoren folgt

$$\left(\hat{A}\hat{B}\right)^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+ \;. \tag{5.25}$$

Beweis: Sei $|\tilde{b} >= \hat{B}|b >$. Damit erhalten wir mit (5.8) und (5.20)

$$< a|\hat{A}\hat{B}|b >=< a|\hat{A}|\tilde{b} >=< \tilde{b}|\hat{A}^+|a >^* \;, \tag{5.26}$$

weil $\hat{A}^+|a >$ der zu $< a|\hat{A}|$ adjungierte Operator ist.
Was ist nun $< \tilde{b}|$? Für einen beliebigen anderen Zustand f gilt mit (5.8)

$$< \tilde{b}|f >^*=< f|\tilde{b} >=< f|\hat{B}|b >=< b|\hat{B}^+|f >^* \;, \tag{5.27}$$

weil nach (5.20) $< b|\hat{B}^+$ adjungiert ist zu $\hat{B}|f >$. Gleichung (5.27) gilt für alle $|f >$, so dass

$$< \tilde{b}| =< b|\hat{B}^+ \;.$$

Eingesetzt in Gleichung (5.26)

$$< a|\left(\hat{A}\hat{B}\right)|b >=< \tilde{b}|\hat{A}^+|a >=< b|\hat{B}^+\hat{A}^+|a >^* \;.$$

Die linke Seite dieser Gleichung ist aber nach (5.8)

$$< a|\left(\hat{A}\hat{B}\right)|b >=< b|\left(\hat{A}\hat{B}\right)^+|a >^* \;,$$

weil $< b|(\hat{A}\hat{B})^+$ der zu $(\hat{A}\hat{B})|b >$ adjungierte Operator ist, und wir erhalten

$$< b| \left(\hat{A}\hat{B}\right)^+ |a >^* \;=\; < b|\hat{B}^+\hat{A}^+|a >^*$$

oder

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

Q.E.D.

Satz 2: Die Eigenvektoren eines hermiteschen Operators zu zwei verschiedenen Eigenwerten sind zueinander orthogonal.

Beweis: Es gelte $\hat{A} = \hat{A}^+$ und

$$\hat{A}|f_1 > \;=\; a_1|f_1 >$$

und

$$\hat{A}|f_2 > \;=\; a_2|f_2 >$$

mit $a_1 \neq a_2$. Es folgt

$$< f_2|\hat{A}^+ \;=\; < f_2|\hat{A} = a_2^* < f_2| = a_2 < f_2|$$

und damit

$$a_1 < f_2|f_1 > \;=\; < f_2|\hat{A}|f_1 > = < f_2|\hat{A}^+|f_1 > = a_2 < f_2|f_1 > \;.$$

Für $a_1 \neq a_2$ erhalten wir

$$< f_2|f_1 > = 0$$

Q.E.D.

Aufgrund ihrer Orthogonalität kann die Gesamtheit der Eigenzustände einer Observablen A, also deren Eigenvektoren, nach entsprechender Orthonormalisierung daher als Basis des Zustandsraums verwandt werden. Je nachdem, welcher Satz von Eigenfunktionen $|a >$ als Basis benutzt wird, gelangt man zur Ortsdarstellung, Impulsdarstellung oder Energiedarstellung usw.

5.1.4 Basis

Es gibt eine Basis von orthonormierten Vektoren $|n >$, welche ein vollständiges Orthonormalsystem bilden

$$< n|m > = \delta_{nm} \;. \tag{5.28}$$

Ein beliebiger Zustandsvektor $|a >$ lässt sich damit in eine Reihe entwickeln

$$|a > = \sum_n a_n |n >$$

wobei wegen

$$< m|a > = \sum_n a_n < m|n > = \sum_n a_n \delta_{mn} = a_m$$

für die Entwicklungskoeffizienten gilt $a_n = < n|a >$. Wir erhalten also

$$|a > = \sum_n < n|a > |n > \;. \tag{5.29}$$

Der Entwicklungskoeffizient $< n|a >=< a|n >^*$ ist die n-te Komponente des Zustandsvektors $|a>$. Die Basisvektoren $|n>$ spannen den Hilbertraum auf.
Das Skalarprodukt zweier Vektoren

$$\begin{aligned} |a> &= \sum_n < n|a > |n> \\ |b> &= \sum_m < m|b > |m> \end{aligned}$$

lässt sich mit

$$< b| = \sum_m b_m < m| = \sum_m < b|m >< m|$$

dann ausdrücken durch

$$\begin{aligned} < b|a > &= \sum_m < b|m >< m| \sum_n < n|a > |n> \\ &= \sum_m \sum_n < b|m >< n|a >< m|n> \\ &= \sum_m \sum_n < b|m >< n|a > \delta_{mn} = \sum_n < b|n >< n|a > \ . \end{aligned} \tag{5.30}$$

Für die Norm eines Vektors gilt dann

$$\begin{aligned} < a|a > &= \sum_n < a|n >< n|a > \\ &= \sum_n < a|n >< a|n >^* \\ &= \sum_n | < a|n > |^2 \geq 0 \ . \end{aligned} \tag{5.31}$$

Die Vollständigkeitsrelation (5.8) schreibt sich in der kontinuierlichen Ortsdarstellung als

$$\int d^3x |\vec{x}>< \vec{x}| = 1 \tag{5.32}$$

oder 1-dimensional

$$\int dx |x>< x| = 1 \ . \tag{5.33}$$

Man spricht vom *Dazwischenschieben der Eins*.
Um das gleichzeitige Gelten von (5.28) für diskrete und kontinuierliche Eigenwerte Rechnung zu tragen, d.h.

$$< n|m >= \delta_{nm} \quad \Longleftrightarrow \quad < n|m >= \delta(n-m) \ , \tag{5.34}$$

führt man das Symbol

$$\sum\!\!\!\!\!\!\int dn \, |n>< n| = 1 \tag{5.35}$$

ein. Darunter versteht man die Summation über den diskreten Teil des Eigenwertspektrums und die Integration über den kontinuierlichen Teil.

5.2 Darstellung von Vektoren

Seien $|\psi>$ und $|\phi>$ zwei beliebige Vektoren im Hilbertraum. Unter Ausnutzung der Vollständigkeitsrelation (5.35) können wir sie nach den Komponenten der Basis $|a>$ entwickeln, den wir als Eigenvektor der Observablen A verstehen:

$$|\psi> = 1|\psi> = \sum\!\!\!\!\!\!\int |a>< a|\psi> \tag{5.36}$$

und

$$|\phi> = 1|\phi> = \sum\!\!\!\!\!\!\int |a>< a|\phi> \ . \tag{5.37}$$

Mit (5.34) erhalten wir für das Skalarprodukt dieser beiden Zustände

$$\begin{aligned} <\psi|\phi> &= \sum\!\!\!\!\!\!\int_a \sum\!\!\!\!\!\!\int_{a'} <\psi|a>< a|a'>< a'|\phi> \\ &= \sum\!\!\!\!\!\!\int_a \sum\!\!\!\!\!\!\int_{a'} <\psi|a> \delta\left(a-a'\right) < a'|\phi> \\ &= \sum\!\!\!\!\!\!\int_a <\psi|a>< a|\phi> \ . \end{aligned} \tag{5.38}$$

Zur Verdeutlichung: für ein diskretes Spektrum $|a_n>=|n>$ ergibt Gleichung (5.38) gerade Ergebnis (5.30) weil wir für (5.36) und (5.37)

$$\begin{aligned} |\phi> &= \sum_n < a_n|\phi> |a_n>= \sum_n \phi_n|n> , \\ <\psi| &= \sum_m <\psi|a_m>< a_m| = \sum_m \psi_m^* < m| \end{aligned}$$

erhalten, so dass

$$<\psi|\phi>= \sum_n \sum_m \psi_m^* \phi_n < m|n>= \sum_n \psi_n^* \phi_n \ .$$

Die gleichen Ausdrücke für ein kontinuierliches Eigenwertspektrum lauten

$$\begin{aligned} |\phi> &= \int da < a|\phi> |a>= \int da \phi(a)|a> , \\ <\psi| &= \int da' <\psi|a'>< a'| = \int da' \psi^*\left(a'\right) < a'| , \end{aligned}$$

so dass

$$<\psi|\phi> = \int da \psi^*(a)\phi(a) \ .$$

Je nachdem, welcher Satz von Eigenfunktionen $|a>$ als Basis benutzt wird, spricht man von der Ortsdarstellung ($<x|\psi>$), Energiedarstellung ($<E|\psi>$), Impulsdarstellung ($<p|\psi>$) usw. des Zustandsvektors $|\psi>$ im Hilbert-Raum, der in der Schreibweise $|\psi>$ noch darstellungsfrei beschrieben ist. Jede mögliche Entwicklung in eine vollständige, orthonormierte Basis ist eine mögliche Darstellung des Zustands.

5.3 Darstellung von Operatoren

Die Wirkung eines hermiteschen, linearen Operators $\hat{F}$ auf einen Zustand $|\psi>$ überführt diesen in den Zustand $|\phi>$, der ebenfalls dem Hilbert-Raum angehört

$$\hat{F}|\psi>=|\phi> \ . \tag{5.39}$$

Ist speziell $|\psi>$ gleich einem orthonormierten Basisvektor $|a_m>$ eines *diskreten* Eigenwertspektrums, so lautet Gleichung (5.39)

$$|\phi_m>=\hat{F}|a_m> \ . \tag{5.40}$$

Zerlegen wir den Vektor $|\phi_m>$ in die Komponenten der Basis $|a_n>$, erhalten wir

$$\begin{aligned} |\phi_m> &= \sum_n |a_n>< a_n|\psi_m> \\ &= \sum_n |a_n>< a_n|\hat{F}|a_m> \\ &= \sum_n |a_n> F_{nm} \end{aligned} \tag{5.41}$$

mit dem Matrix-Element

$$F_{nm} \equiv< a_n|\hat{F}|a_m> \ . \tag{5.42}$$

Gleichung (5.40) wird damit zu

$$\hat{F}|a_m>=\sum_n F_{nm}|a_n> \ . \tag{5.43}$$

Wählen wir speziell $|\psi>$ gleich einem orthonormierten Basisvektor $|a^{'}>$ eines *kontinuierlichen* Eigenwertspektrums, so erhalten wir analog zu (5.43)

$$\begin{aligned} \hat{F}|a^{'}> &= \int da|a>< a|\hat{F}|a^{'}> \\ &= \int da|a> F\left(a,a^{'}\right) \ . \end{aligned} \tag{5.44}$$

Nach dieser Vorüberlegung betrachten wir jetzt Gleichung (5.39) für den Fall eines beliebigen Hilbert-Vektors. Wählen wir eine kontinuierliche Basis $|a^{'}>$, wird aus Gleichung (5.39) durch Dazwischenschieben der Eins (5.32)

$$\begin{aligned} \hat{F}|\psi> &= \hat{F}\int da^{'}|a^{'}>< a^{'}|\psi> \\ &= \hat{F}\int da^{'}|a^{'}>\psi\left(a^{'}\right) \ . \end{aligned}$$

Mit Gleichung (5.44) für $\hat{F}|a^{'}>$ folgt

$$\begin{aligned} \hat{F}|\psi> &= \int da\int da^{'}|a> F\left(a,a^{'}\right)\psi\left(a^{'}\right) \\ &= \int da|a>\int da^{'}F\left(a,a^{'}\right)\psi\left(a^{'}\right) \ , \end{aligned}$$

oder in bra-ket-Schreibweise

$$\hat{F}|\psi>=\int da \int da^{'}|a><a|\hat{F}|a^{'}><a^{'}|\psi> \ .$$

Wir multiplizieren von links mit beliebigen anderen bra-Vektor $<\phi|$ und erhalten mit

$$1=\int da \ |a><a|$$

für das Skalarprodukt

$$\begin{aligned} <\phi|\hat{F}|\psi> &= <\phi|1\hat{F}1|\psi> \\ &= \int\int da <\phi|a><a|\hat{F}|a^{'}> da^{'} <a^{'}|\psi> \\ &= \int\int da\, da^{'}\, F\left(a,a^{'}\right)\phi^{*}(a)\psi\left(a^{'}\right) \ . \end{aligned} \tag{5.45}$$

Für den Fall einer diskreten Basis wird daraus

$$\begin{aligned} <\phi|\hat{F}|\psi> &= \sum_n\sum_m \phi_n^{*}F_{nm}\psi_m \\ &= \sum_n\sum_m <\phi|a_n><a_n|\hat{F}|a_m><a_m|\psi> \ . \end{aligned} \tag{5.46}$$

Die rechte Seite entspricht gerade der Rechenvorschrift der Multiplikation eines Zeilenvektors (gebildet aus $<\phi|a_n>$) mit einer Matrix und einem Spaltenvektor (gebildet aus $<a_m|\psi>$). Die Elemente der Matrix (5.42),

$$F_{nm}\equiv<a_n|\hat{F}|a_m> \ ,$$

heissen Matrix-Elemente des Operators $\hat{F}$ in der a-Darstellung.
Für das Produkt zweier Operatoren $\hat{C}=\hat{F}\cdot\hat{G}$ erhalten wir für das Matrix-Element in der a-Darstellung durch Dazwischenschieben der Eins

$$1=\int da^{''}\,|a^{''}><a^{''}|$$

das Ergebnis

$$\begin{aligned} C\left(a,a^{'}\right) &= <a|\hat{C}|a^{'}>=<a|\hat{F}\cdot 1\cdot\hat{G}|a^{'}> \\ &= \int da^{''}\ <a|\hat{F}|a^{''}><a^{''}|\hat{G}|a^{'}> \\ &= \int da^{''}\, F\left(a,a^{''}\right)G\left(a^{''},a^{'}\right) \end{aligned} \tag{5.47}$$

bzw.

$$C_{mn} = \sum_l F_{ml}G_{ln} \tag{5.48}$$

im Fall einer diskreten Basis.
Beispiel: Ortsdarstellung $|a>=|x>$ Die Zustände ψ und ϕ werden dann durch die Ortswellenfunktionen $\psi(x)=<x|\psi>$ und $\phi(x)=<x|\phi>$ beschrieben. Mit $1=\int dx\,|x><x|$ folgt für das Skalarprodukt

$$\begin{aligned} <\phi|\psi>=<\phi|1\psi> &= \int dx\; <\phi|x><x|\psi> \\ &= \int dx\,\phi^*(x)\psi(x)\;. \end{aligned} \tag{5.49}$$

Mit (5.43) für den Ortsoperator $\hat{F}=\hat{x}$ folgt

$$<x|\hat{x}|x^{'}>=<x|x^{'}|x^{'}>=x^{'}<x|x^{'}>=x\delta\left(x-x^{'}\right)\;, \tag{5.50}$$

d.h. der Ortsoperator in Ortsdarstellung ist diagonal.
Für Funktionen des Ortsoperators $f(\hat{x}$ erhalten wir mit der Spektralzerlegung

$$f\left(\hat{x}\right)=\int dx^{''}\,f\left(x^{''}\right)|x^{''}><x^{''}|$$

den Ausdruck

$$\begin{aligned} <x|f\left(\hat{x}\right)|x^{'}> &= <x|\int dx^{''}\,f\left(x^{''}\right)|x^{''}><x^{''}|x^{'}> \\ &= <x|\int dx^{''}\,f\left(x^{''}\right)|x^{''}>\delta\left(x^{''}-x^{'}\right) \\ &= <x|f\left(x^{'}\right)|x^{'}>=f(x)\delta\left(x-x^{'}\right)\;. \end{aligned} \tag{5.51}$$

Die Gleichungen (5.50) und (5.51) gelten für alle Operatoren in ihrer Eigendarstellung.

5.4 Eigenwertgleichung in Matrixform

5.4.1 Säkulargleichung

Die allgemeine Eigenwertgleichung (5.19)

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

können wir z.B. in der Basis $|n>$ mit diskretem Spektrum darstellen als

$$\begin{aligned}\hat{A}|a>= 1\hat{A}1|a> &= \sum_m\sum_n |m>< m|\hat{A}|n>< n|a> \\ &= A\sum_m\sum_n |m>< m|n>< n|a> \\ &= A\sum_m\sum_n |m>\delta_{mn}< n|a>= A\sum_m |m>< m|a>\end{aligned}$$

oder mit (5.42)

$$\sum_m\sum_n |m> A_{mn}< n|a>= A\sum_m |m>< m|a> \ . \tag{5.52}$$

Diese Gleichung gilt für jedes beliebige $|m>$, so dass

$$\sum_n A_{mn}< n|a>= A< m|a>=\sum_n A\delta_{nm}< n|a>$$

folgt. Wir erhalten

$$\sum_n [A_{mn}-A\delta_{mn}]< n|a>=0 \tag{5.53}$$

ein homogenes, lineares Gleichungssystem für die unbekannten Funktionen $< n|a >$. Eine nichttriviale Lösung dieses Gleichungssyszems existiert nur, wenn seine Determinante verschwindet:

$$\text{det} \quad [A_{mn}-A\delta_{mn}]=0 \ . \tag{5.54}$$

Dies ist eine Bestimmungsgleichung (*Säkulargleichung, charakteristische Gleichung*) für die Eigenwerte a_i. Die Wurzeln der Säkulargleichung sind die Eigenwerte a_i des Operators $\hat{A}$ für die physikalische Größe A. Die Entwicklungskoeffizienten $< n|a >$ zu einem Eigenwert a_i erhält man durch Einsetzen von a_i in das Gleichungssystem (5.53). Die dazugehörigen Eigenfunktionen sind dann

$$|a_i>=\sum_n < n|a > |n> \ . \tag{5.55}$$

Auf diese Art ist es möglich, Eigenwerete und Eigenfunktionen zu bestimmen, obwohl wir nur die Matrixelemente des Operators $\hat{A}$ in der $|n >$-Darstellung kennen, die nicht die Eigendarstellung von $\hat{A}$ ist.

5.4.2 Entartete Eigenwerte, Schmidtsches Orthonormierungsverfahren

Definition: Der Eigenwert A ist m-fach entartet, falls m linear unabhängige Eigenzustände existieren mit

$$\hat{A}|a^\mu >= A|a^\mu > , \qquad \mu = 1, 2, \ldots, m . \tag{5.56}$$

Mit dem Schmidt-Verfahren können wir auch dann ein Orthonormalsystem konstruieren.
Verfahren nach Schmidt: Wir haben drei Mengen von Funktionen:

(i) die linear unabhängigen Eigenzustände $|a^\mu >$, $\mu = 1, \ldots, m$,

(ii) wir bilden daraus m orthogonale Funktionen u_μ,

(iii) durch Normalisieren erhalten wir aus den u_μ die Funktionen ψ_μ des Orthonormalsystems.

Trick: wir konstruieren sukzessive die Funktion u_k als $|a^k >$ plus einer unbekannten Linearkombination der vorherigen Funktionen ψ^ν mit $\nu < k$.

(1) Die Anwesenheit der neuen Funktion $|a^k >$ garantiert die lineare Unabhängigkeit von u_k von den vorherigen ψ^ν.

(2) Die Forderung nach Orthogonalität zu allen vorherigen ψ^ν ergibt genug Bedingungen, um jeden Koeffizienten der Linearkombination zu bestimmen.

(3) Abschließend wird u_k normiert.

(4) Wir wiederholen das Verfahren dann für u_{k+1}

Entsprechend dieser Vorschrift beginnen wir mit $\mu = 1$, also der ersten Basisfunktion:

$$u_1 = |a^{(1)} > \ .$$

Hier gibt es natürlich keine vorherigen Funktionen. Wir normalisieren durch

$$\psi_1 = \frac{|a^{(1)} >}{< a^{(1)}|a^{(1)} >} .$$

Für $\mu = 2$ setzen wir

$$u_2 = |a^{(2)} > + c_{21}\psi_1(x) .$$

Wir fordern die Orthogonalität von u_2 zu ψ_1, so dass mit $< \psi_1|\psi_1 >= 1$ folgt

$$\begin{aligned} < u_2|\psi_1 > &= 0 \\ &= < a^{(2)}|\psi_1 > + c_{21} < \psi_1|\psi_1 > \\ &= < a^{(2)}|\psi_1 > + c_{21} \\ \text{oder} \qquad c_{21} &= - < a^{(2)}|\psi_1 > \ . \end{aligned}$$

Damit erhalten wir

$$u_2 = |a^{(2)} > - < a^{(2)}|\psi_1 > \psi_1(x) .$$

Allgemein ergibt sich also

$$u_i = |a^{(i)}> + c_{i,1}|\psi_1> + c_{i,2}|\psi_2> + \ldots + c_{i,i-1}\psi_{i-1}$$

mit den Koeffizienten

$$c_{ij} = - < a^{(i)}|\psi_j >$$

5.5 Wechsel der Darstellung, unitäre Transformationen

Es seien ψ_n die Eigenfunktionen zum Operator $\hat{L}$ und ϕ_ν die Eigenfunktionen zum Operator $\hat{M}$ mit jeweils diskretem Spektrum.
Jeder andere Operator $\hat{F}$ ist in diesen beiden Basissystemen durch Angabe der Matrixelemente F_{mn} bzw. $F_{\mu\nu}$ gegeben:

$$F_{mn} = < m|\hat{F}|n >= \int da\ < m|a > \hat{F} < a|n >= \int da\, \psi_m^*(a)\hat{F}\psi_n(a)\ , \quad (5.57)$$

$$F_{\mu\nu} = < \mu|\hat{F}|\nu >= \int da\ < \mu|a > \hat{F} < a|\nu >= \int da\, \phi_\mu^*(a)\hat{F}\phi_\nu(a)\ . \quad (5.58)$$

Wir suchen die Transformationsmatrix, die die Matrix (F_{mn}) in die Matrix $(F_{\mu\nu})$ überführt. Dazu entwickeln wir die Funktionen ϕ_μ nach den Funktionen ψ_n

$$|\mu >= \phi_\mu = \sum_n S_{n\mu}\psi_n = \sum_n S_{n\mu}|n > \quad (5.59)$$

und berechnen das Skalarprodukt

$$\begin{aligned} < m|\mu >= \int da\, \psi_m^*(a)\phi_\mu(a) &= \sum_n S_{n\mu} < m|n > \\ &= \sum_n S_{n\mu}\delta_{mn} = S_{m\mu}\ . \end{aligned} \quad (5.60)$$

Setzen wir die Entwicklung (5.59) in Gleichung (5.58) ein, erhalten wir

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} =< \mu|\hat{F}|\nu > &= \sum_n S_{n\mu}^* < n|\hat{F}\sum_m S_{m\nu}|m > \\ &= \sum_n \sum_m S_{n\mu}^* F_{nm} S_{m\nu}\ . \end{aligned}$$

Da $S_{n\mu}^* = S_{n\mu}^+$ ist (Beweis siehe unten) folgt für die Matrix $(F_{\mu\nu})$

$$(F_{\mu\nu}) = \sum_n \sum_m \left(S_{n\mu}\right)^+ \left(F_{nm}\right) \left(S_{m\nu}\right) \quad (5.61)$$

oder in Kurz-Schreibweise

$$F_M = S^+ F_L S\ . \quad (5.62)$$

S muss eine unitäre Matrix sein, weil mit der Entwicklung (5.59)

$$\begin{aligned}\delta_{\mu\nu} =< \mu|\nu > &= \sum_n S^*_{n\mu} < n| \sum_m S_{m\nu}|m > \\ &= \sum_n \sum_m S^*_{n\mu} S_{m\nu}\delta_{mn} \\ &= \sum_n S^*_{n\mu} S_{n\nu} \\ &= \sum_n S^+_{n\mu} S_{n\nu} = \left(S^+ S\right)_{\mu\nu} \ , \end{aligned} \tag{5.63}$$

d.h. S^+S ist die Einheitsmatrix $I = S^{-1}S$, so dass $S^+ = S^{-1}$; also ist S unitär.
Beweis $S^*_{n\mu} = S^+_{n\mu}$: in einer gegebenen orthonormierten Basis $|b_1>, |b_2>, \ldots$ des ket-Raums wird ein Operator $\hat{F}$ durch eine Matrix F dargestellt:

$$|c >= \hat{F}|a > \ \rightarrow \ \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \ .$$

Dabei werden die Matrix-Elemente definiert durch

$$F_{ik} =< b_i|\hat{F}|b_k > \ .$$

In der dazu adjungierten Basis $< b_1|, < b_2|, \ldots$ des bra-Raums gilt entsprechend

$$< c| =< a|\hat{F}^+ \ \rightarrow \ (c_1^* \, , c_2^* \, , \ldots) = (a_1^* \, , a_2^* \, , \ldots) \begin{pmatrix} F_{11}^* & F_{21}^* & \cdots \\ F_{12}^* & F_{22}^* & \cdots \\ & \vdots & \end{pmatrix} \ .$$

Dem adjungierten Operator $\hat{F}^+$ entspricht also die konjugierte Matrix F^*_{ij}. Q.E.D.
Wollen wir in *Umkehrung* der Transformation (5.61) die Matrix (F_{mn}) durch die Matrix $(F_{\mu\nu})$ ausdrücken, so folgt aus (5.62),

$$F_M = S^+ F_L S \ ,$$

mit der Einheitsmatrix I dass

$$\begin{aligned} SF_M S^+ &= SS^+ F_L S S^+ = I F_L I = F_L \\ \text{also} \qquad F_L &= SF_M S^+ \ . \end{aligned} \tag{5.64}$$

Derartige unitäre Transformationen erhalten

(a) die Normierung eines Zustands,

(b) algebraische Ausdrücke,

(c) Kommutatoren,

(d) Eigenwertspektren,

(e) Matrixelemente.

Beispielhaft beweisen wir Eigenschaft (d) und überlassen die anderen Beweise dem interessierten Leser (Übungsaufgabe).
Wir betrachten die Eigenwertgleichung

$$\hat{L}|\psi_n >= L|\psi_n > \ .$$

Durch Anwendung der unitären Transformation S folgt

$$S\hat{L}|\psi_n >= SL|\psi_n >= LS|\psi_n > \ .$$

Durch Dazwischenschieben der Einheitsmatrix $1 = I = S^+S$ auf der linken Seite erhalten wir

$$S\hat{L}1|\psi_n >= S\hat{L}S^+S|\psi_n >= \left(S\hat{L}S^+\right)(S|\psi_n >) = L\,(S|\psi_n >) \ .$$

Mit dem transformierten Zustandsvektor $|\psi_t >= S|\psi_n >$ und dem transformierten (5.62) Operator $\hat{L}_t = S\hat{L}S^+$ schreibt sich diese Gleichung als

$$\hat{L}_t|\psi_t >= L|\psi_t > \ .$$

Die Eigenwerte L bleiben trotz der unitären Transformation des Operators und der Eigenfunktionen unverändert.

5.6 Messprozess

In den bisherigen Abschnitten dieses Kapitels haben wir im wesentlichen den formalen Apparat der Quantenmechanik zur Verfügung gestellt. Wir wollen jetzt die Beziehung zu den physikalischen Vorgängen genauer diskutieren.

5.6.1 Axiome der Quantenmechanik

Wir beginnen mit der Wiederholung der ersten zwei Postulate:

1. **Postulat**: Zu einem bestimmten Zeitpunkt t_0 ist der Zustand eines physikalischen Systems definiert durch einen ket-Vektor $|\psi(t_0) >$ im Zustandsraum.

2. **Postulat**: Jede messbare Größe (Observable) A wird beschrieben durch einen linearen hermiteschen Operator $\hat{A}$, der auf die Vektoren des Zustandsraums wirkt.

Wenn ein System in einem angegebenen Zustand $|c >$ die Eigenschaft A besutzt, dieser also einer der Eigenzustände $|a_i >$ des Operators $\hat{A}$ ist, wird er durch einen Messprozess nicht

verändert, und der Eigenwert a_i ist der Messwert. Handelt es sich dagegen nicht um einen Eigenzustand, so sind in seiner Entwicklung nach den Eigenzuständen von $\hat{A}$:

$$|c>=\sum_i c_i|a_i>=\sum_i <a_i|c>|a_i> \tag{5.65}$$

mindestens zwei der Entwicklungskoeffizienten c_i von Null verschieden. Das Resultat des Messprozesses wird dann durch drei weitere Postulate beschrieben:

3. **Postulat**: Die einzig möglichen Messwerte einer Observablen A sind die Eigenwerte des dazugehörigen Operators $\hat{A}$.
4. **Postulat**: Bei der Messung von $\hat{A}$ im Zustand $|c>$ ist die Wahrscheinlichkeit, den Eigenwert a_i zu erhalten gleich $p_i = |<a_i|c>|^2$.
5. **Postulat**: Wenn die Messung von A den Wert a_i ergeben hat, ist der Zustand des Systems unmittelbar nach der Messung der Eigenzustand $|a_i>$.

Durch den Messprozess wird also der Ausgangszustand $|c>$ zerstört ($Kollaps\ der\ Wellenfunktion$) und es entsteht einer der darin enthaltenen Eigenzustände a_i ($Filterung$). Dieser Endzustand ist aber durch den Ausgangszustand nicht determiniert, sondern nur die Wahrscheinlichkeit p_i seines Auftretens ($statistische\ Kausalität$). Bei der Wiederholung der Messung an einer Vielzahl von Systemen, die sich im gleichen Zustand befinden (Ensemble), ist der Mittelwert gegeben durch

$$\begin{aligned} <A>=\sum_i p_i a_i &= \sum_i a_i|<a_i|c>|^2 = \sum_i a_i <c|a_i><a_i|c> \\ &= <c|\left(\sum_i |a_i>a_i<a_i|\right)|c>=<c|\hat{A}|c> \end{aligned} \tag{5.66}$$

und wird als Erwartungswert bezeichnet. Falls c dagegen ein Eigenzustand a_i ist, ergibt sich erwartungsgemäß

$$<A>=<a_i|\hat{A}|a_i>=a_i\ . \tag{5.67}$$

Die Nichtdeterminiertheit des Messergebnisses und der Einfluss der Beobachtung auf den Zustand des Systems unterscheiden die Quantenmechanik tiefgreifend von der klassischen Physik und haben zu teilweise gewagten metaphysikalisch-philosophischen Interpretationen (z. B. "Schrödingers Katze") geführt.
Außerhalb von Messprozessen kommt es, wie in der klassischen Physik, zu einer zeitlichen Entwicklung des Systemszustands durch Wechselwirkungen im System selbst und mit seiner Umgebung. Nach dem $Kausalitätsprinzip$ legt der Zustand des Systems zum Zeitpunkt t_0 den zum späteren Zeitpunkt t eindeutig fest:

6. **Postulat (Kausalitätsprinzip)**: Ist der Zustand zum Zeitpunkt t_0 vollständig bekannt, ist er für alle späteren Zeitpunkte für gegebene Wechselwirkungen berechenbar aus der Lösung der dynamischen Gleichung, der Schrödinger-Gleichung:

$$\imath\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_s(t)>=\hat{H}|\psi_s(t_0)>\ . \tag{5.68}$$

Die zeitliche Entwicklung ist also durch den Hamilton-Operator $\hat{H}$ festgelegt.

5.6.2 Gleichzeitige Messbarkeit

Da der Zustand eines quantenmechanischen Systems im allgemeinen durch einen Messprozess verändert wird, ist die Reihenfolge zweier Messungen in der Regel nicht vertauschbar.
Dem Nacheinanderausführen von Messprozessen entspricht im Zustandsraum das Produkt der Operatoren:

1. Messung $|c> \;\rightarrow\; \hat{A}|c>$
2. Messung $\hat{A}|c> \;\rightarrow\; \hat{B}(\hat{A}|c>) = \hat{B}\hat{A}|c>$

und es gilt im allgemeinen

$$\hat{B}\hat{A}|c> \neq \hat{A}\hat{B}|c> \;. \tag{5.69}$$

Satz: Ein Zustand kann Eigenfunktion mehrerer Operatoren gleichzeitig nur dann sein, wenn die Operatoren vertauschbar sind, d.h.

$$\left[\hat{A}\,,\hat{B}\right] = \left[\hat{A}\,,\hat{B}\right]_{-} = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0\;.$$

Beweis: $\hat{A}$ und $\hat{B}$ seien zwei hermitesche Operatoren. ψ_n bezeichnet die Eigenfunktionen beider Operatoren, d.h. es gilt

$$\hat{B}\psi_n \;=\; B_n\psi_n \tag{5.70}$$

und

$$\hat{A}\psi_n \;=\; A_n\psi_n \tag{5.71}$$

mit den jeweiligen reellen Eigenwerten A_n, B_n. Wir wenden auf (5.70) von links den Operator $\hat{A}$ und (5.71) von links den Operator $\hat{B}$ und bilden die Differenz der Ergebnisse:

$$\left(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}\right)\psi_n = B_n\hat{A}\psi_n - A_n\hat{B}\psi_n = (B_nA_n - A_nB_n)\,\psi_n = 0\;.$$

Weil die Eigenfunktionen ψ_n ein vollständiges Orthonormalsystem bilden, können wir jeden beliebigen Zustandsvektor $\phi = \sum_n a_n\psi_n$ danach entwicken. Damit folgt dann

$$\left(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}\right)\phi = \sum_n a_n\left(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}\right)\psi_n = 0\;.$$

Q. E. D.
Die Umkehrung des Satzes gilt ebenso: kommutieren zwei hermitesche Operatoren, so besitzen sie gemeinsame Eigenfunktionen.
Die Berechnung des Kommutators zeigt, ob zwei Operatoren gemeinsame Eigenfunktionen haben. Ist dies der Fall, dann können die physikalischen Observablen, für die die Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$ stehen, *gleichzeitig* scharf gemessen werden, denn die Messung der Größe A_n reduziert das System auf die Eigenfunktion ψ_n. Ist ψ_n gleichzeitig Eigenfunktion zu $\hat{B}$, ist B_n der dazu scharfe Eigenwert. Ist ψ_n keine Eigenfunktion zu $\hat{B}$, lässt sich ψ_n nur als eine Superposition aller Eigenfunktionen zu $\hat{B}$ mit allen möglichen B_n darstellen.

Der Kommutator liefert also eine klare Aussage darüber, ob zwei Operatoren gemeinsame Eigenfunktionen besitzen und damit gleichzeitig scharf messbar sind. Wir kennen bereits die Aussage der Heisenbergschen Unschärferelation (siehe Kap. 2.6)

$$[\hat{p}_j \ , \quad \hat{x}_k] = \frac{\hbar}{i}\delta_{jk} \ .$$

Diese besagt damit, dass z. B. der Impuls eines Teilchens in x-Richtung und sein Ort auf der x-Achse prinzipiell nicht gleichzeitig scharf gemessen werden können.
Natürlich kommutiert jeder Operator mit sich selbst

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

und ebenfalls mit jeder Potenz von sich selbst

$$\left[\hat{A} \ , \quad \hat{A}^n\right] = 0 \ . \tag{5.72}$$

Definiert man die Funktion eines Operators durch die Potenzreihe

$$f\left(\hat{A}\right) \equiv \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_k \hat{A}^k \ , \tag{5.73}$$

so gilt

$$\left[\hat{A} \ , f\left(\hat{A}\right)\right] = 0 \ . \tag{5.74}$$

Kommutierende Operatoren haben zwar im allgemeinen nicht alle Eigenvektoren gemeinsam, es gibt aber eine Basis des Zustandsraums, die aus gemeinsamen Eigenvektoren besteht. Wenn es entartete Eigenwerte zum Operator $\hat{A}$ gibt, kann man in diesem Fall die Basisvektoren, die den zu einem entarteten Eigenwert gehörenden Unterraum aufspannen, so auswählen, dass sie gleichzeitig Eigenvektoren eines mit $\hat{A}$ kommutierenden, aber von ihm unabhängigen Operator $\hat{B}$ sind. Bei einem System von s Freiheitsgraden gibt es insgesamt s voneinander, miteinander kommutierende Operatoren $\hat{A}, \hat{B}, \cdots, \hat{Z}$. Ihre gemeinsamen Eigenvektoren zu den Eigenwerten $a, b, \cdots, z$ bilden eine Basis des Zustandsraums. Zu jedem s-Tupel $a, b, \cdots, z$ gehört dabei nur ein Eigenvektor, den wir durch $|a \ , b \, , \cdots, z >$ bezeichnen. Er ist also durch die Angabe der s Quantenzahlen $a, b, \cdots, z$ eindeutig bestimmt.
Beispiel: Ohne Berücksichtigung des Elektronenspins stellt die Relativbewegung des Elektrons im Wasserstoffatom ein System von 3 Freiheitsgraden dar. Ein Satz von 3 kommutierenden, unabhängigen Operatoren wird geliefert durch den Hamilton-Operator $\hat{H}$, dem Quadrat des Bahndrehimpulses $\hat{L}^2$ und der z-Komponente $\hat{L}_z$ des Bahndrehimpulses, ein anderer durch die Komponenten des Linearimpulses $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$, $\hat{p}_z$. Zu jedem Satz von 3 Operatoren gehört eine Basis von Zuständen, die den gesamten Zustandsraum aufspannt, z.B. die Zustandsvektoren $|n, l, m >$.

6 Quantendynamik

Zeitliche Änderungen von Zuständen lassen sich mit unitären Transformationen beschreiben. Schrödinger-Bild, Heisenberg-Bild und Wechselwirkungs-Bild sind verschiedene solcher Beschreibungen.

6.1 Schrödinger-Bild

Gemäß dem Kausalitätsprinzip (5.68) erfüllt ein zeitabhängiger Zustand $|\psi_s(t)>$ die Schrödinger-Gleichung

$$\imath\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_s(t)>=\hat{H}|\psi_s(t)> \ . \tag{6.1}$$

Wir setzen einen zeitunabhängigen Hamilton-Operator voraus:

$$\frac{\partial\hat{H}}{\partial t}=0 \ . \tag{6.2}$$

Dann lautet die formale Lösung der Schrödinger-Gleichung (6.1)

$$\psi_s(t)>=e^{-\frac{\imath}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}|\psi_s\left(t_0\right)>=\hat{S}\left(t,t_0\right)|\psi_s\left(t_0\right)> , \tag{6.3}$$

wobei wir die Exponentialfunktion als zeitabhängigen Operator

$$\hat{S}\left(t,t_0\right)\equiv e^{-\frac{\imath}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)} \tag{6.4}$$

auffassen. Nach Gleichung (6.3) wird der Zustand $|\psi_s(t)>$ dargestellt als Produkt eines zeitabhängigen, unitären Operators $\hat{S}(t,t_0)$ mit der Anfangswellenfuntion $|\psi_s(t_0)>$. Der Operator $\hat{S}$ ist *unitär*, weil gemäß Kap. 5.5 mit $\hat{S}^+=\hat{S}^*$ gilt

$$\hat{S}^+\hat{S}=\hat{S}^*\hat{S}=e^{+\frac{\imath}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}e^{-\frac{\imath}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}=1 \ .$$

Um die Wirkung von $\hat{S}$ auf die Anfangswellenfuntion $|\psi_s(t_0)>$ zu untersuchen, entwicken wir diese nach den Eigenfunktionen von $\hat{H}$:

$$|\psi_s\left(t_0\right)> \ = \ \sum_n a_n|n>$$

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

Eingesetzt in die formale Lösung (6.3) erhalten wir

$$\begin{aligned}|\psi_s(t)>=e^{-\frac{\imath}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}|\psi_s\left(t_0\right)> \ &= \ \sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\left(-\frac{\imath}{\hbar}\hat{H}\left(t-t_0\right)\right)^k\sum_n a_n|n> \\ &= \ \sum_{k=0}^{\infty}\sum_n\frac{a_n}{k!}\left(-\frac{\imath}{\hbar}\hat{H}\left(t-t_0\right)\right)^k|n> \ .\end{aligned}$$

Weil
$$\left(\hat{H}\right)^k |n> = E_n^k |n>$$

folgt
$$|\psi_s(t)> = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_n \frac{a_n}{k!} \left(-\frac{\imath}{\hbar} E_n (t-t_0)\right)^k |n>$$
$$= \sum_n a_n e^{-\frac{\imath}{\hbar} E_n (t-t_0)} |n> \ . \tag{6.5}$$

Die Lösung (6.5) ist identisch mit der Lösung (2.108) der allgemeinen Schrödinger-Gleichung mit zeitunabhängigem Hamilton-Operator in der Ortsdarstellung.
Die zu (6.3) adjungierte Lösung lautet

$$< \psi_s(t)| =< \psi_s (t_0)\, | e^{\imath \hat{H}(t-t_0)/\hbar} \tag{6.6}$$

und erfüllt die adjungierte Schrödinger-Gleichung

$$-\imath\hbar \frac{\partial}{\partial t} < \psi_s(t)| =< \psi_s(t)|\hat{H} \ . \tag{6.7}$$

Damit und mit der Schrödinger-Gleichung (6.1) erhalten wir für die Änderung eines Matrixelements einer quantenmechanischen Observablen F_s im Schrödinger-Bild

$$\frac{d}{dt} \left\langle \psi_s(t) \left| \hat{F}_s \right| \psi_s(t) \right\rangle$$
$$= \left[\frac{d}{dt} < \psi_s(t)|\right] \hat{F}_s |\psi_s(t)> + \left\langle \psi_s(t) \left| \frac{\partial \hat{F}_s}{\partial t} \right| \psi_s(t) \right\rangle + \ < \psi_s(t) \left| \hat{F}_s \right| \left[\frac{d}{dt} |\psi_s(t)>\right]$$
$$= \left\langle \psi_s(t) \left| \frac{\partial \hat{F}_s}{\partial t} \right| \psi_s(t) \right\rangle + \ \frac{1}{\imath\hbar} \left\langle \psi_s(t) \left| \hat{F}_s \hat{H} - \hat{H} \hat{F}_s \right| \psi_s(t) \right\rangle$$

also mit dem Kommutator

$$\frac{d}{dt} \left\langle \psi_s(t) \left| \hat{F}_s \right| \psi_s(t) \right\rangle = \left\langle \psi_s(t) \left| \frac{\partial \hat{F}_s}{\partial t} \right| \psi_s(t) \right\rangle + \ \frac{1}{\imath\hbar} \left\langle \psi_s(t) \left| \left[\hat{F}_s \, , \hat{H}\right] \right| \psi_s(t) \right\rangle \ . \tag{6.8}$$

Falls der Operator $\hat{F}_s$ zeitunabhängig ist, d.h. $\partial \hat{F}_s / \partial t = 0$, und mit dem Hamilton-Operator kommutiert, d.h. $[\hat{F}_s, \hat{H}] = 0$, sind alle Matrixelemente von $\hat{F}_s$ *Konstanten der Bewegung.*

6.2 Heisenberg-Bild

Setzen wir die Lösungen (6.3) und (6.6) in Gleichung (6.8) ein, so erhalten wir

$$\frac{d}{dt} \left\langle \psi_s (t_0) \left| e^{\imath \hat{H}(t-t_0)/\hbar} \hat{F}_s e^{-\imath \hat{H}(t-t_0)/\hbar} \right| \psi_s (t_0) \right\rangle$$
$$= \left\langle \psi_s (t_0) \left| e^{\imath \hat{H}(t-t_0)/\hbar} \frac{\partial \hat{F}_s}{\partial t} e^{-\imath \hat{H}(t-t_0)/\hbar} \right| \psi_s (t_0) \right\rangle$$
$$+ \frac{1}{\imath\hbar} \left\langle \psi_s (t_0) \left| e^{\imath \hat{H}(t-t_0)/\hbar} \left(\hat{F}_s \hat{H} - \hat{H} \hat{F}_s \right) e^{-\imath \hat{H}(t-t_0)/\hbar} \right| \psi_s (t_0) \right\rangle \ .$$

Wegen Gleichung (5.74) kommutiert $\hat{H}$ mit $e^{\pm\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}$, so dass

$$\begin{aligned} & e^{\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}\hat{F}_s\hat{H}e^{-\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar} - \; e^{\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}\hat{H}\hat{F}_s e^{-\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar} \\ &= \; e^{\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}\hat{F}_s e^{-\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}\hat{H} - \; \hat{H}e^{\imath\hat{H}(ltl-lt_0l)/\hbar}\hat{F}_s e^{-\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar} \\ &= \; \left[e^{\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}\hat{F}_s e^{-\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}\,,\hat{H}\right]\,, \end{aligned}$$

so dass

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt}\left\langle\psi_s\left(t_0\right)\left|e^{\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}\hat{F}_s e^{-\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}\right|\psi_s\left(t_0\right)\right\rangle \\ &= \; \left\langle\psi_s\left(t_0\right)\left|e^{\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}\frac{\partial\hat{F}_s}{\partial t}e^{-\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}\right|\psi_s\left(t_0\right)\right\rangle \\ &\quad + \frac{1}{\imath\hbar}\left\langle\psi_s\left(t_0\right)\left|\left[e^{\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}\hat{F}_s e^{-\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}\,,\hat{H}\right]\right|\psi_s\left(t_0\right)\right\rangle\,. \end{aligned} \tag{6.9}$$

Jetzt ist es angebracht, folgende Definitionen einzuführen:
als *zeitunabhängige Zustände* definieren wir

$$|\psi_H>\equiv|\psi_s\left(t_0\right)>=e^{\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}|\psi_s(t)>=S^+\left(t,t_0\right)|\psi_s(t)>\,, \tag{6.10}$$

als *zeitabhängige quantenmechanische Größen=zeitabhängige Operatoren* definieren wir

$$\hat{F}_H(t)\equiv e^{\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}\hat{F}_s e^{-\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}=S^+\left(t,t_0\right)\hat{F}_s S\left(t,t_0\right)\,. \tag{6.11}$$

Die Größen $|\psi_H>$ und $\hat{F}_H(t)$ werden oft als Wellenfunktion und Operator im *Heisenberg-Bild* bezeichnet.
Weil $|\psi_H>$ zeitunabhängig ist, können wir die Zeitableitung auf der linken Seite von Gleichung (6.9) in das Matrix-Element hineinziehen und erhalten

$$\left\langle\psi_H\left|\frac{d\hat{F}_H}{dt}\right|\psi_H\right\rangle=\left\langle\psi_H\left|\frac{\partial\hat{F}_H}{\partial t}\right|\psi_H\right\rangle+\;\frac{1}{\imath\hbar}\left\langle\psi_H\left|\left[\hat{F}_H\,,\hat{H}\right]\right|\psi_H\right\rangle\,, \tag{6.12}$$

wobei wir analog zu (6.11) definieren

$$\frac{\partial\hat{F}_H}{\partial t}\equiv\left(\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\right)_H=e^{\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}\frac{\partial\hat{F}_s}{\partial t}e^{-\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}\,. \tag{6.13}$$

Da Gleichung (6.12) für beliebige bra- und ket-Vektoren gilt, muss für die Operatoren selbst gelten

$$\frac{d\hat{F}_H}{dt}=\frac{\partial\hat{F}_H}{\partial t}+\;\frac{1}{\imath\hbar}\left[\hat{F}_H\,,\hat{H}\right]\,. \tag{6.14}$$

Diese dynamische Gleichung im Heisenberg-Bild folgt auch aus der zeitlichen Ableitung von Gleichung (6.11).

6.3 Anmerkungen zum Schrödinger-Bild und Heisenberg-Bild

Zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung eines quantenmechanischen Systems mit der Anfangsbedingung $|\psi(t_0)>$ haben wir also zwei Möglichkeiten:

(i) Schrödinger-Bild : Wir lösen die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (6.1) mit der Anfangsbedingung $|\psi_s(t_0)>$ und berechnen dann mit der Lösung $|\psi_s(t)>$ die Matrixelemente aller quantenmechanischer Operatoren durch $<\psi(t)|\hat{F}_s|\psi(t)>$.

Die zeitliche Änderung eines Zustands wird dann durch die Veränderung des Zustands im gleichbleibenden Hilbert-Raum, der durch die Eigenvektoren zeitunabhängiger Operatoren aufgespannt wird, dargestellt.

(ii) Heisenberg-Bild : Der Zustand wird gleich gelassen ($= |\psi(t_0)>$), dagegen verändern sich mit der Zeit die Eigenvektoren (Basisvektoren), die den Hilbert-Raum aufspannen. Die zeitliche Änderung der Operatoren berechnet sich aus (6.14).

Wir machen eine Reihe von Anmerkungen:

(1) nach Konstruktion ist klar, dass bei der unitären Transformation $\hat{S} = e^{-\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}$ die Matrixelemente erhalten bleiben:

$$\left\langle \psi_s \left| \hat{F}_s \right| \psi_s \right\rangle = \left\langle \psi_H \left| \hat{F}_H \right| \psi_H \right\rangle \tag{6.15}$$

(2) ist speziell $\hat{F}_s = \hat{H}$ so folgt aus der Transformation (6.11), dass der Hamilton-Operator im Heisenberg-Bild gleich dem Hamilton-Operator im Schrödinger-Bild ist und damit zeitunabhängig bleibt:

$$\hat{H}_H(t) \equiv e^{\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}\hat{H}e^{-\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar} = \hat{H}S^{+}\left(t,t_0\right)\hat{F}_s S\left(t,t_0\right)$$

weil nach Gleichung (5.74) $\hat{H}$ mit $e^{\pm\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}$ kommutiert

(3) Vetauschungsrelationen bleiben erhalten unter unitären Transformationen. Es ist z. B. $\hat{x}_s\hat{p}_s - \hat{p}_s\hat{x}_s = \hbar\imath$. Wir berechnen mit (6.11)

$$\begin{aligned}
\hat{x}_H(t)\hat{p}_H(t) - \hat{p}_H(t)\hat{x}_H(t) &= \left(\hat{S}^{+}\hat{x}_s\hat{S}\right)\left(\hat{S}^{+}\hat{p}_s\hat{S}\right) - \left(\hat{S}^{+}\hat{p}_s\hat{S}\right)\left(\hat{S}^{+}\hat{x}_s\hat{S}\right) \\
&= \hat{S}^{+}\hat{x}_s\hat{p}_s\hat{S} - \hat{S}^{+}\hat{p}_s\hat{x}_s\hat{S} \\
&= \hat{S}^{+}\left(\hat{x}_s\hat{p}_s - \hat{p}_s\hat{x}_s\right)\hat{S} = \hbar\imath\ .
\end{aligned} \tag{6.16}$$

(4) Speziell für die zeitunabhängigen Orts- und Impuls-Operatoren $\hat{x}_s$ und $\hat{p}_s$ gilt $\partial\hat{F}_s/\partial t = 0$. Für $\hat{F}_H = \hat{x}_H$ bzw. $\hat{F}_H = \hat{p}_H$ lautet die dynamische Gleichung (6.14) dann

$$\frac{d\hat{x}_H}{dt} = \frac{1}{\imath\hbar}\left[\hat{x}_H\ ,\hat{H}\right] \tag{6.17}$$

bzw.

$$\frac{d\hat{p}_H}{dt} = \frac{1}{\imath\hbar}\left[\hat{p}_H\ ,\hat{H}\right]\ . \tag{6.18}$$

Wir berechnen beide Gleichungen für den eindimensionalen Hamilton-Operator , für den gemäß (6.3) gilt

$$\hat{H} = V\left(\hat{x}_s\right) + \frac{\hat{p}_s^2}{2m} = \hat{H}_H = V\left(\hat{x}_H\right) + \frac{\hat{p}_H^2}{2m} \; .$$

Es gilt für den Kommutator

$$\begin{aligned} \left[\hat{x}_H \, , \hat{H}\right] &= \hat{x}_H \hat{H} - \hat{H}\hat{x}_H \\ &= e^{\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}\left(\hat{x}_s\hat{H} - \hat{H}\hat{x}_s\right)e^{-\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar} \\ &= e^{\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}\left[\hat{x}_s \, , \hat{H}\right]e^{-\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar} \; . \end{aligned}$$

Wegen $[\hat{x}_s, V(\hat{x}_s)] = 0$ und (siehe Kap. 2.5)

$$\left[\hat{x}_s \, , \hat{H}\right] = \frac{1}{2m}\left[\hat{x}_s \, , \hat{p}_s^2\right] = \frac{\imath\hbar}{m}\hat{p}_s$$

folgt

$$\left[\hat{x}_H \, , \hat{H}\right] = \frac{\imath\hbar}{m}e^{\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar}\hat{p}_s e^{-\imath\hat{H}(t-t_0)/\hbar} = \frac{\imath\hbar}{m}\hat{p}_H \; .$$

Mit

$$\frac{\partial\hat{H}_H}{\partial\hat{p}_H} = \frac{\hat{p}_H}{m}$$

erhalten wir dann für Gleichung (6.17)

$$\frac{d\hat{x}_H}{dt} = \frac{1}{\imath\hbar}\frac{\imath\hbar}{m}\hat{p}_H = \frac{\hat{p}_H}{m} = \frac{\partial\hat{H}_H}{\partial\hat{p}_H}$$

also

$$\frac{d\hat{x}_H}{dt} = \frac{\partial\hat{H}_H}{\partial\hat{p}_H} \; . \tag{6.19}$$

Ebenso berechen wir

$$\begin{aligned} \left[\hat{p}_H \, , \hat{H}\right] &= S^+\left[\hat{p}_S \, , \hat{H}\right]S = S^+\left[\hat{p}_S \, , V\left(\hat{x}_s\right)\right]S \\ &= S^+\left[\frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial}{\partial x} \, , V(x)\right]S = S^+\frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial V}{\partial x}S = \frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial\hat{H}_H}{\partial\hat{x}_H} \end{aligned}$$

und erhalten für Gleichung (6.18)

$$\frac{d\hat{p}_H}{dt} = \frac{1}{\imath\hbar}\frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial\hat{H}_H}{\partial\hat{x}_H} = -\frac{\partial\hat{H}_H}{\partial\hat{x}_H} \; . \tag{6.20}$$

Die Bewegungsgleichungen (6.19) und (6.20) im Heisenberg-Bild sind formal identisch zu den kanonischen Gleichungen oder Hamiltonschen Gleichungen der klassischen Mechanik, wenn wir diese als Operatorgleichungen auffassen.

6.4 Wechselwirkungs-Bild

Häufig müssen wir wechselwirkende quantenmechanische Systeme untersuchen, bei denen man den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}(t) \tag{6.21}$$

als Summe eines *zeitunabhängigen* Anteil $\hat{H}_0$ und eines *zeitabhängigen* Anteil $\hat{W}$ darstellen kann, da die Wechselwirkung nur für einen gewissen Zeitraum wirkt. Die Schrödinger-Gleichung (6.1) lautet dann hier

$$\imath\hbar\frac{\partial|\psi_s(t)>}{\partial t} = \left(\hat{H}_0 + \hat{W}(t)\right)|\psi_s(t)> \ . \tag{6.22}$$

Wir definieren das Wechselwirkungs-Bild (englisch interaction) durch die Transformationsgleichungen

$$|\psi_I(t)> \ \equiv \ e^{\imath\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar}|\psi_s(t)> = S^+(t,t_0)\,|\psi_s(t)> \tag{6.23}$$

und

$$\hat{F}_I(t) \ \equiv \ e^{\imath\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar}\hat{F}_s e^{-\imath\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} = S^+(t,t_0)\,\hat{F}_s S(t,t_0) \ . \tag{6.24}$$

Durch Vergleich mit den Transformationen (6.10) und (6.11) erkennt man, dass Heisenberg-Bild und Wechselwirkungs-Bild im Fall $\hat{W}(t) = 0$ identisch sind.
Aus der Transformationsgleichung (6.23) folgt

$$\imath\hbar\frac{\partial|\psi_I(t)>}{\partial t} = \imath\hbar\left(\frac{\imath\hat{H}_0}{\hbar}|\psi_I(t)>\right) + \ \imath\hbar e^{\imath\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar}\frac{\partial|\psi_s(t)>}{\partial t} \ .$$

Nach Einsetzen der Schrödinger-Gleichung (6.21) erhalten wir

$$\begin{aligned}
\imath\hbar\frac{\partial|\psi_I(t)>}{\partial t} \ &= \ -\hat{H}_0|\psi_I(t)> + e^{\imath\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar}\left(\hat{H}_0 + \hat{W}(t)\right)|\psi_s(t)> \\
&= \ -\hat{H}_0|\psi_I(t)> + e^{\imath\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar}\left(\hat{H}_0 + \hat{W}(t)\right)e^{-\imath\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar}|\psi_I(t)> \\
&\quad -\hat{H}_0|\psi_I(t)> + \hat{H}_0|\psi_I(t)> + e^{\imath\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar}\hat{W}(t)e^{-\imath\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar}|\psi_I(t)>
\end{aligned}$$

weil $\hat{H}_0$ mit $e^{\pm\imath\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar}$ vertauscht. Es folgt dann

$$\imath\hbar\frac{\partial|\psi_I(t)>}{\partial t} = \hat{W}_I(t)|\psi_I(t)> \tag{6.25}$$

mit dem transformierten Wechselwirkungsoperator

$$\hat{W}_I(t) \equiv e^{\imath\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar}\hat{W}(t)e^{-\imath\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} = S^+(t,t_0)\,\hat{W}(t)S(t,t_0) \ . \tag{6.26}$$

Aus der Transformationsgleichung (6.23) folgt

$$\begin{aligned}\frac{d\hat{F}_I(t)}{dt} &= \frac{\imath}{\hbar}\hat{H}_0 S^+ \hat{F}_s S + S^+ \frac{\partial \hat{F}_s}{\partial t} S - \frac{\imath}{\hbar} S^+ \hat{F}_s \hat{H}_0 S \\ &= \frac{\partial \hat{F}_I}{\partial t} + \frac{\imath}{\hbar}\left[\hat{H}_0 S^+ \hat{F}_s S - S^+ \hat{F}_s \hat{H}_0 S\right] \\ &= \frac{\partial \hat{F}_I}{\partial t} + \frac{\imath}{\hbar}\left[\hat{H}_0 S^+ \hat{F}_s S - S^+ \hat{F}_s S \hat{H}_0\right] \\ &= \frac{\partial \hat{F}_I}{\partial t} + \frac{\imath}{\hbar}\left[\hat{H}_0 \, , \hat{F}_I\right] \, ,\end{aligned}$$

wobei wir nochmal das Vertauschen von $[\hat{H}_0, S] = 0$ und Gleichung (6.23) benutzen. Wir erhalten also

$$\frac{d\hat{F}_I(t)}{dt} = \frac{\partial \hat{F}_I}{\partial t} + \frac{\imath}{\hbar}\left[\hat{H}_0 \, , \hat{F}_I\right] \, . \tag{6.27}$$

Im Wechselwirkungs-Bild ändert sich beides mit der Zeit: sowohl die Zustandsvektoren $|\psi_I(t) >$ mit der vereinfachten dynamischen Gleichung (6.24), in der nur noch der transformierte Wechselwirkungs-Operator $\hat{W}_I$ auftauscht, und die Operatoren $\hat{F}_I$ gemäß der dynamischen Gleichung (6.27), in die nur der zeitunabhängige Hamilton-Operator $\hat{H}_0$ eingeht.

6.5 Heisenbergsche Operatormechanik

Wir haben bereits festgestellt, dass die Bewegungsgleichungen (6.19) und (6.20) im Heisenberg-Bild formal identisch mit den klassischen kanonischen Gleichungen sind. Hier vermerken wir, dass die dynamischen Gleichungen (6.17) und (6.18) formal identisch sind mit den Poisson-Klammer-Beziehungen der klassischen Mechanik sind

$$\dot{x} = x, H \, , \quad \dot{p} = p, H \, , \tag{6.28}$$

wenn wir die Ersetzung

$$\text{Poisson-Klammer } A, B \quad \Longleftrightarrow \quad \text{Kommutator } \frac{1}{\imath\hbar}\left[\hat{A} \, , \hat{B}\right]$$

durchführen. Diese Ersetzung im Heisenberg-Bild entspricht dem Korrespondenzprinzip der Wellenmechanik (vergl. Kap. 1.5.1).
Damit gelangen wir zur folgenden *Vorschrift zur Quantisierung klassischer Systeme*:

1. Man schreibt die kanonischen Gleichungen mittels der Poisson-Klammer in der Form (6.28).

2. Man ersetzt die Poisson-Klammer durch den Kommutator gemäß Ersetzung (6.5).

3. Man benutzt die quantenmechanischen Operator-Gleichungen

$$[\hat{q}_i\ ,\hat{p}_j] = \imath\hbar\delta_{ij}\ ,[\hat{q}_i\ ,\hat{q}_j] = [\hat{p}_i\ ,\hat{p}_j] = 0\ . \tag{6.29}$$

Weil Vertauschungsregeln gemäß Gleichung (6.16) unter unitären Transformationen erhalten bleiben, gelten die Gleichungen (6.29) nicht nur im Heisenberg-Bild, sondern immer.
Die dynamische Gleichung (6.14)

$$\frac{d\hat{F}_H}{dt} = \frac{\partial\hat{F}_H}{\partial t} + \frac{1}{\imath\hbar}\left[\hat{F}_H\ ,\hat{H}\right]\ ,$$

und die Vertauschungsregeln (6.29) sind die grundlegenden Gleichungen der Heisenbergschen Matrizenmechanik.

6.5.1 Quantenmechanische Beschreibung physikalischer Systeme im Heisenberg-Bild

1. Wir wählen die zu untersuchenden Observablen $A, B, \ldots$ aus und berechnen die Vertauschungsrelationen der korrespondierenden Operatoren $[\hat{A}, \hat{B}]$ ($Operatoralgebra$).

2. Zur $Konstruktion\ des\ Hilbert\text{-}Raums\ der\ Zustände$ bestimmen wir den maximalen Satz vertauschbarer Operatoren $\hat{A}, \hat{B}, \ldots$. Diese besitzen ein simultanes System von Eigenfunktionen $|a\,,b\,,c\,,\ldots>$, das eine Basis des Zustandsraums aufspannt.

3. Das Spektrum der Eigenwerte $a, b, \ldots$ der vertauschbaren Operatoren bestimmt sich aus der Lösung der Eigenwertgleichungen z.B.

$$\hat{A}|a\,,b\,,c\,,\ldots>= a|a\,,b\,,c\,,\ldots>\ . \tag{6.30}$$

4. Die berechneten Eigenwerte $a, b, \ldots$ entsprechen den Messwerten der Observablen.

6.5.2 Beispiel: Linearer harmonischer Oszillator (V=I)

Die Hamilton-Funktion

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

führt auf den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}k\hat{x}^2\ .$$

Für die Ortsoperator-Gleichung (6.17) erhalten wir damit (zur Vereinfachung der Schreibweise schreiben wir im folgenden kurz $x = \hat{x}, p = \hat{p}, H = \hat{H}$) unter Verwendung der Vertauschungsrelation (6.29)

$$\begin{aligned}\dot{x} = \frac{\imath}{\hbar}[H,x] &= \frac{\imath}{2m\hbar}\left[p^2,x\right] = \frac{\imath}{2m\hbar}\left(p\,[p,x] + [p,x]\,p\right)\\ &= \frac{\imath}{2m\hbar}\left(-2\imath\hbar p\right) = \frac{p}{m}\ .\end{aligned} \tag{6.31}$$

Ebenso folgt

$$\begin{aligned}\dot{p} = \frac{\imath}{\hbar}\left[H,p\right] &= \frac{\imath k}{2\hbar}\left[x^2,p\right] = \frac{\imath k}{2\hbar}\left(x\left[x,p\right]+\left[x,p\right]x\right) \\ &= \frac{\imath k}{2\hbar}\left(2\imath\hbar x\right) = -kx\ . \end{aligned} \tag{6.32}$$

Als Vertauschungsrelationen erhalten wir also

$$\left[x,p\right] = \imath\hbar\ , \qquad \left[H,x\right] = -\imath\hbar\frac{p}{m}\ , \qquad \left[H,p\right] = \imath\hbar k x\ .$$

Kein Paar der Operatoren kommutiert, so dass der Hamilton-Operator selbst einen maximalen Satz von kommutierenden Operatoren darstellt. Die Basis des Zustandsraums sind die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators:

$$H|n>= E|n>\ . \tag{6.33}$$

Aus Gleichung (6.31) $p = m\dot{x}$ folgt mit Gleichung (6.32)

$$\ddot{x} = \frac{\dot{p}}{m} = -\frac{k}{m}x\ ,$$

die formal identisch mit der klassischen Bewegungsgleichung des linearen harmonischen Oszillators ist, jetzt aber für Operatoren gilt.
Mit $k = m\omega^2$ schreibt sich der Hamilton-Operator als

$$H = \frac{p^2}{2m} + \ m\omega^2 x^2\ . \tag{6.34}$$

Gemäß Kap. 3.3.1 führen wir die Leiter-Operatoren

$$a_+ = \frac{1}{\sqrt{2m}}\left(p + \imath m\omega x\right)\ , \qquad a_- = \frac{1}{\sqrt{2m}}\left(p - \imath m\omega x\right)$$

ein und erhalten

$$\begin{aligned} a_-a_+|n> &= \frac{1}{2m}\left(\left(p-\imath m\omega x\right)\left(p+\imath m\omega x\right)\right)|n> \\ &= \frac{1}{2m}\left(p^2 + m^2\omega^2x^2 + \imath m\omega\left(px - xp\right)\right)|n> \\ &= \frac{1}{2m}\left(p^2 + m^2\omega^2x^2 + \imath m\omega\left(-\imath\hbar\right)\right)|n> = \left(H + \frac{1}{2}\hbar\omega\right)|n>\ . \end{aligned}$$

Damit erhalten wir für die Energie-Eigenwertgleichung (6.33)

$$a_-a_+|n> = \left(E + \frac{1}{2}\hbar\omega\right)|n>\ .$$

Wie wir in Kap. 3.3.1 gezeigt haben, führt die Lösung dieser Gleichung auf die Quantelung der Energiewerte $E_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega$ mit $n = 0, 1, 2, \ldots$. Wir haben somit eine tiefere Begründung der algebraischen Operator-Methode von Kap. 3.3.1 gegeben.

6.6 Allgemeine Unschärferelation

Seien A, B zwei beliebige Observable mit der Vertauschungsrelation $[\hat{A}, \hat{B}] = \imath\hbar$ und den Erwartungswerten $< A >$ und $< B >$ im Zustand $|\psi >$. Wir beweisen, dass sich die Unschärferelation direkt aus der Vertauschungsrelation ergibt.

6.6.1 Schwartsche Ungleichung für das Skalarprodukt

f, g, h seinen Vektoren im Hilbert-Raum. Sie sind orthogonal zueinander falls $< f|g >= 0$ und die Länge eines Vektors ist $\|f\| = \sqrt{< f|f >}$. Es gilt die *Schwartzsche Ungleichung*:

$$| < f|g > \leq \sqrt{< f|f >< g|g >} = \| f \| \, \| g \| \, . \tag{6.35}$$

Beweis: Wir definieren den Vektor

$$h \equiv f - g\frac{< g|f >}{< g|g >} \, ,$$

der orthogonal zu g ist, denn

$$< g|h > = < g|f > - < g|g > \frac{< g|f >}{< g|g >} = 0 \, . \tag{6.36}$$

Aus

$$f = h + g\frac{< g|f >}{< g|g >}$$

folgt dann mit (6.36)

$$\begin{aligned} < f|f > &= < h + g\frac{< g|f >}{< g|g >}|h + g\frac{< g|f >}{< g|g >} > \\ &= < h|h > + \, < g|h > \frac{< g|f >}{< g|g >} + \, < h|g > \frac{< g|f >}{< g|g >} + \, \frac{| < g|f > |^2}{< g|g >} \\ &= < h|h > + \frac{| < g|f > |^2}{< g|g >} \, \geq \frac{| < g|f > |^2}{< g|g >} \end{aligned}$$

weil $< h|h > \geq 0$. Wir erhalten

$$\begin{aligned} | < g|f > |^2 = | < f|g > |^2 \quad &\leq \quad < f|f >< g|g > \\ \text{oder} \qquad < f|g > \quad &\leq \quad \| fy \| \, \| gy \| \end{aligned}$$

Q. E. D.

6.6.2 Ableitung der allgemeinen Unschärferelation

Wir bilden die Unschärfen

$$\Delta A = \left(< A^2 > - < A >^2 \right)^{1/2} \, , \qquad \Delta B = (< B^2 > - < B >^2)^{1/2}$$

und führen die Größen

$$\tilde{A} = A - < A > , \qquad \tilde{B} = B - < B >$$

mit $< \tilde{A} > = < \tilde{B} > = 0$ ein. Wir erhalten für den Kommutator

$$\begin{aligned} \left[\tilde{A}\,,\tilde{B}\right] &= [A - < A > , B - < B >] = [A\,, B - < B >] - [< A > , B - < B >] \\ &= [A, B] - [A, < B >] - [< A >, B] + [< A >, < B >] = [A, B] = \imath\hbar \end{aligned}$$

und es ist

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{A} &= \left(< \tilde{A}^2 > - < \tilde{A} >^2\right)^{1/2} = \left(< \tilde{A}^2 >\right)^{1/2} \\ &= \left(< A^2 > - < A >^2\right)^{1/2} = \Delta A \end{aligned}$$

und $\Delta\tilde{B}b = \Delta B\,.$

Wir wenden die Schwartzsche Ungleichung (6.35) auf $|f >= \tilde{A}|\psi >$ und $|g >= \tilde{B}|\psi >$ an und erhalten

$$\left|\langle\psi|\,\tilde{A}\tilde{B}\,|\psi\rangle\right|^2 \leq \left\langle\psi\left|\tilde{A}^2\right|\psi\right\rangle \left\langle\psi\left|\tilde{B}^2\right|\psi\right\rangle = \left(\Delta\tilde{A}\right)^2 \left(\Delta\tilde{B}\right)^2 = (\Delta A)^2\,(\Delta B)^2$$

Wir zerlegen das Operatorprodukt AB in hermiteschen und antihermitesche Anteile:

$$\tilde{A}\tilde{B} = \frac{\tilde{A}\tilde{B} + \tilde{B}\tilde{A}}{2} + \frac{\tilde{A}\tilde{B} - \tilde{B}\tilde{A}}{2} = \frac{\tilde{A}\tilde{B} + \tilde{B}\tilde{A}}{2} + \frac{[A, B]}{2}\,,$$

wobei der erste Term hermitesch ist und der zweite antihermitesch. Mit der Vertauschungsrelation folgt

$$\tilde{A}\tilde{B} = \frac{\tilde{A}\tilde{B} + \tilde{B}\tilde{A}}{2} + \frac{\imath\hbar}{2}$$

und für den Erwartungswert

$$\left\langle\psi\left|\tilde{A}\tilde{B}\right|\psi\right\rangle = \left\langle\frac{\tilde{A}\tilde{B} + \tilde{B}\tilde{A}}{2}\right\rangle + \frac{\imath\hbar}{2}\,.$$

Für das Quadrat des Erwartungswerts folgt wegen der Hermitezität von $\frac{\tilde{A}\tilde{B}+\tilde{B}\tilde{A}}{2}$

$$\begin{aligned} \left|\langle\psi|\,\tilde{A}\tilde{B}\,|\psi\rangle\right|^2 &= \left(\left\langle\frac{\tilde{A}\tilde{B} + \tilde{B}\tilde{A}}{2}\right\rangle + \frac{\imath\hbar}{2}\right)\left(\left\langle\frac{\tilde{A}\tilde{B} + \tilde{B}\tilde{A}}{2}\right\rangle^* - \frac{\imath\hbar}{2}\right) \\ &= \left|\left\langle\frac{\tilde{A}\tilde{B} + \tilde{B}\tilde{A}}{2}\right\rangle\right|^2 + \frac{\hbar^2}{4}\,. \end{aligned}$$

Damit lautet die Ungleichung (6.6.2)

$$(\Delta A)^2\,(\Delta B)^2 \geq \frac{\hbar^2}{4} + \left|\left\langle\frac{\tilde{A}\tilde{B} + \tilde{B}\tilde{A}}{2}\right\rangle\right|^2 \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

und es folgt die Unschärferelation

$$(\Delta A)\,(\Delta B) \geq \frac{\hbar}{2}\,.$$

Als *Nachtrag* vermerken wir, dass ein Operator M antihermitesch ist, falls

$$< f|M|g >=< g|M^{+}|f >^{*}= - < g|M|f >^{*}$$

also $M^{+} = -M$ ist.

6.6.3 Beispiele

1. Mit $A = x$ und $B = p$ folgt aus der allgemeinen Unschärferelation (6.6.2) direkt die Heisenbergsche Unschärferelation für Ort und Impuls.

2. Im Vorgriff auf Kap. 7.1 sei $A = \phi$ der Azimuthwinkel in Kugelkoordinaten und $B = L_z = -\imath\hbar\partial/\partial\phi$ die z-Komponente des Bahndrehimpulses. Der nichtverschwindende Kommutator

   $$[\phi\,, L_z] = \imath\hbar$$

   zeigt die Unschärfe bei der gleichzeitigen Messung von Azimuthwinkelstellung und z-Komponente des Bahndrehimpulses.

3. Sei $B = H$ gleich dem Hamilton-Operator . Für die Energieunschärfe ΔE folgt aus der Ungleichung (6.6.2) mit jedem anderen Operator A

   $$(\Delta A)\,(\Delta E) \geq |\langle\psi|AH|\psi\rangle| \;\geq \frac{1}{2}\,\langle\psi\,|[A,H]|\,\psi\rangle = \frac{1}{2}\,|\langle[A,H]\rangle|\;. \tag{6.37}$$

Nach dem Ehrenfestschen Satz (Kap. 2.5) und der dynamischen Gleichung (6.14) im Heisenberg-Bild gilt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\,\langle A\rangle &= \frac{\imath}{\hbar}\left\langle\left[\hat{H}\,,\hat{A}\right]\right\rangle\,, \\ \text{so dass} \qquad \left\langle\left[\hat{H}\,,\hat{A}\right]\right\rangle &= \hbar\imath\frac{d}{dt}\,\langle A\rangle \\ \text{oder} \qquad \left|\left\langle\left[\hat{H}\,,\hat{A}\right]\right\rangle\right| &= \hbar\left|\frac{d}{dt}\,\langle A\rangle\right|\,. \end{aligned}$$

Für die Ungleichung (6.37) folgt dann

$$(\Delta A)\,(\Delta E) \geq \frac{\hbar}{2}\left|\frac{d}{dt}\,\langle A\rangle\right|\,.$$

Definieren wir

$$\tau_A \equiv \frac{\Delta A}{\left|\frac{d}{dt} < A >\right|}$$

als Zeitintervall, innerhalb dem sich $< A >$ um den Wert ΔA ändert, erhalten wir

$$\tau_A \cdot (\Delta E) \geq \frac{\hbar}{2} \,. \tag{6.38}$$

Für stationäre Zustände gilt $d/dt < A >= 0$, also $\tau_A = \infty$ und $\Delta E = 0$ (scharfe Energiezustände).
Für zeitlich veränderliche Zustände muss Energieunschärfe vorliegen. So geht z. B. ein angeregter Zustand durch Aussendung elektromagnetischer Strahlung in einen tieferliegenden Energiezustand über. Die charakteristische Zeit dafür ist die Lebensdauer τ; die Ungleichung (6.38) impliziert dann eine Energieunschärfe des zerfallenden Niveaus von $\Delta E \simeq \hbar/2\tau$ und die Linienstrahlung ist entsprechend verbreitert.

7 Dreidimensionale Quantensysteme

7.1 Schrödinger-Gleichung in Kugelkoordinaten

Die zeitabhängige drei-dimensionale Schrödinger-Gleichung (2.9) in Ortsdarstellung für das Potential $V(x,y,z)$ ist

$$\imath\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + V(x,y,z)\,\Psi\ . \tag{7.1}$$

Da das Potential zeitunabhängig ist, lautet die allgemeine Lösung gemäß Gleichung (2.108)

$$\Psi(\vec{r},t) = \sum\!\!\!\!\!\!\int c_n\psi_n(\vec{r})\,e^{-\imath E_n t/\hbar}\ , \tag{7.2}$$

wobei die ortsabhängigen Funktionen $\psi_n(\vec{r})$ die Eigenwertgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_n + V(x,y,z)\,\psi_n = E_n\psi_n \tag{7.3}$$

erfüllen.
Oftmals ist das Potential nur eine Funktion des Abstands vom Ursprung $r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$, d.h. $V(\vec{r})=V(r)$. In diesem Fall gehen wir auf Kugelkoordinaten (r,θ,ϕ) über mit

$$x = r\sin\theta\cos\phi\ ,\qquad y = r\sin\theta\sin\phi\ ,\qquad z = r\cos\theta\ . \tag{7.4}$$

Wir zeigen zunächst, dass der Laplace-Operator in Kugelkoordinaten (siehe Mechanik-Skript Gleichung 1.11.6.7)

$$\begin{aligned}\Delta=\nabla^2 &= \text{div (grad)}\\ &= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\end{aligned} \tag{7.5}$$

sich schreiben lässt als

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hat{L}^2}{r^2\hbar^2}\ , \tag{7.6}$$

wobei
$$\hat{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \tag{7.7}$$

die Ortsdarstellung des Bahndrehimpulsquadrats in Kugelkoordinaten ist.
Beweis: Der Bahndrehimpulsoperator in Ortsdarstellung ist

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}}\times\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{\imath}\left(\vec{r}\times\vec{\nabla}\right)\ . \tag{7.8}$$

Mit $\vec{r} = r\vec{e}_r$ und dem Gradienten in Kugelkoordinaten (siehe Mechanik-Skript Gleichung 1.11.6.4)

$$\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial r}\vec{e}_r + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\vec{e}_\theta + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\vec{e}_\phi$$

folgt für das Kreuzprodukt

$$\vec{r}\times\vec{\nabla} = \begin{pmatrix} \vec{e}_r & \vec{e}_\theta & \vec{e}_\phi \\ r & 0 & 0 \\ \frac{\partial}{\partial r} & \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} & \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \end{pmatrix} | = \vec{e}_\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \vec{e}_\theta\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}$$

Mit den Einheitsvektoren (Mechanik-Skript Gleichung 1.11.6.3)

$$\begin{aligned} \vec{e}_r &= (\sin\theta\cos\phi\,,\sin\theta\sin\phi\,,\cos\theta)\ , \\ \vec{e}_\theta &= (\cos\theta\cos\phi\,,\cos\theta\sin\phi\,,-\sin\theta)\ , \\ \vec{e}_\phi &= (-\sin\phi\,,\cos\phi\,,0) \end{aligned}$$

folgt für den Bahndrehimpulsoperator (7.8)

$$\hat{\vec{L}} = \frac{\hbar}{\imath}\left[\begin{pmatrix}-\sin\phi\\ \cos\phi\\ 0\end{pmatrix}\frac{\partial}{\partial\theta} - \begin{pmatrix}\cot\theta\cos\phi\\ \cot\theta\sin\phi\\ -1\end{pmatrix}\frac{\partial}{\partial\phi}\right] \tag{7.9}$$

oder komponentenweise

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{\imath}\left[-\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right]\ , \tag{7.10}$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{\imath}\left[\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right]\ , \tag{7.11}$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{\imath}\frac{\partial}{\partial\phi}\ . \tag{7.12}$$

Nützlich auch für später sind

$$\hat{L}_\pm \equiv \hat{L}_x \pm \imath\hat{L}_y = \frac{\hbar}{\imath}\left[(-\sin\phi\pm\imath\cos\phi)\frac{\partial}{\partial\theta} - (\cos\phi\pm\imath\sin\phi)\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right]\ .$$

Mit

$$\cos\phi\pm\imath\sin\phi = e^{\pm\imath\phi}$$

folgt

$$\begin{aligned} \hat{L}_\pm &= \frac{\hbar}{\imath}\left[\pm\imath\left(\cos\phi\pm\imath\sin\phi\right)\frac{\partial}{\partial\theta} - (\cos\phi\pm\imath\sin\phi)\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right] \\ &= \frac{\hbar}{\imath}\left[\pm\imath e^{\pm\imath\phi}\frac{\partial}{\partial\theta} + \imath^2 e^{\pm\imath\phi}\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right] \\ &= \pm\hbar e^{\pm\imath\phi}\left[\frac{\partial}{\partial\theta}\pm\imath\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right]\ . \end{aligned} \tag{7.13}$$

Aus Gleichung (7.13) erhalten wir

$$\begin{aligned}
\hat{L}_+\hat{L}_- f &= \hbar e^{\imath\phi}\left[\frac{\partial}{\partial\theta}+\imath\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right]\left(-\hbar e^{-\imath\phi}\right)\left[\frac{\partial f}{\partial\theta}-\imath\cot\theta\frac{\partial f}{\partial\phi}\right]\\
&= \hbar^2 e^{\imath\phi}\Bigg[-e^{-\imath\phi}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{\partial f}{\partial\theta}-\imath\cot\theta\frac{\partial f}{\partial\phi}\right)\\
&\quad -\imath\cot\theta\left(-\imath e^{-\imath\phi}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial\theta}-\imath\cot\theta\frac{\partial f}{\partial\phi}\right)\\
&\quad -\imath\cot\theta e^{-\imath\phi}\left(\frac{\partial f}{\partial\theta}-\imath\cot\theta\frac{\partial f}{\partial\phi}\right)\Bigg]\\
&= \hbar^2\Bigg[-\frac{\partial^2 f}{\partial\theta^2}+\imath\left(\frac{\partial\cot\theta}{\partial\theta}\right)\frac{\partial f}{\partial\phi}+\imath\cot\theta\frac{\partial^2 f}{\partial\theta\phi}-\cot\theta\frac{\partial f}{\partial\theta}\\
&\quad +\imath\cot^2\theta\frac{\partial f}{\partial\phi}-\imath\cot\theta\frac{\partial^2 f}{\partial\theta\phi}-\cot^2\theta\frac{\partial^2 f}{\partial\phi^2}\Bigg]\\
&= \hbar^2\left[-\frac{\partial^2 f}{\partial\theta^2}+\imath\frac{\partial f}{\partial\phi}\left(\cot^2\theta-\frac{1}{\sin^2\theta}\right)-\cot\theta\frac{\partial f}{\partial\theta}-\cot^2\theta\frac{\partial^2 f}{\partial\phi^2}\right]\\
&= \hbar^2\left[-\frac{\partial^2 f}{\partial\theta^2}-\imath\frac{\partial f}{\partial\phi}-\cot\theta\frac{\partial f}{\partial\theta}-\cot^2\theta\frac{\partial^2 f}{\partial\phi^2}\right],\\
\text{also}\qquad \hat{L}_+\hat{L}_- &= \hbar^2\left[-\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}-\imath\frac{\partial}{\partial\phi}-\cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta}-\cot^2\theta\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]. \qquad (7.14)
\end{aligned}$$

Unter Ausnutzung der Kommutatorbeziehung (**??**) erhalten wir für

$$\begin{aligned}
\hat{L}_+\hat{L}_- &= \left(\hat{L}_x+\imath\hat{L}_y\right)\left(\hat{L}_x-\imath\hat{L}_y\right)\\
&= \hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\imath\left(\hat{L}_y\hat{L}_x-\hat{L}_x\hat{L}_y\right)\\
&= \hat{L^2}-\hat{L}_z^2+\imath\left[\hat{L}_y\,,\hat{L}_x\right]\\
&= \hat{L^2}-\hat{L}_z^2-\imath\left[\hat{L}_x\,,\hat{L}_y\right]=\hat{L^2}-\hat{L}_z^2+\hbar\hat{L}_z \qquad (7.15)
\end{aligned}$$

und ebenso für

$$\begin{aligned}
\hat{L}_-\hat{L}_+ &= \left(\hat{L}_x-\imath\hat{L}_y\right)\left(\hat{L}_x+\imath\hat{L}_y\right)=\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\imath\left(\hat{L}_x\hat{L}_y-\hat{L}_y\hat{L}_x\right)\\
&= \hat{L^2}-\hat{L}_z^2+\imath\left[\hat{L}_x\,,\hat{L}_y\right]=\hat{L^2}-\hat{L}_z^2-\hbar\hat{L}_z\,. \qquad (7.16)
\end{aligned}$$

Aus Gleichung (7.15) folgt nach Einsetzen der Ergebnisse (7.1.12) und (7.1.14)

$$\begin{aligned}
\hat{L^2} &= \hat{L}_+\hat{L}_- + \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z \\
&= \hbar^2\left[-\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - \imath\frac{\partial}{\partial\phi} - \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot^2\theta\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] - \hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} - \frac{\hbar^2}{\imath}\frac{\partial}{\partial\phi} \\
&= \hbar^2\left[-\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} - \left(1+\cot^2\theta\right)\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \\
&= \hbar^2\left[-\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} - \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right] \\
&= -\frac{\hbar^2}{\sin^2\theta}\left[\frac{\partial 2}{\partial\phi^2} + \sin^2\theta\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right] \\
&= -\frac{\hbar^2}{\sin^2\theta}\left[\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right] .
\end{aligned}$$

Nach Division durch $\hbar^2 r^2$ ergibt sich die Behauptung. Q.E.D.

7.2 Drehimpuls-Operator

Wir bezeichnen *jeden* Vektoroperator $\hat{\vec{J}} = (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$, dessen Komponenten die Vertauschungsregeln

$$\left[\hat{J}_i, \hat{J}_j\right] = \imath\hbar\epsilon_{ijk}\hat{J}_k \tag{7.17}$$

erfüllen und hermitesch sind, als *Drehimpuls-Operator* oder kurz als Drehimpuls.
Der Bahndrehimpuls $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$ ist ein Beispiel eines Drehimpuls-Operators, der darüber hinaus ein klassisches Analogon besitzt. Der Spin ist ein anderer Drehimpuls-Operator ohne klassisch korrespondierende Größe.
Komponentenweise geschrieben lautet Gleichung (7.17)

$$\left[\hat{J}_x, \hat{J}_y\right] = \imath\hbar\hat{J}_z, \qquad \left[\hat{J}_y, \hat{J}_z\right] = \imath\hbar\hat{J}_x, \qquad \left[\hat{J}_z, \hat{J}_x\right] = \imath\hbar\hat{J}_y \tag{7.18}$$

und impliziert nach der allgemeinen Unschärferelation (6.6.2), dass mehrere Drehimpulskomponenten nicht gleichzeitig scharf messbar sind.
Wir definieren

$$\hat{J}^2 \equiv \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \tag{7.19}$$

und

$$\begin{aligned}
\hat{J}_+ &\equiv \hat{J}_x + \imath\hat{J}_y, \\
\hat{J}_- &\equiv \hat{J}_x - \imath\hat{J}_y \, ,
\end{aligned} \tag{7.20}$$

Es folgt sofort $(\hat{J}_+)^* = \hat{J}_-$ und $(\hat{J}_-)^* = \hat{J}_+$.
Wir beweisen, dass das Quadrat des Drehimpulses $\hat{J}^2$ mit jeder Komponente $\hat{J}_i$ kommutiert, d.h.

$$\left[\hat{J}^2, \hat{J}_i\right] = 0 \qquad \forall i \tag{7.21}$$

Beweis: Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wählen wir $\hat{J}_i = \hat{J}_x$ und schreiben kurz $J_x = \hat{J}_x$. Dann ist mit den Rechenregeln von Kap. 2.4.1 und den Kommutatoren (7.18)

$$\begin{aligned}\left[J^2, J_x\right] &= \left[J_x^2, J_x\right] + \left[J_y^2, J_x\right] + \left[J_z^2, J_x\right] \\ &= J_x\left[J_x, J_x\right] + \left[J_x, J_x\right] J_x + J_y\left[J_y, J_x\right] + \left[J_y, J_x\right] J_y + J_z\left[J_z, J_x\right] + \left[J_z, J_x\right] J_z \\ &= -\imath\hbar\left(J_y J_z + J_z J_y\right) + \imath\hbar\left(J_z J_y + J_y J_z\right) = 0\end{aligned}$$

Q.E.D.
$\hat{J}^2$ und jeweils eine Komponente von $\hat{\vec{J}}$ bilden also ein System von gleichzeitig scharf messbaren Observablen, also $\hat{J}^2$ und zum Beispiel $\hat{J}_z$:

$$\hat{J}^2 f = \lambda f \qquad \text{und} \qquad \hat{J}_z f = \mu f \ . \tag{7.22}$$

Die möglichen Werte der Eigenwerte λ und μ bestimmen wir nun mit der *Leiter-Operator-Technik* ähnlich wie beim linearen harmonischen Oszillator (vergl. Kap. 3.3.1 und 6.5.2).

7.2.1 Bestimmung der Eigenwerte

Aus den Gleichungen (7.20) folgt mit den Kommutatoren (7.18)

$$\begin{aligned}\left[J_z, J_\pm\right] &= \left[J_z, J_x \pm \imath J_y\right] = \left[J_z, J_x\right] \pm \imath\left[J_z, J_y\right] \\ &= \imath\hbar J_y \pm \imath\left(-\imath\hbar J_x\right) = \pm\hbar\left(J_x \pm \imath J_y\right) = \pm\hbar J_\pm\end{aligned} \tag{7.23}$$

und natürlich

$$\left[J^2, J_\pm\right] = 0 \ . \tag{7.24}$$

Behaupttung: Ist f wie in (7.22) eine Eigenfunktion von J^2 und J_z, so ist auch $(J_\pm f)$ eine Eigenfunktion.
Beweis: Mit den Gleichungen (7.24) und (7.22) erhalten wir

$$J^2\left(J_\pm f\right) = J_\pm\left(J^2 f\right) = J_\pm\left(\lambda f\right) = \lambda\left(J_\pm f\right) \ ,$$

d.h. $(J_\pm f)$ ist eine Eigenfunktion von J^2 mit demselben Eigenwert λ.
Ebenso folgt mit den Gleichungen (7.22) und (7.23)

$$\begin{aligned}J_z\left(J_\pm f\right) &= \left(J_z J_\pm - J_\pm J_z\right) f + J_\pm\left(J_z f\right) = \left[J_z, J_\pm\right] f + J_\pm(\mu f) \\ &= \pm\hbar J_\pm f + \mu J_\pm f = \left(\mu \pm \hbar\right)\left(J_\pm f\right) \ ,\end{aligned}$$

d.h. $(J_\pm f)$ ist eine Eigenfunktion von J_z mit dem *neuen* Eigenwert $(\mu \pm \hbar)$. Q.E.D.
Offensichtlich ist J_+ ein Aufsteige-Operator und J_- ein Absteige-Operator. Wie in Abb. 7.1 veranschaulicht, erhalten wir für einen gebenen Wert von λ eine "Leiter" von Zuständen, wobei jede Sprosse um eine Einheit von $\hbar$ von der Nachbarsprosse im Eigenwert von J_z verschieden ist. Durch Anwendung von J_+ "laufen" wir die Leiter herauf; durch Anwendung von J_- "laufen" wir Leiter herunter. Allerdings kann dieser Aufsteige-Prozess nicht für immer ablaufen: irgendwann würden wir einen Zustand erreichen, für den dann die z-Komponente des Drehimpulses größer als der Gesamtdrehimpuls wäre, was nicht möglich ist. Es muss also

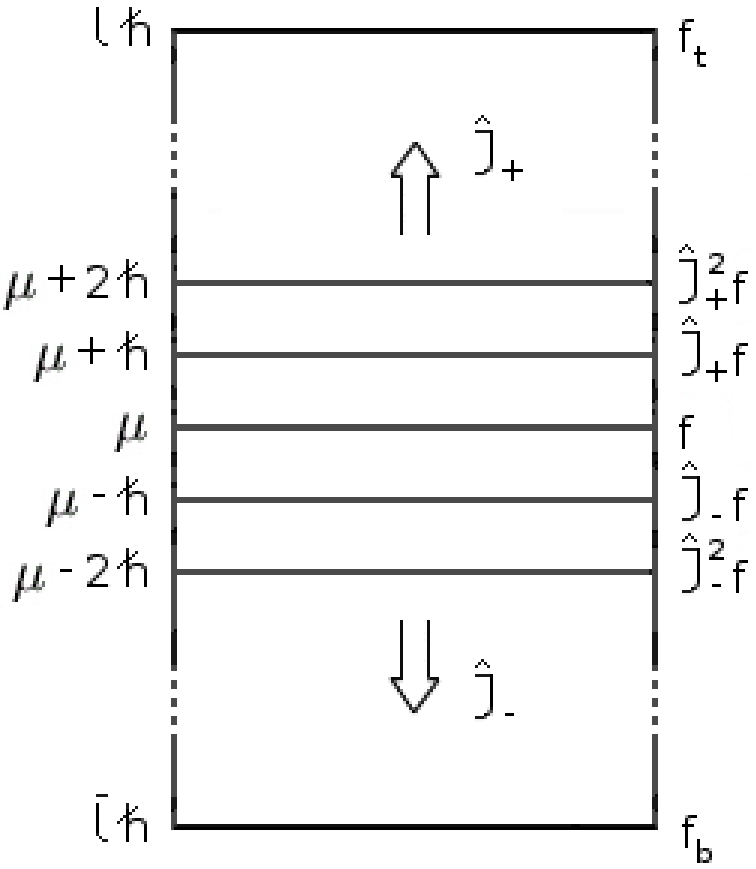

Abbildung 7.1: Zur Wirkung der Drehimpuls-Leiter-Operatoren

eine oberste Sprosse f_t geben mit $J_+ f_t = 0$. Es sei $\hbar j$ der Eigenwert von J_z dieser obersten Stufe, also

$$J_z f_t = \hbar j f_t, \qquad J^2 f_t = \lambda f_t \; . \tag{7.25}$$

Nun ist nach Gleichungen (7.15)–(7.16)

$$\begin{aligned} J_\pm J_\mp &= J^2 - J_z^2 \pm \hbar J_z \\ \text{oder} \qquad J^2 &= J_\pm J_\mp + J_z^2 \mp \hbar J_z \; , \end{aligned}$$

so dass mit Gleichungen (7.25)

$$\begin{aligned} J^2 f_t &= \left(J_- J_+ + J_z^2 + \hbar J_z\right) f_t = \left(0 + \hbar j J_z f_t + \hbar^2 j f_t\right) \\ &= \left(\hbar^2 j^2 + \hbar^2 j\right) f_t = \hbar^2 j(j+1) f_t \; . \end{aligned} \tag{7.26}$$

Wir erhalten also den Eigenwert λ von J^2 als Funktion des maximalen Eigenwerts von J_z:

$$\lambda = \hbar^2 j(j+1) \; . \tag{7.27}$$

Ebenso gibt eine unterste Sprosse f_b mit $J_- f_b = 0$. $\hbar\bar{j}$ bezeichne den Eigenwert von J_z dieser untersten Stufe:

$$J_z f_b = \hbar\bar{j} f_b, \qquad J^2 f_b = \lambda f_b \; . \tag{7.28}$$

Mit

$$J^2 f_b = \left(J_+ J_- + J_z^2 - \hbar J_z\right) f_b = \left(0 + \hbar^2\bar{j}^2 - \hbar^2\bar{j}\right) f_b = \hbar^2\bar{j}\left(\bar{j} - 1\right) f_b$$

erhalten wir ebenso

$$\lambda = \hbar^2\bar{j}\left(\bar{j} - 1\right) \; . \tag{7.29}$$

Das Gleichsetzen von (7.27) und (7.29) ergibt

$$j(j+1) = \bar{j}\left(\bar{j} - 1\right) \; , \tag{7.30}$$

so dass entweder $\bar{j} = j + 1$ ist (Unsinn, denn dann hätte die unterste Stufe einen höheren Eigenwert von J_z als die oberste Stufe), oder

$$\bar{j} = -j \; . \tag{7.31}$$

Es folgt, dass J_z die Eigenwerte $m\hbar$ hat, wobei

$$m = -j, -j+1, \ldots, j-1, j \tag{7.32}$$

in N ganzen Schritten läuft. Insbesondere ist $j = -j + N$, so dass $j = N/2$ **ganzzahlig** oder **halbzahlig** ist.
Die Eigenfunktionen sind dann nach (7.22) durch die Drehimpulsquantenzahlen j und m festgelegt gemäß den Eigenwertgleichungen

$$\hat{J}^2 f_j^m = \hat{J}^2 |j,\, m> = \hbar^2 j(j+1) |j,\, m> \tag{7.33}$$

und

$$\hat{J}_z f_j^m = \hat{J}_z |j,\, m> = \hbar m |j,\, m> \; , \tag{7.34}$$

wobei $j = 0, 1/2, 1, 3/2, \ldots$ und $m = -j, -j+1, \ldots, j$. Für gegebenen Wert von j gibt es $2j + 1$ verschiedene Werte von m.
Die Eigengleichungen (7.33)–(7.34) mit den entsprechenden Eigenwerten haben wir allein aus der Vertauschungsregel von Drehimpuls-Operatoren abgeleitet ohne die Eigenfunktionen explizit zu berechnen.

7.2.2 Weiterer Beweis der Eigenwerteigenschaften

Aus den Eigenwertgleichungen (7.33)–(7.34) und

$$\begin{aligned} J_+ J_- &= J^2 - J_z\left(J_z - \hbar\right) \; , \\ J_- J_+ &= J^2 - J_z\left(J_z + \hbar\right) \end{aligned}$$

erhalten wir Hilfsformel 1,

$$\begin{aligned} J_- J_+ |j,\, m> &= J^2 |j\; m> - J_z\left(J_z + \hbar\right) |j,\, m> \\ &= \hbar^2\left(j(j+1) - m(m+1)\right) |j,\, m> \\ &= (j-m)(j+m+1)\hbar^2 |j,\, m> \end{aligned} \tag{7.35}$$

und Hilfsformel 2

$$\begin{aligned} J_+J_-|j,\ m> &= J^2|j,\ m> - J_z\left(J_z-\hbar\right)|j,\ m> \\ &= \hbar^2\left(j(j+1)-m(m-1)\right)|j,\ m> \\ &= (j+m)(j-m+1)\hbar^2|j,\ m> \end{aligned} \tag{7.36}$$

Durch Multiplikation mit (7.36) (7.36) mit $< j,\ m|$ und Ausnutzung von $(J_-)^* = J_+$ berechnen wir die Norm

$$\begin{aligned} \langle j,\ m\,|J_+J_-|\,j,\ m\rangle &= \langle j,\ m\,|(J_-)^*\,J_-|\,j\ m\rangle \\ &= \|J_-\|j,\ m>\|^2 = \begin{cases} \geq 0 \\ \hbar^2(j+m)(j-m+1) \end{cases}, \end{aligned}$$

so dass folgt

$$\begin{cases} m \geq -j \\ m \leq j+1 \end{cases}. \tag{7.37}$$

Ebenso verfahren wir mit (7.35):

$$\begin{aligned} \langle j,\ m\,|J_-J_+|\,j,\ m\rangle &= \langle j,\ m\,|(J_+)^*\,J_+|\,j,\ m\rangle \\ &= \|J_+\|j,\ m>\|^2 = \begin{cases} \geq 0 \\ \hbar^2(j-m)(j+m+1) \end{cases}, \end{aligned}$$

so dass folgt

$$\begin{cases} m \leq j \\ m \geq -(j+1) \end{cases}. \tag{7.38}$$

Die beiden Egebnisse (7.37)–(7.38) ergeben

$$-j \leq m \leq j\ . \tag{7.39}$$

Weiterhin folgt $J_+|j,\ m>=0$ genau wenn $j=m$ (oberste Sprosse) und $J_-|j,\ m>=0$ genau wenn $j=-m$ (unterste Sprosse).
Wir wissen bereits, dass für den Aufsteige-Operator gilt $J_+|j,\ m>\propto|j,\ (m+1)>$ und für den Absteige-Operator $J_-|j,\ m>\propto|j,\ (m-1)>$. Das wiederholte Anwenden von J_+ erzeugt $\ldots,|j,\ (j-2)>,|j,\ (j-1)>,|j,\ j>$ bis zum Abbrechen bei $j=l$.
Das wiederholte Anwenden von J_- auf den Zustand $|j,\ m>$ erzeugt $|j,\ (m-p)>$ bis zum Abbrechen bei $-l$. Für $m+p=2l$, wobei $m+p$ eine ganze Zahl ist, ergeben sich die möglichen Werte von j und m dann zu $j=0,1/2,1,3/2,\ldots$ und $m=-j,-j+1,\ldots,j-1,j$.

7.2.3 Eigenfunktionen des Drehimpuls-Operators in Ortsdarstellung

Wir gehen aus von den darstellungsfreien Eigenwertgleichungen (7.33) und (7.34)

$$\begin{aligned} \hat{J}^2|l,m> &= \hbar^2 l(l+1)|l,m> \\ \text{und} \qquad \hat{J}_z|l,m> &= \hbar m|l,m>\ . \end{aligned}$$

Wir erreichen den Übergang in die Ortsdarstellung durch skalare Multiplikation dieser Eigenwertgleichungen mit dem bra-Ortseigenzustand $<\vec{r}|$ mit dem Ergebnis

$$\begin{aligned}\left\langle \vec{r}\left|\hat{J}^2\right|l,m\right\rangle &= \hbar^2 l(l+1)\left\langle \vec{r}|l,m\right\rangle \ , \\ \left\langle \vec{r}\left|\hat{J}_z\right|l,m\right\rangle &= \hbar m\left\langle \vec{r}|l,m\right\rangle \ .\end{aligned}$$

Für die Eigenfunktionen in Ortsdarstellung

$$\psi_{lm}\left(\vec{r}\right) \equiv \left\langle \vec{r}|l,m\right\rangle \tag{7.40}$$

folgt

$$\hat{J}^2\psi_{lm}\left(\vec{r}\right) = -\hbar^2\left(\vec{r}\times\vec{\nabla}\right)^2\psi_{lm} = \hbar^2 l(l+1)\psi_{lm} \tag{7.41}$$

$$\hat{J}_z\psi_{lm}\left(\vec{r}\right) = \frac{\hbar}{\imath}\left(\vec{r}\times\vec{\nabla}\right)_z\psi_{lm} = \hbar m\psi_{lm} \ . \tag{7.42}$$

Mit den Ortsdarstellungen (7.7) und (7.12) erhalten wir ($\hat{J}=\hat{L}$)

$$-\frac{1}{\sin^2\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi_{lm}}{\partial\theta}\right)+\ \frac{\partial^2\psi_{lm}}{\partial\phi^2}\right] = l(l+1)\psi_{lm} \tag{7.43}$$

und

$$-\imath\frac{\partial\psi_{lm}}{\partial\phi} = m\psi \ . \tag{7.44}$$

In beiden Gleichungen ist keine r-Abhängigkeit enthalten.
Die Lösung der Eigenwertgleichung (7.44) ist

$$\psi_{lm} = e^{\imath m\phi} \ . \tag{7.45}$$

Wegen der Eindeutigkeit der Wellenfunktion muss sein

$$\psi_{lm}\left(\phi+2\pi\right) = e^{\imath m\phi+2\pi\imath m} = \psi_{lm}\left(\phi\right) = e^{\imath m\phi} \ ,$$

also $e^{2\pi\imath m}=1$, d.h. $m=0,\pm1,\pm2,\ldots$ muss eine ganze Zahl sein. Wegen $m=-l,-l+1,\ldots,l$ folgt dann, dass auch $l=0,1,2,\cdots$ eine ganze Zahl sein muss. Dieses Ergebnis für den Bahndrehimpuls der Ganzzahligkeit der Drehimpulsquantenzahlen l und m steht im Gegensatz zum algebraischen Ergebnis für allgemeine Drehimpulse (wie Spin), dass j und damit m halbzahlig sein können. Wir vermerken, dass das Quadrat $|\psi_{lm}|^2$ der Wellenfunktion unabhängig von m ist.
Zur Lösung der Eigenwertgleichung (7.43) versuchen wir den Separationsansatz

$$\psi_{lm}\left(\theta,\phi\right) = Y\left(\theta\right)Z\left(\phi\right)$$

und erhalten damit

$$\frac{1}{Y\left(\theta\right)}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\ l(l+1)\sin^2\theta\right] = -\frac{1}{Z\left(\phi\right)}\frac{\partial^2 Z}{\partial\phi^2} = m^2 \ , \tag{7.46}$$

wobei wir die Separationskonstante in weiser Voraussicht als m^2 schreiben. Für den ϕ-Anteil der Gleichung erhalten wir dann

$$\frac{d^2Z}{d\phi^2}+m^2Z=0$$

mit den Lösungen $Z(\phi) = e^{im\phi}$ mit $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ als ganzer Zahl in Übereinstimmung mit Lösung (7.2.26). Die Operatoren $\hat{L}_z$ und $\hat{L}^2$ besitzen also gemeinsame Eigenfunktionen. Für den θ-Anteil von Gleichung (7.46) verbleibt dann

$$\sin\theta \frac{d}{d\theta}\left[\sin\theta \frac{dY}{d\theta}\right] + \left[l(l+1)\sin^2\theta - m^2\right] Y = 0 \; . \tag{7.47}$$

Wir substituieren $t = \cos\theta$, so dass mit $\theta = \arccos t$ folgt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} &= \frac{d\arccos\, t}{dt} = -\frac{1}{\sqrt{1-t^2}}\frac{d}{dt} \\ \text{und damit} \qquad \frac{d}{d\theta} &= \frac{1}{\frac{d\theta}{dt}}\frac{d}{dt} = -\sqrt{1-t^2}\frac{d}{dt} \\ \text{und} \qquad \sin\theta\frac{d}{d\theta} &= -\left(1-t^2\right)\frac{d}{dt} \; . \end{aligned}$$

Wir erhalten dann für Gleichung (7.47)

$$\begin{aligned} \left(t^2-1\right)\frac{d}{dt}\left[\left(t^2-1\right)\frac{dY}{dt}\right] + \left[l(l+1)\left(1-t^2\right) - m^2\right] Y &= 0 \\ \text{oder} \qquad \frac{d}{dt}\left[\left(1-t^2\right)\frac{dY}{dt}\right] + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-t^2}\right] Y &= 0 \; . \end{aligned} \tag{7.48}$$

Diese DGL ist uns aus der Elektrodynamik gut bekannt: es handelt sich um die DGL für die veralllgemeinerten Legendre-Funktionen $P_l^m(t)$ (siehe Elektrodynamik-Skript Kap. 3.12.5). Diese berechnen sich aus den Legendre-Polynomen gemäß

$$P_l^m(t) = \left(1-t^2\right)^{|m|/2}\left(\frac{d}{dt}\right)^{|m|} P_l(t) \; . \tag{7.49}$$

Die gemeinsamen Eigenfunktionen der Operatoren $\hat{L}_z$ und $\hat{L}^2$ sind damit gegeben durch

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = N_{lm} P_l^m(\cos\theta)\, e^{im\phi} \tag{7.50}$$

und werden als *Kugelflächenfunktionen* bezeichnet. N_{lm} bezeichnet den Normierungsfaktor.

7.3 Legendre-Polynome

Wir definieren die *Legendre-Polynome* $P_l(\mu)$ über deren *erzeugende Funktion*

$$T(\mu, s) = \frac{1}{\sqrt{1-2s\mu+s^2}} \equiv \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\mu) s^l \; , \tag{7.51}$$

d.h. die Legendre-Polynome werden als Entwicklungskoeffizienten der Potenzreihenentwicklung von $T(\mu, s)$ definiert.

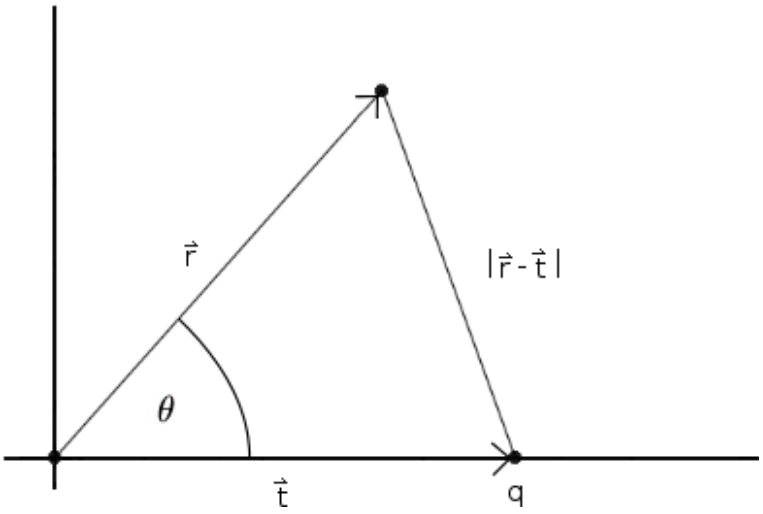

Abbildung 7.2: Elektrostatisches Potential einer Punktladung

Die erzeugende Funktion tritt in der Elektrostatik auf bei der Berechnung des Potentials $V(\vec{r})$ am Ort $\vec{r}$, das durch eine elektrischen Ladung q im Abstand $\vec{t}$ vom Ursprung erzeugt wird (siehe Abb. 7.2):

$$V(\vec{r}) = \frac{q}{\left|\vec{r} - \vec{t}\right|} .$$

Mit dem Kosinussatz ($\mu = \cos\theta$)

$$\left|\vec{r} - \vec{t}\right|^2 = r^2 + t^2 - 2\vec{r}\cdot\vec{t} = r^2 + t^2 - 2rt\cos\theta = r^2 + t^2 - 2rt\mu$$

folgt mit $t = rs$

$$V(\vec{r}) = \frac{q}{\sqrt{r^2 + t^2 - 2rt\mu}} = \frac{q}{r\sqrt{1 - 2\mu s + s^2}} = \frac{q}{r}\sum_{l=0}^{\infty} P_l(\mu) s^l$$

die Multipolentwicklung in Potenzen von $s = t/r$.
Die Legendre-Polynome $P_l(x) = G_l^0(x)$ sind ein Spezialfall der Gegenbauer-Polynome

$$\frac{2^m}{(1 - 2xt + t^2)^{m+1/2}} = \frac{\pi^{1/2}}{(m - \frac{1}{2})!}\sum_{l=0}^{\infty} G_l^m(x) t^l . \tag{7.52}$$

7.3.1 Eigenschaften der Legendre-Polynome

Rekursionsbeziehungen: Wir bilden mit Gleichung (7.51) die partielle Ableitung bezüglich s:

$$\frac{\partial T}{\partial s} = \sum_{l=0}^{\infty} l P_l(\mu) s^{l-1} = \frac{-\frac{1}{2}(-2\mu + 2s)}{(1 - 2\mu s + s^2)^{3/2}} ,$$

oder

$$\sum_{l=0}^{\infty} l P_l(\mu) s^{l-1} = \frac{\mu - s}{(1 - 2\mu s + s^2)^{3/2}} .$$

Wir multiplizieren diese Gleichung mit $(1-2\mu s+s^2)$ und nutzen auf der rechten Seite erneut (7.51):

$$\begin{aligned}\left(1-2\mu s+s^2\right)\sum_{l=0}^{\infty} lP_l(\mu)s^{l-1} &= (\mu-s)\frac{1}{(1-2\mu s+s^2)^{1/2}} \\ &= (\mu-s)\sum_{l=0}^{\infty} P_l(\mu)s^l \ ,\end{aligned}$$

d.h. wir erhalten die Beziehung

$$\left(1-2\mu s+s^2\right)\sum_{l=0}^{\infty} lP_l(\mu)s^{l-1}+(s-\mu)\sum_{l=0}^{\infty} P_l(\mu)s^l=0 \tag{7.53}$$

Wir schreiben diese Identität etwas anders:

$$\sum_{m=0}^{\infty} mP_m(\mu)s^m-\sum_{n=0}^{\infty} 2\mu nP_n(\mu)s^n+\sum_{l=0}^{\infty} lP_l(\mu)s^{l+1}+\sum_{l=0}^{\infty} P_l(\mu)s^{l+1}-\sum_{n=0}^{\infty}\mu P_n(\mu)s^n=0 \ .$$

Der Koeffizientenvergleich für jede Potenz von s mit $m=n+1$ und $l=n-1$ ergibt

$$\begin{aligned}(n+1)P_{n+1}(\mu)-2\mu nP_n(\mu)+(n-1)P_{n-1}(\mu)+P_{n-1}(\mu)-\mu P_n(\mu) &= 0 \\ \text{oder}\qquad (n+1)P_{n+1}(\mu)-(2n+1)\mu P_n(\mu)+nP_{n-1}(\mu) &= 0 \ .\end{aligned}$$

Als erste Rekursionsbeziehung erhalten wir

$$(2n+1)\mu P_n(\mu)=(n+1)P_{n+1}(\mu)+nP_{n-1}(\mu) \ . \tag{7.54}$$

Differentialgleichung der Legendre-Polynome: Wir bilden mit Gleichung (7.51) die partielle Ableitung bezüglich μ:

$$\begin{aligned}\frac{\partial T}{\partial\mu}=\sum_{l=0}^{\infty} P_l^{'}(\mu)s^l &= \frac{-\frac{1}{2}(-2s)}{(1-2\mu s+s^2)^{3/2}}=\frac{s}{(1-2\mu s+s^2)^{3/2}} \\ \text{oder}\qquad \left(1-2\mu s+s^2\right)\sum_{l=0}^{\infty} P_l^{'}(\mu)s^l &= \frac{s}{(1-2\mu s+s^2)^{1/2}}=s\sum_{l=0}^{\infty} P_l(\mu)s^l \ .\end{aligned}$$

Dabei ist $P_l^{'}(\mu)=d/d\mu P_l(\mu)$. Wir erhalten also die Identität

$$\left(1-2\mu s+s^2\right)\sum_{l=0}^{\infty} P_l^{'}(\mu)s^l-s\sum_{l=0}^{\infty} P_l(\mu)s^l=0 \ .$$

Wir schreiben diese Identität wieder etwas anders:

$$\sum_{m=0}^{\infty} P_m^{'}(\mu)s^m-\sum_{n=0}^{\infty} 2\mu P_n^{'}(\mu)s^{n+1}+\sum_{l=0}^{\infty} P_l^{'}(\mu)s^{l+2}-\sum_{n=0}^{\infty} P_n(\mu)s^{n+1}=0 \ .$$

Der Koeffizientenvergleich für jede Potenz von s mit $m = n+1$ und $l = n-1$ ergibt

$$\begin{aligned} P_{n+1}^{'}(\mu) - 2\mu P_n^{'}(\mu) + P_{n-1}^{'}(\mu) - P_n(\mu) &= 0 \\ \text{oder} \qquad P_{n+1}^{'}(\mu) + P_{n-1}^{'}(\mu) &= 2\mu P_n^{'}(\mu) + P_n(\mu)\ . \end{aligned} \tag{7.55}$$

Wir multiplizieren diese Gleichung mit $(2n+1)$:

$$(2n+1)P_{n+1}^{'}(\mu) + (2n+1)P_{n-1}^{'}(\mu) = 2(2n+1)\mu P_n^{'}(\mu) + (2n+1)P_n(\mu)\ .$$

Wir differentieren die Rekursionsbeziehung (7.3.4) nach μ:

$$(2n+1)P_n(\mu) + (2n+1)\mu P_n^{'}(\mu) = (n+1)P_{n+1}^{'}(\mu) + nP_{n-1}^{'}(\mu)$$

und multiplizieren das Ergebnis mit dem Faktor 2:

$$2(2n+1)P_n(\mu) + 2(2n+1)\mu P_n^{'}(\mu) = 2(n+1)P_{n+1}^{'}(\mu) + 2nP_{n-1}^{'}(\mu)$$

Die Addition der Gleichungen (a) und (b) ergibt

$$\begin{aligned} &(2n+1)P_{n+1}^{'} + (2n+1)P_{n-1}^{'} + 2(2n+1)P_n + 2\mu(2n+1)P_n^{'} \\ &\quad = \ 2\mu(2n+1)P_n^{'} + (2n+1)P_n + 2(n+1)P_{n+1}^{'} + 2nP_{n-1}^{'} \end{aligned}$$

oder nach Ordnen

$$\begin{aligned} [2(2n+1) - (2n+1)]\,P_n &= [2(n+1) - (2n+1)]\,P_{n+1}^{'} \\ &\quad + [2n - (2n+1)]\,P_{n-1}^{'}\ , \\ \text{also} \qquad (2n+1)P_n(\mu) &= P_{n+1}^{'}(\mu) - P_{n-1}^{'}(\mu)\ . \end{aligned} \tag{7.56}$$

Lösen wir diese Gleichung nach $P_{n+1}^{'}$ auf,

$$P_{n+1}^{'} = (2n+1)P_n + P_{n-1}^{'}\ ,$$

und setzen nach (7.55)

$$P_{n-1}^{'} = 2\mu P_n^{'} + P_n - P_{n+1}^{'}$$

ein, so folgt

$$\begin{aligned} 2P_{n+1}^{'} &= 2(n+1)P_n + 2\mu P_n^{'} \\ \text{oder} \qquad P_{n+1}^{'}(\mu) &= (n+1)P_n(\mu) + \mu P_n^{'}(\mu)\ . \end{aligned} \tag{7.57}$$

Ebenso können wir Gleichung (7.56) auch nach $P_{n-1}^{'}$ auflösen,

$$P_{n-1}^{'} = P_{n+1}^{'} - (2n+1)P_n\ ,$$

und nach (7.57) $P_{n+1}^{'}$ einsetzen:

$$P_{n-1}^{'} = (n+1)P_n + \mu P_n^{'} - (2n+1)P_n = \mu P_n^{'} - nP_n\ .$$

Wir erhalten also

$$P_{n-1}^{'}(\mu) = -nP_n(\mu) + \mu P_n^{'}(\mu) \; . \tag{7.58}$$

Wir setzen in dieser Gleichung $n = k + 1$, so dass gilt

$$P_k^{'}(\mu) = -(k+1)P_{k+1}(\mu) + \mu P_{k+1}^{'}(\mu) \; .$$

Im letzten Term setzen wir nach (7.56)

$$P_{k+1}^{'} = (k+1)P_k + \mu P_k^{'}$$

ein und erhalten

$$\begin{aligned} P_k^{'} &= -(k+1)P_{k+1} + \mu^2 P_k^{'} + \mu(k+1)P_k \\ \text{oder} \qquad (1-\mu^2)P_k^{'} &= (k+1)\mu P_k - (k+1)P_{k+1} \; . \end{aligned}$$

Für den letzten Term dieser Gleichung gilt mit der Rekursionsbeziehung (7.54)

$$\begin{aligned} (k+1)P_{k+1} &= (2k+1)\mu P_k - kP_{k-1} \; , \\ \text{so das folgt} \qquad (1-\mu^2)P_k^{'} &= kP_{k-1} + \mu P_k \left[(k+1) - (2k+1)\right] = kP_{k-1} - k\mu P_k \; . \end{aligned}$$

Setzen wir wieder $k = n$, so erhalten wir

$$(1-\mu^2)P_n^{'}(\mu) = -n\mu P_n(\mu) + nP_{n-1}(\mu) \; . \tag{7.59}$$

Wir differenzieren diese Beziehung nach μ:

$$\begin{aligned} (1-\mu^2)P_n^{''} - 2\mu P_n^{'} &= -nP_n - n\mu P_n^{'} + nP_{n-1}^{'} \\ &= -nP_n - n\mu P_n^{'} + n(-nP_n + \mu P_n^{'}) = -nP_n - n^2 P_n \; , \end{aligned}$$

wobei wir für $P_{n-1}^{'}$ Gleichung (7.3.8) benutzt haben. Das Umstellen dieser Gleichung ergibt die *Legendresche Differentialgleichung*

$$\begin{aligned} (1-\mu^2)P_n^{''}(\mu) - \; 2\mu P_n^{'}(\mu) + \; n(n+1)P_n(\mu) &= \\ \frac{d}{d\mu}\left[(1-\mu^2)\frac{d}{d\mu}P_n(\mu)\right] + \; n(n+1)P_n(\mu) &= \; 0 \; , \end{aligned} \tag{7.60}$$

die eine gewöhnliche lineare Differentialgleichung 2. Ordnung ist.
Mit $\mu = \cos\theta$ schreibt sich Gleichung (7.60) als

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dP_n}{d\theta}\right) + \; n(n+1)P_n = 0 \; . \tag{7.61}$$

Ohne Beweis (Übungsaufgabe) geben wir an, dass die zweimalige Anwendung des Binomialsatzes

$$(1+x)^m = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{m!}{n!(m-n)!}x^m$$

auf die erzeugende Funktion $T(\mu, s)$ die folgende Darstellung ergibt:

$$P_n(\mu) = \sum_{k=0}^{[n/2]} (-1)^k \frac{(2n-2k)!}{2^k k!(n-k)!(n-2k)!} \mu^{n-2k} \tag{7.62}$$

wobei $\left[\left|\frac{n}{2}\right.\right] = \begin{cases} \frac{n}{2} & \text{für } n \text{ gerade} \\ \frac{(n-1)}{2} & \text{für } n \text{ ungerade} \end{cases}$.

Ohne Beweis geben wir auch die *Formel von Rodrigues* an:

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^2-1)^n \; . \tag{7.63}$$

Mit disen Darstellungen ergibt sich sofort für $n = 0, 1$, dass

$$P_0(\mu) = (-1)^0 \frac{0!}{1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1} \mu^0 = 1 \tag{7.64}$$

$$P_1(\mu) = (-1)^0 \frac{2!}{2 \cdot 1 \cdot 1! \cdot 1!} \mu = \mu \; . \tag{7.65}$$

Aus der Rekursionsbeziehung (7.54) folgen daraus alle höheren Legendre-Polynome für $n \geq 2$; z.B. finden wir aus (7.54) mit $n = 1$:

$$2P_2 = 3\mu P_1 - P_0 = 3\mu^2 - 1 \; ,$$

d.h.

$$P_2(\mu) = \frac{1}{2}\left(3\mu^2 - 1\right) \; . \tag{7.66}$$

Mit $n = 2$ ergibt diese Rekursionsbeziehung

$$3P_3 = 5\mu P_2 - 2P_1 = \frac{5\mu}{2}\left(3\mu^2 - 1\right) - 2\mu \; ,$$

oder

$$P_3(\mu) = \frac{1}{2}\left(5\mu^3 - 3\mu\right) \; . \tag{7.67}$$

Orthogonalität: Wir starten von der Legendreschen Differentialgleichung (7.60) für den Index n,

$$\frac{d}{d\mu}\left[\left(1-\mu^2\right)\frac{d}{d\mu}P_n(\mu)\right] + \; n(n+1)P_n(\mu) = 0 \; ,$$

und für den Index $l \neq n$,

$$\frac{d}{d\mu}\left[\left(1-\mu^2\right)\frac{d}{d\mu}P_l(\mu)\right] + \; l(l+1)P_l(\mu) = 0 \; .$$

Wir multiplizieren die erste Gleichung mit $P_l(\mu)$ und die zweite Gleichung mit $P_n(\mu)$ und bilden dann die Differenz der Ergebnisse:

$$\begin{aligned} &[n(n+1) - l(l+1)]\, P_l(\mu)P_n(\mu) \\ &\quad = P_l(\mu)\frac{d}{d\mu}\left[\left(1-\mu^2\right)\frac{d}{d\mu}P_n(\mu)\right] - P_n(\mu)\frac{d}{d\mu}\left[\left(1-\mu^2\right)\frac{d}{d\mu}P_l(\mu)\right] \\ &\quad = \frac{d}{d\mu}\left[\left(1-\mu^2\right)P_l(\mu)\frac{dP_n(\mu)}{d\mu} - \left(1-\mu^2\right)P_n(\mu)\frac{dP_l(\mu)}{d\mu}\right] \; . \end{aligned}$$

Integrieren wir diese Gleichung über μ, so folgt

$$\begin{aligned}
&[n(n+1)-l(l+1)]\int_{-1}^{1} d\mu P_l(\mu)P_n(\mu) \\
&\quad = \int_{-1}^{1} d\mu \frac{d}{d\mu}\left[\left(1-\mu^2\right)P_l(\mu)\frac{dP_n(\mu)}{d\mu} - \left(1-\mu^2\right)P_n(\mu)\frac{dP_l(\mu)}{d\mu}\right] \\
&\quad = \left[\left(1-\mu^2\right)\left[P_l(\mu)\frac{dP_n(\mu)}{d\mu} - P_n(\mu)\frac{dP_l(\mu)}{d\mu}\right]\right]_{-1}^{1} = 0
\end{aligned}$$

aufgrund des Faktors $(1-\mu^2)$. Für $l \neq n$ folgt daher die *Orthogonalitätsrelation*

$$\int_{-1}^{1} d\mu P_l(\mu)P_n(\mu) = 0\ . \tag{7.68}$$

Übungsaufgabe: Beweisen Sie die Orthonormalitätsrelation

$$\int_{-1}^{1} d\mu P_n^2(\mu) = \frac{2}{2n+1}\ . \tag{7.69}$$

7.3.2 Assoziierte Legendre-Polynome

Wir untersuchen jetzt die DGL (7.48),

$$\frac{d}{d\mu}\left(1-\mu^2\right)\frac{dP}{d\mu} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-\mu^2}\right]P(\mu) = 0\ ,$$

die symmetrisch in m ist. Für die Lösung setzen wir an

$$P(\mu) = P^m(\mu) = \left(1-\mu^2\right)^{m/2} w_m(\mu) \tag{7.70}$$

so dass

$$\frac{dP^m}{d\mu} = \left(1-\mu^2\right)^{m/2}\frac{dw_m}{d\mu} - m\mu\left(1-\mu^2\right)^{(m/2)-1} w_m(\mu)\ .$$

Das Einsetzen in die DGL ergibt

$$\begin{aligned}
&\frac{d}{d\mu}\left[\left(1-\mu^2\right)^{(m/2)+1}\frac{dw_m}{d\mu} - m\mu\left(1-\mu^2\right)^{m/2} w_m\right] \\
&\qquad + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-\mu^2}\right]\left(1-\mu^2\right)^{m/2} w_m = 0\ ,
\end{aligned}$$

oder nach Ausdifferenzieren

$$\begin{aligned}
&\frac{m+2}{2}\left(1-\mu^2\right)^{m/2}(-2\mu)\frac{dw_m}{d\mu} + \left(1-\mu^2\right)^{(m/2)+1}\frac{d^2w_m}{d\mu^2} \\
&\quad -m\left(1-\mu^2\right)^{m/2} w_m - \mu\frac{m^2}{2}\left(1-\mu^2\right)^{(m/2)-1}(-2\mu)w_m - m\mu\left(1-\mu^2\right)^{m/2}\frac{dw_m}{d\mu} \\
&\quad + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-\mu^2}\right]\left(1-\mu^2\right)^{m/2} w_m = 0\ .
\end{aligned}$$

Wir dividieren durch den Faktor

$$\left(1-\mu^2\right)^{(m/2)-1}$$

und erhalten

$$\begin{aligned}\left(1-\mu^2\right)^2\frac{d^2w_m}{d\mu^2}-(m+2)\mu\left(1-\mu^2\right)\frac{dw_m}{d\mu}-\mu m\left(1-\mu^2\right)\frac{dw_m}{d\mu}\\ +w_m\left[-m\left(1-\mu^2\right)+m^2\mu^2+l(l+1)\left(1-\mu^2\right)-m^2\right]=0\,,\end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned}\left(1-\mu^2\right)^2\frac{d^2w_m}{d\mu^2}-\mu\left(1-\mu^2\right)(m+2+m)\frac{dw_m}{d\mu}\\ +\left(1-\mu^2\right)w_m\left[l(l+1)-m^2-m\right]=0\,.\end{aligned}$$

Nach Division durch $(1-\mu^2)$ ergibt sich

$$\left(1-\mu^2\right)\frac{d^2w_m}{d\mu^2}-2(m+1)\mu\frac{dw_m}{d\mu}+\left[l(l+1)-m(m+1)\right]w_m=0\,. \tag{7.71}$$

Für $m=0$ reduziert sich diese Gleichung auf die Legendresche Differentialgleichung (7.60) für $w_0(\mu)$

$$\begin{aligned}\left(1-\mu^2\right)\frac{d^2w_0}{d\mu^2}-2\mu\frac{dw_0}{d\mu}+l(l+1)w_0 &= 0\,,\\ \text{also}\qquad w_0(\mu) &= P_l(\mu)\\ \text{und}\qquad P^0(\mu) &= P_l(\mu)\,.\end{aligned} \tag{7.72}$$

Differenzieren wir Gleichung (7.71) nach μ, so erhalten wir mit der Notation $w_m^{'}=\frac{dw_m}{d\mu}$, $w_m^{''}=\frac{d^2w_m}{d\mu^2}$ usw.,

$$\begin{aligned}\left(1-\mu^2\right)w_m^{'''}-2\mu w_m^{''}-2(m+1)\mu w_m^{''}-2(m+1)w_m^{'}+\left[l(l+1)-m(m+1)\right]w_m^{'} &=\\ \left(1-\mu^2\right)w_m^{'''}-2\mu\left[1+m+1\right]w_m^{''}+\left[l(l+1)-m(m+1)-2(m+1)\right]w_m^{'} &= 0\,,\\ \text{oder}\qquad \left(1-\mu^2\right)w_m^{'''}-2(m+2)\mu w_m^{''}+\left[l(l+1)-(m+1)(m+2)\right]w_m^{'} &= 0\,,\end{aligned}$$

d.h. die Funktion $w_m^{'}$ erfüllt die Differentialgleichung (7.71) für w_{m+1} für $m>0$:

$$\left(1-\mu^2\right)w_{m+1}^{''}-2(m+2)\mu w_{m+1}^{'}+\left[l(l+1)-(m+1)(m+2)\right]w_{m+1}=0\,.$$

Es ist also

$$w_{m+1}=w_m^{'}=\frac{dw_m}{d\mu} \tag{7.73}$$

Mit Gleichung (7.72) finden wir dann

$$\begin{aligned}w_1 &= \frac{dw_0}{d\mu}=\frac{dP_l(\mu)}{d\mu}\,,\\ w_2 &= \frac{dw_1}{d\mu}=\frac{d^2P_l(\mu)}{d\mu^2}\\ \text{und allgemein}\qquad w_m &= \frac{d^mP_l(\mu)}{d\mu^m}\,.\end{aligned}$$

Gemäß Gleichung (7.70) erhalten wir als Lösung für $m \neq 0$ die *assoziierten oder zugeordneten Legendre-Funktionen*

$$P_l^m(\mu)\,(\equiv P^m(\mu)) = \left(1-\mu^2\right)^{|m|/2} \frac{d^m P_l(\mu)}{d\mu^m} \; . \tag{7.74}$$

die sich aus den Legendre-Polynomen berechnen lassen.
Mit der Formel von Rodrigues (7.63) für $P_l(\mu)$,

$$P_l(\mu) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\mu^l} \left(\mu^2-1\right)^l \; ,$$

folgt die auch für negative Werte von $-l \leq m \leq l$ gültige Beziehung

$$P_l^m(\mu) = \frac{\left(1-\mu^2\right)^{|m|/2}}{2^l l!} \frac{d^{m+l}}{d\mu^{m+l}} \left(\mu^2-1\right)^l \; . \tag{7.75}$$

Unter Ausnutzung der Leibnitz-Formel

$$\frac{d^n}{dt^n}\left[A(t)B(t)\right] = \sum_{s=0}^{\infty} \binom{n}{s} \left[\frac{d^{n-s}}{dt^{n-s}} A(t)\right] \left[\frac{d^s}{dt^s} B(t)\right] \; ,$$

wobei

$$\binom{n}{s} = \frac{n!}{(n-s)!s!}$$

zeigt man (Übungsaufgabe), dass

$$P_l^{-m}(\mu) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\mu) \; . \tag{7.76}$$

Weiterhin gilt die Orthonormalitätsrelation (Übungsaufgabe) für zugeordnete Legendre-Polynome

$$\int_{-1}^{1} dx \; P_p^m(x) P_q^m(x) = \frac{2}{2q+1} \frac{(q+m)!}{(q-m)!} \delta_{p,q} \; . \tag{7.77}$$

Für den Normierungsfaktor der Kugelflächenfunktionen,

$$Y_{lm} = N_{l,m} P_l^m(\cos\theta) \exp(\imath m\phi) \tag{7.78}$$

mit m und l ganzzahlig und $-l \leq m \leq l$, erhalten wir aus der Forderung

$$\begin{aligned} d\Omega \left|Y_{l,m}(\mu,\phi)\right|^2 &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{1} d\mu \; \left|Y_{l,m}(\mu,\phi)\right|^2 = 1 \; , \\ \text{so dass} \qquad N_{l,m} &= \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \; . \end{aligned} \tag{7.79}$$

Es gilt die Orthonormalitätsrelation für Kugelflächenfunktionen

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{1} d\mu \; Y_{l,m}(\mu,\phi) Y^*_{l',m'}(\mu,\phi) = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \; . \tag{7.80}$$

Die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sind die normierten Eigenfunktionen der Operatoren $\hat{L}^2$ und $hatL_z$ des Bahndrehimpulses in Ortsdarstellung. Wegen der Eindeutigkeit der Eigenfunktionen sind dessen Drehimpulsquantenzahlen m und damit l **ganzzahlig** im Unterschied zu den erlaubten halbzahligen Quantenzahlen m und j für beliebige Drehimpuls-Operatoren,. die sich aus der algebraischen Berechnung ergaben.
Die Natur hat entschieden, dass bei anderen (als dem Bahndrehimpuls) Drehimpulsen, wie etwa dem Spin, halbzahlige Drehimpulsquantenzahlen auftreten. Jedes Elementarteilöchen besitzt einen $Spin\ \hat{\vec{S}}$: einen $intrinsischen$ Drehimpuls zusätzlich zum Bahndrehimpuls definiert durch die Vertauschungsrelation (7.17),

$$\left[\hat{S}_i, \hat{S}_j\right] = \imath\hbar\epsilon_{ijk}\hat{S}_k \ , \tag{7.81}$$

die wie gezeigt auf die Eigenwertgleichungen

$$\hat{S}^2|s,m>=\hbar^2 s(s+1)|s,m>, \qquad \hat{S}_z|s,m>=\hbar m|s,m> \tag{7.82}$$

führt mit $s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \ldots$ und $m = -s. - s + 1, \ldots, s - 1, s$. Pi-Mesonen besitzen den Spin $s = 0$, Photonen den Spin $s = 1$, während Protonen, Neutronen, Elektronen, Leptonen und Quarks den Spin $s = 1/2$ besitzen.

7.4 Zentralfelder

Bei Zentralfeldern hängt die potentielle Energie $V(\vec{r}) = V(r)$ nur vom Abstand $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ab. Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (7.3) lautet dann mit dem Ausdruck (7.6) für den Hamilton-Operator

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi_n}{\partial r}\right) + \frac{1}{2mr^2}\hat{L^2}\psi_n = (E_n - V(r))\,\psi_n \ . \tag{7.83}$$

In Ortsdarstellung ist

$$\psi_n\left(\vec{r}\right) = R(r)Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{7.84}$$

wobei nach Gleichung (7.33

$$\hat{L^2}Y_{lm}(\theta,\phi) = \hbar^2 l(l+1)Y_{lm}(\theta,\phi) \ , \qquad -l \le m \le l \tag{7.85}$$

Eingesetzt in Gleichung (7.83) folgt die Gleichung für den Radialteil $R(r)$ zu

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}Y_{lm}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}RY_{lm} = (E_n - V(r))\,R(r)Y_{lm} \ ,$$

oder nach Division von Y_{lm}

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2}\left[V(r) - E\right]R = l(l+1)R \ . \tag{7.86}$$

Zur Vereinfachung dieser Gleichung setzen wir

$$R(r) = u\frac{(r)}{r} , \tag{7.87}$$

so dass $$\frac{dR}{dr} = \frac{ru^{'} - u}{r^2}$$

und $$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) = \frac{d}{dr}\left(ru^{'} - u\right) = ru^{''} + u^{'} - u^{'} = ru^{''} = r\frac{d^2u}{dr^2} .$$

Wir erhalten dann für Gleichung (7.86)

$$r\frac{d^2u}{dr^2} - \frac{2mr}{\hbar^2}\left[V(r) - E\right]u = l(l+1)\frac{u}{r} ,$$

oder $$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u(r) = Eu(r) . \tag{7.88}$$

Führen wir das *effektive Potential*

$$V_{\text{eff}}(r) \equiv V(r) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2} \tag{7.89}$$

ein, so ist die radiale Gleichung

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V_{\text{eff}}(r)\right]u(r) = 0 \tag{7.90}$$

formal identisch zur eindimensionalen zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (3.1). Der zweite Term im effektiven Potential (7.89) wird *Zentrifugalterm* genannt in Anlehnung an die Behandlung der Relativbewegung des Zwei-Körperproblems der klassischen Mechanik (siehe Mechanik-Vorlesung Kap. 4.2).
Die Normierung des radialen Anteils lautet dann

$$\int_0^\infty |u(r)|^2 dr = 1 , \tag{7.91}$$

weil mit $d^3r = r^2 \sin\theta d\phi$ und Gleichungen (7.84) und (7.87)

$$1 = \int d^3r|\psi_n|^2 = \int_0^\infty dr\ r^2|R(r)|^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi|Y_{lm}|^2 = \int_0^\infty |u(r)|^2 dr$$

unter Ausnutzung von Normierung (7.80).
Zur weiteren Lösung der Radialgleichungen (7.88) oder (7.90) müssen wir die Abhängigkeit $V(r)$ spezifizieren.

7.5 Coulomb-Problem

Wir betrachten die Bewegung eines Elektrons im Coulomb-Feld eines Z-fach geladenen ($Q = Ze$) Atomkerns, der zunächst im Ursprung ruht (siehe Abb. 7.3):

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} . \tag{7.92}$$

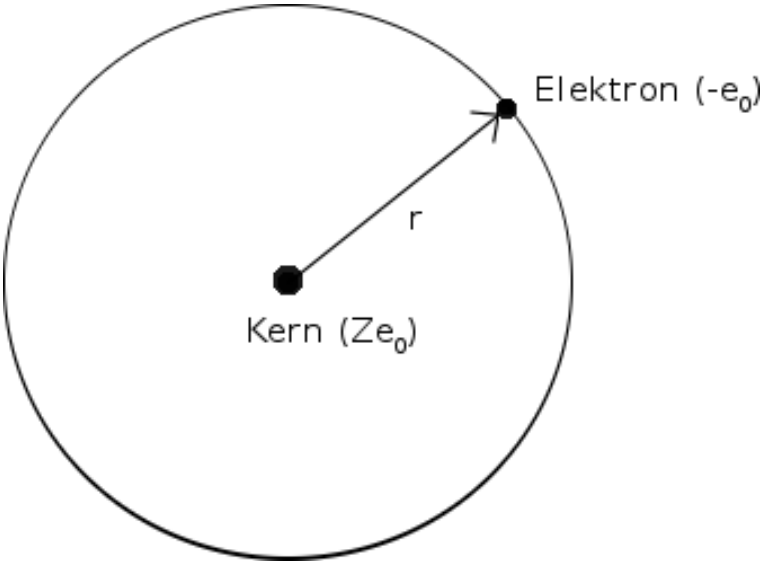

Abbildung 7.3: Zum Coulomb-Problem

Im Fall des Wasserstoff-Atoms ist speziell $Z = 1$.
Für das Coulomb-Potential (7.92) lautet die Radialgleichung (7.88)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2u}{dr^2} + \left[-\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{l(l+1)}{r^2}\right] u(r) = Eu(r) \; . \tag{7.93}$$

Es ist unsere Aufgabe, normierbare Lösungen $u(r)$ dieser Gleichung zu finden und dabei die erlaubten Elektronenenergiewerte E zu bestimmen. Wir werden feststellen, dass das Coulomb-Potential *kontinuierliche Zustände mit positiven* $(E > 0)$ Werten der Energie als auch *diskrete Zustände mit negativen* $(E < 0)$ Werten der Energie als normierbare Lösungen erlaubt. Die ersteren sind geeignet zur Beschreibung von Elektron-Kern-Streuung; die zweiten werden interpretiert als gebundene Zustände des Elektrons im Feld des Atomkerns. Die Analogie zum Kepler-Problem der klassischen Mechanik ist das Auftreten von gebundenen Ellipsenbahnen und ungebundenen Hyperbelbahnen von Planeten bzw. Kometen im Gravitationspotential des Zentralsterns.
Wir beginnen mit *gebundenen Zuständen*, d.h. negativen Energiewerten $E < 0$ und setzen zur Vereinfachung der Notation

$$k \equiv \frac{\sqrt{-2m_eE}}{\hbar} \; . \tag{7.94}$$

Für $E < 0$ ist k rein reell. Nach Division von Gleichung (7.93) durch E erhalten wir

$$\frac{1}{k^2}\frac{d^2u}{dr^2} = \left[1 + \frac{l(l+1)}{k^2r^2} - \frac{2m_eZe^2}{k^2\hbar^2r}\right] u \; .$$

Mit den Definitionen

$$\rho \equiv kr, \qquad \rho_0 = \frac{2m_e Ze^2}{k\hbar^2} \tag{7.95}$$

folgt

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] u(\rho) \; . \tag{7.96}$$

7.5.1 Lösung mit Kummer-Funktion

Durch die Substitution

$$\rho = \frac{x}{2} \tag{7.97}$$

bringen wir Gleichung (7.96) in die Form

$$\frac{d^2u}{dx^2} = \left[\frac{1}{4} - \frac{\rho_0}{2x} + \frac{l(l+1)}{x^2}\right] u(x) \; . \tag{7.98}$$

Der Vergleich mit Gleichung (4.16)

$$\frac{d^2M_{\mu,\nu}}{dx^2} = \left[\frac{1}{4} - \frac{\mu}{x} + \frac{\nu^2 - \frac{1}{4}}{x^2}\right] M_{\mu,\nu}(x) \; ,$$

zeigt, dass die Lösungen von Gleichung (7.98) Whittaker-Funktionen sind:

$$u(x) = c_1 M_{\mu,\nu}(x) + \; c_2 W_{\mu,\nu}(x) \tag{7.99}$$

mit $\mu = \rho_0/2$ und

$$\nu^2 - \frac{1}{4} = l(l+1) \; ,$$

also

$$\nu = l + \frac{1}{2} \; .$$

Wir erhalten also

$$u(x) = c_1 M_{\frac{\rho_0}{2}, l+\frac{1}{2}}(x) + c_2 W_{\frac{\rho_0}{2}, l+\frac{1}{2}}(x) \; . \tag{7.100}$$

Drücken wir wie in Kap. 4.1.3 die Whittaker-Funktionen durch die Kummer-Funktionen aus, so folgt

$$u(x) = x^{l+1} e^{-x/2} \left[c_1 M\left(l+1-\frac{\rho_0}{2}, 2(l+1), x\right) + \; c_2 U\left(l+1-\frac{\rho_0}{2}, 2(l+1), x\right)\right]$$

und mit $x = 2\rho = 2kr$ die Linearkombination

$$u(r) = r^{l+1} e^{-kr} \left[a_1 M\left(l+1-\frac{\rho_0}{2}, 2(l+1), 2kr\right) + \; a_2 U\left(l+1-\frac{\rho_0}{2}, 2(l+1), 2kr\right)\right] \tag{7.101}$$

mit neuen Konstanten a_1 und a_2.

Mit den in Kap. 3.6.2 abgeleiteten asymptotischen Entwicklungen für große und kleine Argumente,

$$\begin{aligned} M(\alpha,\beta,z\gg 1) &\simeq \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\alpha)} z^{\alpha-\beta} e^z\,, \qquad U(\alpha,\beta,z\gg 1)\simeq z^{-\alpha}\,, \\ M(\alpha,\beta,z\ll 1) &\simeq 1\,, \qquad\qquad\qquad U(\alpha,\beta>1,z\ll 1)\propto z^{1-\beta}\,, \end{aligned}$$

betrachten wir das Verhalten der Lösung (7.101) für $r\to 0$ und $r\to\infty$.
Für $r\to 0$ erhalten wir

$$u(r\ll 1)\simeq r^{l+1}\left[a_1+a_2c_3r^{1-(2l+2)}\right]=a_1r^{l+1}+a_2c_3r^{-l}\,.$$

Da der zweite Term divergiert und dadurch die Normierung (7.91) unmöglich machen würde, setzen wir $a_2=0$ und von der Lösung (7.101) verbleibt

$$u(r)=a_1r^{l+1}e^{-kr}M\left(l+1-\frac{\rho_0}{2},2(l+1),2kr\right)\,. \tag{7.102}$$

Für $r\to\infty$ erhalten wir das Verhalten

$$\begin{aligned} u(r\gg 1) &\simeq a_1r^{l+1}e^{-kr}\frac{\Gamma(2l+2)}{\Gamma\left(l+1-\frac{\rho_0}{2}\right)}(2kr)^{-\left(l+1+\frac{\rho_0}{2}\right)}e^{2kr} \\ &= a_1\frac{\Gamma(2l+2)}{\Gamma\left(l+1-\frac{\rho_0}{2}\right)}r^{-\frac{\rho_0}{2}}e^{kr}\,. \end{aligned} \tag{7.103}$$

Diese Funktion divergiert für $r\to\infty$, wenn nicht die Gamma-Funktion im Nenner gegen Unendlich geht. Dies passiert für Argumente der Gamma-Funktion, derart dass

$$l+1-\frac{\rho_0}{2} = 1-n_r, \qquad \text{mit} \qquad n_r=1,2,3,\dots\,, \tag{7.104}$$

also für

$$\rho_0 = 2(l+n_r)\,, \tag{7.105}$$

wobei die radiale Quantenzahl n_r eine beliebige natürliche Zahl ist. Mit Gleichung (7.95) folgt für die Bedingung (7.105)

$$\begin{aligned} \frac{2m_eZe^2}{k\hbar^2} &= 2(l+n_r) \\ \text{oder} \qquad k &= k_n=\frac{m_eZe^2}{\hbar^2(l+n_r)}\,. \end{aligned} \tag{7.106}$$

Für Werte von ρ_0 gemäß der Bedingung (7.105) bricht die Kummer-Funktion erster Art ab und wir erhalten die normierbaren Wellenfunktionen

$$u_{n_r}(r)=c_{n_r}r^{l+1}e^{-k_nr}M(1-n_r,2(l+1),2k_nr), \qquad n_r=1,2,3,\dots\,. \tag{7.107}$$

Die erlaubten Werte (7.106) für k_n ergeben als erlaubte Energiewerte gemäß Definition (7.94)

$$E_{n_r}=-\frac{\hbar^2k_n^2}{2m_e}=-\frac{m_eZ^2e^4}{2\hbar^2(l+n_r)^2}, \qquad n_r=1,2,3,\dots\,. \tag{7.108}$$

Wir definieren die *Hauptquantenzahl* n als

$$n \equiv n_r + l \tag{7.109}$$

und erinnern uns an den Bohr-Radius (2.78)

$$a = r_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \, .$$

Damit erhalten wir für die Ergebnisse (7.106) und (7.108)

$$k_n = \frac{Z}{n r_0} \tag{7.110}$$

und

$$E_n = E_1 Z^2 n^2, \qquad E_1 = -\frac{e^2}{2r_0} = -13.6 \text{ eV} \tag{7.111}$$

für $n = 1, 2, \ldots$. Bei gegebener Hauptquantenzahl n sind die gebundenen Energieeigenwerte (7.111) nicht mehr von der Drehimplusquantenzahl l abhängig. Der gesamte Entartungsgrad eines Energieniveaus ist dann (ohne Elektronenspin)

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^{l} 1 = n^2 \, , \tag{7.112}$$

d.h. zu jedem Energieeigenwert gehören n^2 verschiedene Wellenfunktionen, die sich in den Drehimpulsquantenzahlen l und m unterscheiden.
Mit Gleichungen (7.109) und (7.110) schreibt sich die radiale Wellenfunktion (7.107) als

$$u_{nl}(r) = c_n r^{l+1} e^{-\frac{Zr}{nr_0}} M\left(l + 1 - n, 2l + 2, \frac{2Zr}{nr_0}\right), \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \, . \tag{7.113}$$

Diese Lösung wird häufig mit den *Laguerre-Polynomen*

$$L_q^p(t) \equiv (-1)^p \frac{q!}{p!(q-p)!} M(p - q, p + 1, t) \tag{7.114}$$

ausgedrückt. Mit $p = 2l + 1$ und $l + 1 - n = p - q = 2l + 1 - q$ folgt $q = n + l$ und

$$u_n(r) = d_n r^{l+1} e^{-\frac{Zr}{nr_0}} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{nr_0}\right) \, . \tag{7.115}$$

Die Zustände sind gekennzeichnet durch die drei Separationskonstanten n_r, l, m bzw. n, l, m, die ihrerseits die Eigenwerte der drei Operatoren $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ und $\hat{L}_z$ bestimmen.

7.5.2 Mitbewegung des Atomkerns

Bisher wurde bei der Behandlung des Coulomb-Problems nur die Relativbewegung des Elektrons betrachtet, der Atomkern selbst aber ruht. Macht man die letztere Annahme nicht,

so handelt es sich um das quantenmechanische Gegenstück des klassischen Zweikörperproblems, nämlich die Bewegung eines abgeschlossenen Systems von zwei Massenpunkten (Kern und Elektron), deren Wechselwirkung nur vom Abstand abhängt. Die Zahl der Freiheitsgrade des Systems beträgt dann $s = 6$, und in der Ortsdarstellung werden seine Zustände durch eine Gesamtwellenfunktion beschrieben, die von den sechs Koordinaten $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$ abhängt. Die stationäre Wellenfunktion erfüllt die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z_1^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2m_2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z_2^2}\right) \\ +V\left(\left[(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\right]^{1/2}\right)\psi &= E\psi\,. \end{aligned} \tag{7.116}$$

Wie in der klassischen Mechanik lässt sich das System durch die Transformation auf Schwerpunkts- ($\vec{R}$) und Relativkoordinaten ($\vec{r}$) formal in zwei unabhängige Teilsysteme zerlegen: mit

$$\vec{R} \equiv \frac{m_1\vec{r}_1+m_2\vec{r}_2}{m_1+m_2}=\frac{m_1\vec{r}_1+m_2\vec{r}_2}{M}, \qquad \vec{r}\equiv\vec{r}_1-\vec{r}_2 \tag{7.117}$$

folgt $$\vec{r}_1 = \vec{R}+\frac{m_2}{M}\vec{r}, \qquad \vec{r}_2=\vec{R}-\frac{m_1}{M}\vec{r} \tag{7.118}$$

mit der Gesamtmasse $M = m_1 + m_2$. Wir führen ebenfalls die reduzierte Masse

$$\mu^{-1}\equiv m_1^{-1}+m_2^{-1} \tag{7.119}$$

gleichbedeutend mit

$$\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2} \tag{7.120}$$

ein. Die Hamiltonfunktion des Zweikörperproblems ist dann

$$\begin{aligned} H &= \frac{m_1}{2}\dot{r}_1^2+\frac{m_2}{2}\dot{r}_2^2+V\left(|\vec{r}_1-\vec{r}_2|\right) \\ &= \frac{m_1}{2}\left[\dot{\vec{R}}+\frac{m_2}{M}\dot{\vec{r}}\right]^2+\frac{m_2}{2}\left[\dot{\vec{R}}-\frac{m_1}{M}\dot{\vec{r}}\right]^2+V(r) \\ &= \frac{m_1+m_2}{2}\dot{R}^2+\frac{m_1m_2^2+m_2m_1^2}{2M^2}\dot{r}^2+V(r) \\ &= \frac{M}{2}\dot{R}^2+\frac{\mu}{2}\dot{r}^2+V(r)=\frac{P_R^2}{2M}+\frac{p_r^2}{2\mu}+V(r) \end{aligned}$$

mit den kanonisch konjugierten Impulsen $P_R = M\dot{R}$ und $p_r = \mu\dot{r}$. Mit dem korrespondenzmäßigen Übergang

$$\hat{P}_R\hat{=}-\imath\hbar\vec{\nabla}_R, \qquad \hat{p}_r\hat{=}-\imath\hbar\vec{\nabla}_r \tag{7.121}$$

erhalten wir für den Hamilton-Operator

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r+V(r)\,. \tag{7.122}$$

Die Schrödinger-Gleichung (7.116) reduziert sich dann auf

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R\psi\left(\vec{R},\vec{r}\right)-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r\psi\left(\vec{R},\vec{r}\right)+V(r)\psi\left(\vec{R},\vec{r}\right)=E\psi\left(\vec{R},\vec{r}\right)\,. \tag{7.123}$$

Der Separationsansatz

$$\psi\left(\vec{r_1},\vec{r_2}\right)=\psi\left(\vec{R},\vec{r}\right)=\psi_a\left(\vec{R}\right)\psi_b\left(\vec{r}\right) \tag{7.124}$$

liefert

$$\begin{aligned}\frac{1}{\psi_a\left(\vec{R}\right)}\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R\psi_a\left(\vec{R}\right)-E\psi_a\left(\vec{R}\right)\right]&=-E_b\\ =\quad-\quad\frac{1}{\psi_b\left(\vec{r}\right)}\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r\psi_b\left(\vec{r}\right)+V(r)\psi_b\left(\vec{r}\right)\right]&\end{aligned} \tag{7.125}$$

mit der Separationskonstanten $-E_b$. Wir erhalten die beiden Gleichungen

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R\psi_a\left(\vec{R}\right) \;=\; (E-E_b)\psi_a\left(\vec{R}\right) \tag{7.126}$$

und

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r\psi_b\left(\vec{r}\right)+V(r)\psi_b\left(\vec{r}\right) \;=\; E_b\psi_b\left(\vec{r}\right)\ . \tag{7.127}$$

Die erste Gleichung (7.126) beschreibt die freie Bewegung des Massenschwerpunkts mit der kinetischen Energie $(E-E_b)$; die zweite Gleichung (7.127) beschreibt die Bewegung eines fiktiven Massenpunkts mit der reduzierten Masse μ im Zentralfeld $V(r)$. Beide Teilprobleme haben wir schon früher behandelt. Wie wir gesehen haben, ist das erste Teilproblem in kartesischen Koordinaten separabel und das zweite in Kugelkoordinaten. Insgesamt erhalten wir die sechs Bewegungsintegrale $P_{R_x}, P_{R_y}, P_{R_z}, E_b, L^2, L_z$.
Im Sonderfall der Coulomb-Wechselwirkung (7.92) folgt für die Eigenwerte der Energie bei gebundenen Zuständen nach Gleichung (7.108)

$$E_b=E_n=-\frac{\mu Z^2e^4}{2\hbar^2n^2}\ , \tag{7.128}$$

die sich von denen für Systeme mit unendlich schwerem Kern (7.111) nur um den Faktor

$$\frac{\mu}{m_e}=\frac{1}{1+\frac{m_e}{m_Z}} \tag{7.129}$$

unterscheiden, was beim Vergleich von leichten zu schwerem Wasserstoff zur Isotopie-Verschiebung der Spektrallinien führt.

7.5.3 Das Spektrum des Wasserstoffatoms

Die in Gleichungen (7.111) und (7.128) berechneten Energieeigenwerte für $Z=1$

$$E_n=-\frac{e^2}{2r_0}\frac{1}{n^2},\qquad n=1,2,3,\ldots$$

geben die Energieniveaus der gebundenen Elektronen im Wasserstoffatom an. Beim Übergang vom Niveau E_i zum Niveau E_f wird vom Wasserstoffatom ein Lichtquant der Energie

$$h\nu=E_i-E_f=\frac{e^2}{2r_0}\left[\frac{1}{n_f^2}-\frac{1}{n_i^2}\right],\qquad n_f<n_i\ . \tag{7.130}$$

Mit $h = 2\pi\hbar$ folgt mit dem Bohrradius (**??**) und $\mu \simeq m_e$

$$\nu = \frac{e^2}{4\pi r_0 \hbar}\left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right] = \frac{m_e e^4}{4\pi\hbar^3}\left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right]$$

Für die Wellenlänge $\lambda = c/\nu$ des emittierten Photons erhalten wir dann die *Rydberg-Formel*

$$\frac{1}{\lambda} = R\left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right] \qquad \Longleftrightarrow \qquad \nu = Rc\left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right] \tag{7.131}$$

mit der Rydberg-Konstanten

$$R = \frac{m_e e^4}{4\pi c\hbar^3} = 1.097 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{m}^{-1}\ . \tag{7.132}$$

In Abb. 7.4 sind die Energieniveaus und Spektralserien des Wsserstoffatoms (sog. *Grotrian-Diagramm*) dargestellt. Die Übergänge zum niedrigsten Niveau $n_f = 1$ liefert die *Lyman-*

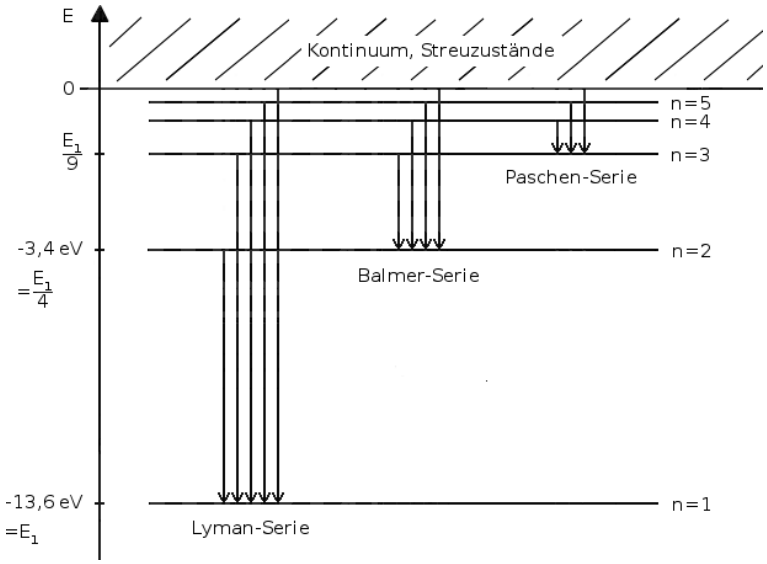

Abbildung 7.4: Energieniveaus und Spektralserien des Wasserstoffatoms

Serie mit

$$\nu_L = Rc\left[1 - \frac{1}{n_i^2}\right]$$

Die *Balmer-Serie* ist durch $n_f = 2$ definiert, die *Paschen-Serie* durch $n_f = 3$, die *Brackett-Serie* durch $n_f = 4$, die *Pfund-Serie* durch $n_f = 5$ und die *Humphreys-Serie* durch $n_f = 6$.

7.5.4 Kontinuumszustände $E > 0$ im Coulomb-Feld

Für positive Energiewerte $E > 0$ ist gemäß Notation (7.94)

$$k = \pm\imath\kappa, \qquad \kappa = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar} \tag{7.133}$$

rein imaginär. Die radiale Wellenfunktion (7.103) hat dann das asymptotische Verhalten

$$u(r \to \infty, E > 0) \propto \exp\left[\pm\frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}r\right] = \cos\left(\frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}r\right) \pm \imath \sin\left(\frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}r\right)$$

und ist oszillierend und insbesondere beschränkt. Aus der Bedingung der Normierbarkeit (7.91) ergeben sich daher keine Einschränkungen hinsichtlich der erlaubten Werte von $E > 0$. Neben den diskreten, negativen Energieeigenwerten existiert ein Kontinuum von Lösungen mit positiven Energiewerten. Die gebundenen und die ungebundenen Lösungen bilden zusammen den vollständigen Satz der Eigenfunktionen des Hamilton-Operator des Coulomb-Feldes (siehe 7.93).

7.6 Darstellung des Spins

Das Stern-Gerlach-Experiment (1921) der Aufspaltung eines Atomstrahls in einem inhomogenen Magnetfeld, der Einstein-deHaas-Effekt (1915) und der Zeeman-Effekt (1898) sind Schlüsselexperimente für das Auftreten des Spins bei Protonen und Elektronen: diese Teilchen besitzen einen zusätzlichen (zum Bahndrehimpuls) Eigendrehimpuls (Spin).
Der Spin ist als Drehimpulsoperator über die Vertauschungsregel (7.81) definiert, d.h.

$$\left[\hat{S}_x, \hat{S}_y\right] = \imath\hbar\hat{S}_z, \qquad \left[\hat{S}_y, \hat{S}_z\right] = \imath\hbar\hat{S}_x, \qquad \left[\hat{S}_z, \hat{S}_x\right] = \imath\hbar\hat{S}_y \ , \tag{7.134}$$

die auf die Eigenwertgleichungen (7.82) führt:

$$\hat{S}^2|s,m> \;=\; \hbar^2 s(s+1)|s,m> , \tag{7.135}$$

$$\hat{S}_z|s,m> \;=\; \hbar m|s,m> \ . \tag{7.136}$$

Die möglichen Eigenwerte sind $s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \ldots$ und $m = -s, -s+1, \ldots, s$.
Mit den Hilfsformeln (7.35) und (7.36) von Kap. 7.2.2 zeigen wir für die Aufsteige- und Absteige-Operatoren $\hat{S}_\pm = \hat{S}_x \pm \imath\hat{S}_y$, dass

$$\hat{S}_\pm|s,m> = \hbar\sqrt{s(s+1) - m(m\pm 1)}|s,m\pm 1> \ . \tag{7.137}$$

Beweis: Für den Aufsteige-Operator $\hat{S}_+$ gilt

$$\hat{S}_+|s,m> = a_{sm}|s,m+1>$$

mit der Normierungskonstanten a_{sm}. In bra-Darstellung gilt dann

$$< s,m|\hat{S}_+^* = < s,m+1|a_{sm}^* \ .$$

Unter Verwendung von $\hat{S}_+^* = \hat{S}_-$ folgt für das Skalarprodukt

$$\begin{aligned} \left\langle s,m \left| \hat{S}_+^* \hat{S}_+ \right| s,m \right\rangle &= \left\langle s,m \left| \hat{S}_- \hat{S}_+ \right| s,m \right\rangle \\ &= \langle s,m+1 \left| a_{sm}^* a_{sm} \right| s,m+1 \rangle = \|a_{sm}\|^2 \ . \end{aligned} \tag{7.138}$$

Gemäß (7.35) gilt

$$\begin{aligned} \hat{S}_- \hat{S}_+ |s,m> &= \hbar^2 (s-m)(s+m+1)|s,m> \\ &= \hbar^2 \left[s(s+1) - m(m+1) \right] |s,m> \end{aligned}$$

und wir erhalten für (7.138)

$$\begin{aligned} \|a_{sm}\|^2 &= \left\langle s,m \left| \hat{S}_- \hat{S}_+ \right| s,m \right\rangle \\ &= \left\langle s,m \left| \hbar^2 \left[s(s+1) - m(m+1) \right] \right| s,m \right\rangle \\ &= \hbar^2 \left[s(s+1) - m(m+1) \right] \ , \end{aligned}$$

so dass $$\hat{S}_+ |s,m> = \hbar \left[s(s+1) - m(m+1) \right]^{1/2} |s,m> \ .$$

Der Beweis für $\hat{S}_-$ verläuft analog. Q.E.D.

7.6.1 Spin $s = \frac{1}{2}$

Der Fall $s = 1/2$ ist der wichtigste Fall, da er für normale Materie zutrifft: alle Quarks, Leptonen, Proton, Neutron und Elektron. In diesem Fall gibt es zwei Eigenzustände:

Spin-up-Zustand $(\uparrow)$ $\left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle$ mit $s = \frac{1}{2}$ und $m = \frac{1}{2}$,

Spin-down-Zustand $(\downarrow)$ $\left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$ mit $s = \frac{1}{2}$ und $m = -\frac{1}{2}$.

Wir benutzen diese beiden Eigenzustände als Basisvektoren. Dann stellen wir den allgemeinen Zustand eines Spin-$\frac{1}{2}$-Teilchens dar als 2-komponentige Spalten-Matrix (sog. *Spinor*)

$$\chi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a\chi_+ + b\chi_- \ , \tag{7.139}$$

also als Überlagerung des Spin-up-Zustands

$$\chi_+ = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{7.140}$$

und des Spin-down-Zustands

$$\chi_- = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{7.141}$$

mit den Entwicklungskoeffizienten a und b.

Die Spin-Operatoren $\hat{S}^2$, $\hat{S}_z$, $\hat{S}_\pm$ können wir durch 2×2-Matrizen darstellen, wie wir anhand der Wirkung auf χ_+ und χ_- sehen. Nach Gleichungen (7.135) und (7.136) gelten

$$\hat{S}^2\chi_+ = \frac{3}{4}\hbar^2\chi_+, \qquad \hat{S}_z\chi_+ = \frac{1}{2}\hbar\chi_+ \tag{7.142}$$

und

$$\hat{S}^2\chi_- = \frac{3}{4}\hbar^2\chi_-, \qquad \hat{S}_z\chi_- = -\frac{1}{2}\hbar\chi_- \,. \tag{7.143}$$

Aus den Gleichungen (7.137) folgt

$$\begin{aligned}
\hat{S}_+\chi_- &= \hat{S}_+\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = \hbar\sqrt{\frac{3}{4}-\left(-\frac{1}{2}\right)\cdot\frac{1}{2}}\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = \hbar\sqrt{\frac{3}{4}+\frac{1}{4}}\chi_+ = \hbar\chi_+ \,,\\
\hat{S}_-\chi_+ &= \hat{S}_-\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = \hbar\sqrt{\frac{3}{4}-\left(\frac{1}{2}\right)\cdot\left(-\frac{1}{2}\right)}\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = \hbar\sqrt{\frac{3}{4}+\frac{1}{4}}\chi_- = \hbar\chi_- \,,\\
\hat{S}_+\chi_+ &= \hat{S}_+\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = \hbar\sqrt{\frac{3}{4}-\left(\frac{1}{2}\right)\cdot\frac{3}{2}}\left|\frac{1}{2},\frac{3}{2}\right\rangle = 0\\
\text{und}\quad \hat{S}_-\chi_- &= \hat{S}_-\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = \hbar\sqrt{\frac{3}{4}-\left(-\frac{1}{2}\right)\cdot\left(-\frac{3}{2}\right)}\left|\frac{1}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle = 0 \,.
\end{aligned}$$

Mit $\hat{S}_x = (\hat{S}_+ + \hat{S}_-)/2$ und $\hat{S}_y = (\hat{S}_+ - \hat{S}_-)/2\imath$ erhalten wir dann

$$\begin{aligned}
\hat{S}_x\chi_+ &= \frac{1}{2}\left(\hat{S}_+\chi_+ + \hat{S}_-\chi_+\right) = \frac{\hbar}{2}\chi_- \,,\\
\hat{S}_x\chi_- &= \frac{1}{2}\left(\hat{S}_+\chi_- + \hat{S}_-\chi_-\right) = \frac{\hbar}{2}\chi_+ \,,\\
\hat{S}_y\chi_+ &= \frac{1}{2\imath}\left(\hat{S}_+\chi_+ - \hat{S}_-\chi_+\right) = -\frac{\hbar}{2\imath}\chi_- \,,\\
\hat{S}_y\chi_- &= \frac{1}{2\imath}\left(\hat{S}_+\chi_- - \hat{S}_-\chi_-\right) = \frac{\hbar}{2\imath}\chi_+ \,.
\end{aligned}$$

In Matrix-Schreibweise erhalten wir also

$$\hat{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}, \quad \hat{S}_+ = \hbar\begin{pmatrix}0&1\\0&0\end{pmatrix}, \quad \hat{S}_- = \hbar\begin{pmatrix}0&0\\1&0\end{pmatrix} \,,$$

und

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-\imath\\\imath&0\end{pmatrix}, \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix} \,.$$

Es ist üblich, die letzte Gleichung mittels der *Pauli-Spin-Matrizen* $\hat{\sigma}$ zu schreiben

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}, \quad \hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix}0&-\imath\\\imath&0\end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix} \,. \tag{7.144}$$

Man erkennt, dass die Matrizen für $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$, $\hat{S}_z$ und $\hat{S}^2$ in der Tat hermitesch sind, was auch sein muss, da es sich um Observablen handelt. Die Matrizen für $\hat{S}_+$ und $\hat{S}_-$ sind nicht hermitesch.

Die Eigenvektoren zum Operator $\hat{S}_z$ sind

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} ,$$

mit dem Eigenwert $+\hbar/2$ und

$$\chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} ,$$

mit dem Eigenwert $-\hbar/2$.
Misst man S_z an einem allgemeinen Zustand (7.139), so erhält man den Wert $+\hbar/2$ mit der Wahrscheinlichkeit $|a|^2$ und den Wert $-\hbar/2$ mit der Wahrscheinlichkeit $|b|^2$, wobei

$$|a|^2 + |b|^2 = 1$$

ist, d.h. die Spinoren müssen normalisiert sein.
Was passiert nun bei der Messung von S_x? Wir berechnen die Eigenwerte λ und die Eigenspinoren ψ von S_x aus

$$\hat{S}_x \psi = \lambda \psi ,$$

also mit Darstellung (7.144)

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \psi = \lambda\psi = \lambda \hat{I} \psi = \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

oder

$$\left[\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] \psi = 0 .$$

Als charakteristeristische Gleichung (vergl. mit (5.4.3)) erhalten wir

$$\det \begin{pmatrix} -\lambda & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & -\lambda \end{pmatrix} = \lambda^2 - \left(\frac{\hbar}{2} \right)^2 = 0$$

mit den Lösungen

$$\lambda_{1,2} = \pm \frac{\hbar}{2} . \tag{7.145}$$

S_x hat also die gleichen Eigenwerte wie S_z. Die dazu gehörigen Eigenspinoren folgen aus der Gleichung

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \pm \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} ,$$

so dass

$$\begin{pmatrix} \beta \\ \alpha \end{pmatrix} = \pm \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

und

$$\beta = \pm \alpha .$$

Die normierten Eigenspinoren von S_x sind dann

$$\chi_+^{(x)} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

mit dem Eigenwert Eigenwert $+\hbar/2$ und

$$\chi_-^{(x)} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

mit dem Eigenwert $-\hbar/2$. Auch diese Eigenspinoren spannen den Hilbertraum auf und wir können den allgemeinen Zustand (7.139) ebenfalls darstellen als

$$\chi = \frac{a+b}{\sqrt{2}}\chi_+^{(x)} + \frac{a-b}{\sqrt{2}}\chi_-^{(x)} \ .$$

Die Wahrscheinlichkeit für S_x den Wert $\frac{+\hbar}{2}$ zu messen ist dann $\frac{1}{2}|a+b|^2$; die Wahrscheinlichkeit für S_x den Wert $\frac{-\hbar}{2}$ zu messen ist dann $\frac{1}{2}|a-b|^2$.

7.6.2 Gedankenexperiment zu den Konzepten der Quantenmechanik

Wir nehmen an, dass sich ein Spin-$\frac{1}{2}$-Teilchen im Spin-up-Zustand χ_+ befindet, d.h. für die Frage, was ist die z-Komponente des Teilchenspinzustandes, so ist die Antwort eindeutig $\frac{+\hbar}{2}$. Wird S_z gemessen, so erhalten wir sicher diesen Wert.

F: Was ist die x-Komponente des Teilchenspinzustandes?

A: Das können wir nicht eindeutig beantworten. Mit 50 zu 50-prozentiger Wahrscheinlichkeit werden wir bei dessen Messung die Werte $-\hbar/2$ oder $+\hbar/2$ erhalten.

F: Das ist eine unbefriedigende Antwort. Heißt das, dass wir den wahren Zustand des Teilchens nicht kennen?

A: Im Gegenteil: wir wissen genau, dass es im Spin-up-Zustand χ_+ ist.

F: Aber warum kann man dann nicht sagen, was der Wert von S_x ist?

A: Das Teilchen hat keinen bestimmten Wert von S_x in diesem Zustand. Sonst wäre ja auch die Unschärferelation verletzt. Das Teilchen kann nicht gleichzeitig einen wohldefinierten Wert von S_x und S_z haben.

F nimmt das Versuchsexperiment her und **misst** den Wert von S_x; sagen wir, er erhält $\frac{+\hbar}{2}$.

F: Aha, du irrst dich: das Teilchen hat doch genau den Wert $\frac{+\hbar}{2}$ von S_x.

A: Klar, den hat es **jetzt**. Aber das beweist nicht, dass es den **vor** der Messung auch hatte.

F: Das ist doch Haarspalterei. Und überhaupt, was heißt hier Unschärferelation? Ich kenne jetzt beides: S_x **und** S_z.

A: Tut mir leid, du weißt es nicht. Durch die Messung hast du den Teilchenzustand geändert: es ist jetzt im Zustand $\chi_+^{(x)}$. Du kennst jetzt genau den Wert von S_x, aber nicht mehr den Wert von S_z.

F: Aber ich war extrem sorgfältig, das Teilchen nicht zu stören, als ich S_x gemessen habe.

A: Falls Du mir nicht glaubst, prüfe es doch nach und sieh, was du erhältst.

F kann bei der Messung natürlich wieder $< S_z >= \frac{+\hbar}{2}$ erhalten, aber wenn er diese Prozedur oft genug wiederholt, wird er in der Hälfte der Fälle den Wert $\frac{-\hbar}{2}$ erhalten!
Dieses hypothetische Beispiel zeigt wunderbar das Denkkonzept der Qunatenmechanik auf! Aber es ist schwer, dieses ("Teilchen hat keinen wohldefinierten Wert von S_x etc.") einem Laien verständlich zu machen.

7.6.3 Magnetisches Moment

Wir wissen aus der Elektrodynamik (siehe Elektrodynamik-Vorlesung Kap. 4.7), dass mit dem Bahndrehimpuls $\vec{L}$ eines Elektrons das magnetische Moment

$$\vec{\mu}_{\text{ Bahn}} = -\frac{e}{2m_e c}\vec{L}$$

verbunden ist.
Auch mit dem Spin ist ein magnetisches Moment assoziiert

$$\vec{\mu}_{\text{ Spin}} = -g\frac{e}{2m_e c}\vec{S} \tag{7.146}$$

mit dem *gyromagnetischen Faktor* oder *Lande-Faktor* g. Der Zeeman-Effekt (vergl. Kap. 8.4) zeigt den Wert $g = 2$ an. Eine genaue Begründung des von Gleichung (7.146) folgt aus der Dirac-Gleichung, der relativistischen Wellengleichung für Spin-$\frac{1}{2}$-Fermionen, wie wir später zeigen werden. Für das gesamte magnetische Moment des Elektrons erhalten wir dann mit Gleichung (7.144)

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{\text{ Bahn}} + \vec{\mu}_{\text{ Spin}} = -\frac{e}{2m_e c}\left(\vec{L} + 2\vec{S}\right) = -\frac{e}{2m_e c}\left(\vec{L} + \hbar\vec{\sigma}\right) \ . \tag{7.147}$$

Die Wechselwirkungsenergie mit einem Magnetfeld $\vec{B}$ ist dann (siehe Kap. 8.4)

$$H_{int} = -\vec{\mu}\cdot\vec{B} = \mu_B\left(\frac{\vec{L}}{\hbar} + \vec{\sigma}\right)\cdot\vec{B} \tag{7.148}$$

mit dem Bohrschen Magneton

$$\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m_e c} \ . \tag{7.149}$$

Durch die Wechselwirkungsenergie (7.148) geht der Spin in die Schrödinger-Gleichung ein. In der Wechselwirkungsenergie gehen $\vec{L} + 2\vec{S}$ additiv ein; die relativistische Theorie liefert allerdings eine gegenseitige Beeinflussung von $\vec{L}$ und $\vec{S}$ gemäß der sog. *Spin-Bahn-Kopplung*, die wir zunächst heuristisch, also nicht streng, herleiten.

7.6.4 Heuristische Herleitung der Spin-Bahn-Kopplung

Im Atom bewegt sich das Elektron relativ zum Kern, der das elektrische Feld $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi(\vec{r})$ verursacht mit $\phi(\vec{r}) = -V(\vec{r})/e$. Da sich das Elektron relativ zum Kern bewegt, sieht es in seinem Ruhesystem die transformierten Felder $\vec{E}'$ und $\vec{B}' \simeq (\vec{v} \times \vec{E})/c^2$. Benutzen wir dieses Feld für den Spin-Anteil in Gleichung (7.148), so erhalten wir

$$H^{kl}_{\text{Spin}-\text{Bahn}} = \frac{2\mu_B}{\hbar}\vec{S}\cdot\vec{B}' = \frac{2\mu_B}{\hbar c^2}\left(\vec{E}\times\vec{v}\right)\cdot\vec{S}\,.$$

Mit dem Zentralpotential $\phi(\vec{r}) = \phi(r)$ gilt

$$\vec{E}(r) = -\frac{d\phi}{dr}\vec{e}_r = -\frac{1}{r}\frac{d\phi}{dr}\vec{r}\,,$$

so dass mit dem nichtrelativistischen Bahndrehimpuls $\vec{L} = \vec{r}\times\vec{p} = m_e\vec{r}\times\vec{v}$ folgt

$$\vec{E}\times\vec{v} = -\frac{1}{r}\frac{d\phi}{dr}\vec{r}\times\vec{v} = -\frac{1}{m_e r}\frac{d\phi}{dr}\vec{L}\,.$$

Wir erhalten

$$\begin{aligned} H^{kl}_{\text{Spin}-\text{Bahn}} &= -\frac{2\mu_B}{\hbar m_e c^2}\left(\frac{1}{r}\frac{d\phi}{dr}\right)\vec{L}\cdot\vec{S} \\ &= -\frac{e}{m_e^2 c^2}\left(\frac{1}{r}\frac{d\phi}{dr}\right)\vec{L}\cdot\vec{S} \\ &= \frac{1}{m_e^2 c^2}\left(\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\right)\vec{L}\cdot\vec{S}\,. \end{aligned} \tag{7.150}$$

Bis auf einen Faktor 2 ist Gleichung (7.150) gleich dem exakten relativistischen Ergebnis. Den Einfluss dieser zusätzlichen Wechselwirkungsenergie werden wir mittels der Störungsrechnung in Kapitel 8.2 untersuchen.

7.7 Identische Teilchen, Pauli-Prinzip

In Anlehnung an die Diskussion in Kap. 7.5.2 erhält man die Wellenfunktion für ein 2-Teilchen-System $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\imath\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi\,, \tag{7.151}$$

mit dem Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\vec{\nabla}_2^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\,. \tag{7.152}$$

Für zeitunabhängige Potentiale ist

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\, e^{-\imath Et/\hbar}\,, \tag{7.153}$$

wobei E die Gesamtenergie des Systems ist und

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1}\vec{\nabla}_1^2\psi - \frac{\hbar^2}{2m_2}\vec{\nabla}_2^2\psi + V(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\,\psi = E\psi\,. \tag{7.154}$$

Wir lösen die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (7.154) mit dem Produktansatz

$$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_1)\,\psi_b(\vec{r}_2)\;, \tag{7.155}$$

wobei die Indizes a und b die Zustände a und b kennzeichnen.
Die Lösung (7.155) geht von der Unterscheidbarkeit der Teilchen aus: Teilchen 1 ist im Zustand a und Teilchen 2 ist im Zustand b. Klassisch ist die Unterscheidung möglich zum Beispiel bei blauen und roten Billardkugeln. Aber quantenmechanisch sind Elektronen oder andere Elementarteilchen nicht unterscheidbar, d.h. die Lösung

$$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_2)\,\psi_b(\vec{r}_1) \tag{7.156}$$

durch Austausch von Teilchen 1 und Teilchen 2 beschreibt die völlig gleiche Situation. *Als Konsequenz muss der Lösungsansatz der quantenmechanischen Beschreibung zweier ununterscheidbarer Teilchen so abgeändert werden, dass alle physikalischen Größen, die mit diesem Ansatz berechnet werden, durch den in Gedanken vorgenommenen Austausch der beiden Teilchen unverändert bleiben.* Offensichtlich gibt es zwei Möglichkeiten.
1. Möglichkeit: Symmetrische Kombination der beiden gleichberechtigten Produktansätze (7.155) und (7.156):

$$\psi_{\,\mathrm{sym}} = A\left[\psi_a(\vec{r}_1)\,\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_b(\vec{r}_1)\,\psi_a(\vec{r}_2)\right] \tag{7.157}$$

mit der Normierungskonstante A. Dieser Ansatz erinnert an die Argumentation beim Doppelspaltexperiment (Kap. 1.6): wenn zwei Realisierungen des Experiments in verschiedener Art nicht unterschieden werden können, so tritt Interferenz auf, die als Überlagerung der Wellenfunktionen gedeutet werden kann. Die symmetrische Wellenfunktion (7.157) bleibt bei einem Austausch der beiden Teilchen völlig ungeändert.
Die Wellenfunktion selbst kann aber nicht beobachtet werden, sondern nach Bornscher Deutung das Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\psi|^2$. Deshalb existiert als
2. Möglichkeit: antisymmetrische Kombination

$$\psi_{\,\mathrm{antisym}} = A\left[\psi_a(\vec{r}_1)\,\psi_b(\vec{r}_2) - \psi_b(\vec{r}_1)\,\psi_a(\vec{r}_2)\right]\;. \tag{7.158}$$

Auch diese stellt einen Ansatz dar, der die Ununterscheidbarkeit der Elementarteilchen berücksichtigt.
Die Theorie erlaubt also zwei Arten von identischen Teilchen:

Bosonen mit symmetrischer Wellenfunktion (7.157) wie etwa Photonen und Mesonen,

Fermionen mit antisymmetrischer Wellenfunktion (7.158) wie etwa Protonen und Elektronen.

Die relativistische Quantenmechanik zeigt, dass Bosonen einen ganzzahligen Spin oder Spin Null haben und Fermionen haben halbzahligen Spin.
Aus der Antisymmetrie ihrer Wellenfunktionen folgt sofort als wichtige Eigenschaft der Fermionen das *Paulische Ausschlussprinzip*: Zwei identische Fermionen (z.B. Elektronen) können sich nicht im gleichen Zustand befinden.
Denn mit $\psi_a = \psi_b$ wäre die antisymmetrische Wellenfunktion (7.158)

$$\psi_{\text{ antisym}} = A\left[\psi_a\left(\vec{r}_1\right)\psi_a\left(\vec{r}_2\right) - \psi_a\left(\vec{r}_1\right)\psi_a\left(\vec{r}_2\right)\right] = 0\ .$$

Dies formulieren wir allgemeiner mit dem *Austausch-Operator* $\hat{P}$, der definiert ist durch

$$\hat{P} f\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) = f\left(\vec{r}_2, \vec{r}_1\right)\ . \tag{7.159}$$

Daraus folgt sofort

$$\hat{P}^2 f\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) = \hat{P}\left[\hat{P} f\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right)\right] = \hat{P} f\left(\vec{r}_2, \vec{r}_1\right) = f\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right)\ ,$$

also $\hat{P}^2 = 1$, so dass die Eigenwerte von $\hat{P}$ gleich ± 1 sind.
Sind zwei Teilchen identisch ($m_1 = m_2$), so ist der Hamilton-Operator (7.152) wegen $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ identisch bezüglich Teilchen 1 und 2, so dass der Kommutator

$$\left[\hat{P}, \hat{H}\right] = 0\ . \tag{7.160}$$

$\hat{P}$ und $\hat{H}$ sind gleichzeitig scharf messbare Observable und man kann ein gemeinsames System von Eigenfunktionen finden: entweder **symmetrische** zum Eigenwert $+1$

$$\psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) = +\psi\left(\vec{r}_2, \vec{r}_1\right)$$

für Bosonen, oder **antisymmetrische** zum Eigenwert -1

$$\psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) = -\psi\left(\vec{r}_2, \vec{r}_1\right)$$

für Fermionen.
Startet ein System in einem dieser Zustände, so bleibt es in diesem Zustand. Sei etwa für Bosonen $\hat{P}\psi(t_0) = \psi(t_0)$. Im Schrödinger-Bild folgt dann für spätere Zeiten mit (7.160)

$$\begin{aligned}
\hat{P}\psi(t) &= \hat{P} e^{-\imath \hat{H}(t-t_0)/\hbar}\psi(t_0) \\
&= e^{-\imath \hat{H}(t-t_0)/\hbar}\hat{P}\psi(t_0) \\
&= e^{-\imath \hat{H}(t-t_0)/\hbar}\psi(t_0) = \psi(t)\ .
\end{aligned}$$

Und für Fermionen $\hat{P}\psi(t_0) = -\psi(t_0)$ analog

$$\begin{aligned}
\hat{P}\psi(t) &= \hat{P} e^{-\imath \hat{H}(t-t_0)/\hbar}\psi(t_0) \\
&= e^{-\imath \hat{H}(t-t_0)/\hbar}\hat{P}\psi(t_0) \\
&= -e^{-\imath \hat{H}(t-t_0)/\hbar}\psi(t_0) = -\psi(t)\ .
\end{aligned}$$

7.8 Periodisches System

Ein neutrales Atom mit der Ladungszahl Z besteht aus einem schweren Kern mit der Masse M und der Ladung Ze und Z Elektronen mit der Masse m_e und der Ladung $-e$. Nach der Separation der Kernbewegung (siehe Kap. 7.5.2) lautet der Hamilton-Operator der Relativbewegung der Elektronen in Ortsdarstellung

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^{Z} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_j^2 - \frac{Ze^2}{r_j} \right] + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} \, , \tag{7.161}$$

mit den Relativkoordinaten $\vec{r}_j$ in Bezug auf den Atomkern. Der erste Term beschreibt die kinetische Energie der Elektronen, der zweite die potentielle Energie im Feld des Atomkerns und der dritte die gegenseitige Abstoßung der Elektronen. Der Faktor $(1/2)$ im dritten Term tritt auf, weil bei der Summation jedes Paar zweimal gezählt wird. Der Hamilton-Operator geht ein in die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} \psi \left(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_Z \right) = E \psi \left(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_Z \right) \, . \tag{7.162}$$

Weil die Elektronen identische Fermionen sind, sind nur solche Lösungen (mit Ort und Spin)

$$\psi \left(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_Z \right) \chi \left(\vec{S}_1, \ldots, \vec{S}_Z \right) \tag{7.163}$$

akzeptabel, die antisymmetrisch beim Austausch zweier beliebiger Elektronen sind.
Die Schrödinger-Gleichung (7.162) ist nur für $Z = 1$ geschlossen lösbar (oder für 1-Elektronen-Atome (vergl. Coulomb-Problem Kap. 7.5). Für $Z \geq 2$ gibt es **keine** exakte Lösung wegen der Schwierigkeiten durch den Abstoßterm im Hamilton-Operator (7.161).

7.8.1 Helium ($Z = 2$)

Vernachlässigen wir den Abstoßterm, lautet der Hamilton-Operator (7.8.1) für Helium

$$\hat{H} \simeq \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_1^2 - \frac{2e^2}{r_1} \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_2^2 - \frac{2e^2}{r_2} \right] \, . \tag{7.164}$$

Für diese Näherung separiert die Schrödinger-Gleichung und wir erhalten die Wellenfunktion als Produkt zweier "Wasserstoff"-Wellenfunktionen

$$\psi \left(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \right) = \psi_{nlm} \left(\vec{r}_1 \right) \psi_{n'l'm'} \left(\vec{r}_2 \right) \tag{7.165}$$

mit dem Bohrradius $a_{He} = r_0/2$ und der Bohr-Energie $E_{He} = 4E_{n_r}$ wegen des Faktors $Z^2 = 4$ in (7.108). Die Gesamtenergie wäre $E_{He} = 4(E_n + E_{n'})$ wobei $E_n = -13.6/n^2$ eV. Nach (7.84), (7.87) und (7.113) ist

$$\begin{aligned} \psi_{nlm} &= R_n(r) Y_{lm} \left(\theta, \phi \right) = \frac{u(r)}{r} Y_{lm} \left(\theta, \phi \right) \\ \text{so dass} \qquad \psi_{100} &= c_1 e^{-2r/r_0} P_0(\theta) = \sqrt{\frac{8}{\pi r_0^3}} e^{-2r/r_0} \, . \end{aligned} \tag{7.166}$$

Damit erhalten wir für den **He-Grundzustand**

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1)\,\psi_{100}(\vec{r}_2) = \frac{8}{\pi r_0^3} e^{-2(r_1+r_2)/r_0} \tag{7.167}$$

mit der Energie

$$E_0 = 8(-13.6)\text{ eV} = -109\text{ eV}\,. \tag{7.168}$$

Da ψ_0 nach Gleichung (7.167) **symmetrisch** ist, muss gemäß Gleichung (7.163) der Spin-Zustand **antisymmetrisch**, d.h. Singlet-Zustand, sein. Der Grundzustand ist also in Singlet-Konfiguration mit gegensätzlich ($\uparrow\downarrow$) ausgerichteten Spins. **Experimentell** bestätigte sich der Singlet-Zustand des Grundzustands des Heliums, jedoch wurde der Grundzustandsenergiewert zu $E_0 = -78.975$ eV gemessen, in großer Abweichung von (7.168). Mit einer Störungsrechnung unter Berücksichtigung des Abstoßterms erhält man einen verbesserten theoretischen Wert für E_o (Übungsaufgabe).
Betrachten wir jetzt die *angeregten Zustände* von Helium: wir haben ein Elektron im wasserstoffähnlichen Grundzustand ψ_{100}, das andere im angeregten Zustand ψ_{nlm}, so dass der Ortsanteil der Gesamtwellenfuntion durch das Produkt $\psi_{100}\psi_{nlm}$ gegeben ist. Wir können dann

- symmetrische Ortswellenfunktionen mit antisymmetrischen Spinzuständen (sog. *Singlet-Zustände*) kombinieren und erhalten sog. *Parahelium*-Zustände, oder
- antisymmetrische Ortswellenfunktionen mit symmetrischen Spinzuständen (sog. *Triplet-Zustände*) kombinieren und erhalten sog. *Orthohelium*-Zustände.

In dieser Terminologie ist der Grundzustand natürlich Parahelium, während die angeregten Zustände in beiden Formen, Orthohelium und Parahelium, vorkommen.

7.8.2 Metalle ($Z > 2$)

Die Konstruktion der Zustände für schwere Kerne ($Z > 2$) verläuft ähnlich wie bei Helium. Vernachlässigen wir wieder den Elektronen-Abstoßungsterm, dann besetzen die einzelnen Elektronen wasserstoffähnliche Zustände (n, l, m) im Feld des Atomkerns, sog. *Orbitale*. Wären die Elektronen Bosonen oder unterscheidbare Teilchen, so würden sie alle den Grundzustand $(1, 0, 0)$ einnehmen und Chemie wäre langweilig!
Aber Elektronen sind identische Fermionen, so dass immer 2 das gleiche Orbital besetzen können, eins mit Spin $\uparrow$ *(*$+\frac{1}{2}$*), das andere mit Spin* $\downarrow$ *(*$-\frac{1}{2}$*).*
Es gibt n^2 wasserstoffähnliche Wellenfunktionen (alle mit der gleichen Energie E_n) für vorgegebenes n:

- die $n = 1$ Schale bietet Platz für 2 Elektronen,
- die $n = 2$ Schale bietet Platz für 8 Elektronen,
- die $n = 3$ Schale bietet Platz für 18 Elektronen,
- die $n$te Schale bietet Platz für $2n^2$ Elektronen.

Jede horizontale Zeile des Periodensystems korrespondiert zum Ausfüllen einer Schale: ohne Abstoßungsterm:

- 1. Zeile hat Länge 2,
- 2. Zeile hat Länge 8,
- 3. Zeile hat Länge 18,
- 4. Zeile hat Länge 32,
- 5. Zeile hat Länge 50.

In Wirklichkeit sind die ersten fünf Zeilen in Abweichung davon 2, 8, 8, 18 und 18 Elemente lang, was am nichtberücksichtigten Abstoßungsterm liegen muss.
Mit Helium ist die $n = 1$ Schale gefüllt. Das nächste Atom **Lithium** mit $Z = 3$ muss ein Elektron in die $n = 2$ Schale platzieren. Für $n = 2$ kann $l = 0, 1$ sein; welchen Wert von l nimmt das dritte Elektron an? Ohne Abstoßung durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, haben beide l-Zustände die gleiche Energie E_n. Aber der Abstoßungsterm bevorzugt den kleineren l-Wert, da der durch den Drehimpuls verursachte Zentrifugalterm im effektiven Potential (7.89) das dritte Elektron weiter vom Kern weg bewegt, so dass die inneren Elektronen das Kernpotential besser abschirmt. Das 3. Elektron im Lithium besetzt also das Orbital $(2, 0, 0)$. Beryllium ($Z = 4$) geht ins gleiche Orbital, aber mit "entgegengesetzten" Spin. Bor ($Z = 5$) muss das $l = 1$ Orbital ausnutzen usw. bis zum Neon ($Z = 10$), dann ist die $n = 2$ Schale voll.
Für die nächste Zeile im Periodensystem fangen wir an, die $n = 3$ Schale zu füllen: 2 Atome (Natrium und Magnesium) mit $l = 0$ und 6 Atome (Aluminium bis Argon) mit $l = 1$. Danach sollte es 10 Atome mit $n = 3$ und $l = 2$ geben, aber die Abschirm-Effekte sind so stark, dass man bereits Überlappung mit der nächsten Schale hat.
Abschließend erwähnen wir die *spektroskopische Notation für atomare Zustände*:

- $l = 0$ heißt "s" ("scharfer" Zustand),
- $l = 1$ heißt "p" ("prinzipal"),
- $l = 2$ heißt "d" ("diffus"),
- $l = 3$ heißt "f" ("fundamental"),
- danach alphabetisch
- $l = 4 \iff g$,
- $l = 5 \iff h$,
- $l = 6 \iff i$.

Der Zustand eines speziellen Elektrons wird repräsentiert durch das Paar (nl). Die Quantenzahl m wird nicht aufgeführt, aber mit einem Exponent wird die Zahl der Elektronen in einem bestimmten Zustand angedeutet.
Beispiel: $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ zeigt an: 2 Elektronen im Orbital $(1, 0, 0)$, 2 Elektronen im Orbital $(2, 0, 0)$ und 2 Elektronen in irgendeiner Kombination der Orbitale $(2, 1, 1)$, $(2, 1, 0)$ oder $(2, 1, -1)$. Es handelt sich also um den Grundzustand von Kohlenstoff.

8 Störungstheorie

Nur in wenigen Fällen ist die Schrödinger-Gleichung

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

geschlossen lösbar, weil der Hamilton-Operator $\hat{H}$ oft zu kompliziert ist.
In solchen Fällen versucht man die Zerlegung

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$$

in einen Störoperator $\hat{V}$ und einen ungestörten Hamilton-Operator $\hat{H}_0$, der nicht explizit von der Zeit abhängt, und für den die Schrödinger-Gleichung lösbar ist:

$$\hat{H}_0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0$$

mit ungestörten Energiewerten E_n^0 und ungestörten Wellenfunktionen ψ_n^0.
Fallunterscheidung:

1. Der Störoperator $\hat{V}$ ist nicht explizit von der Zeit t abhängig. Dann gelangt man zur *zeitunabhängigen Störungstheorie* und erhält eine Veränderung der stationären Zustände und Energieniveaus.

2. Der Störoperator $\hat{V}$ ist explizit von der Zeit t abhängig. Das System ist dann sicher nicht abgeschlossen. Es liegt oft die zeitweise Wechselwirkung mit einem äußeren Feld, meist elektromagnetischer Strahlung, vor. Dann gelangt man zur *zeitabhängigen Störungstheorie*. In diesem Fall ist die Veränderung der Zustände und Energieniveaus i.a. vernachlässigbar, allerdings erhält man statt dessen Übergänge zwischen stationären ungestörten Niveaus.

8.1 Zeitunabhängige Störungstheorie

Unter dem Einfluss der Störung gehen die ungestörten Energieniveaus E_n^0 über in die gestörten E_n. Dabei sind wieder zwei Fälle zu unterscheiden. Wegen der Symmetrie des Systems können einzelne oder alle ungestörte Energieniveaus entartet sein. Diese Entartung kann durch die Störung ganz oder teilweise aufgehoben werden, so dass es zu einer Aufspaltung kommt.

8.1.1 Nicht-entarteter Eigenwert

Gesucht sind die Lösungen ψ_n der exakten (gestörten) Schrödinger-Gleichung , die wir durch den ket-Vektor $|n>$ mit einer Quantenzahl n kennzeichnen können, da der Zustand nicht-entartet ist:

$$\hat{H}|n>=\left(\hat{H}_0+\ \hat{V}\right)|n>=E_n|n>\ . \tag{8.1}$$

Bekannt sind die Lösungen $\psi_n^0=|n^0>$ der ungestörten Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_0|n^0>=E_n^0|n^0>\ . \tag{8.2}$$

Die Voraussetzung einer kleinen Störung wird dadurch erfüllt, dass man

$$\hat{V}=\lambda\hat{W} \tag{8.3}$$

setzt und den Fall $\lambda \ll 1$ betrachtet. Die Eigenwertgleichung lautet dann

$$\left(\hat{H}_0+\ \lambda\hat{W}\right)|n>=E_n|n>\ . \tag{8.4}$$

Zu deren Lösung entwickeln wir $|n>$ und E_n in Potenzreihen in λ:

$$\begin{aligned} |n> &= |n^0>+\lambda|n^1>+\lambda^2|n^2>+\dots\ , &(8.5)\\ E_n &= E_n^0+\ \lambda E_n^1+\ \lambda^2 E_n^2+\dots\ . &(8.6)\end{aligned}$$

Durch Gleichung (8.5) sind die $|n^p>$ noch nicht vollständig festgelegt; daher fordern wir noch zusätzlich

$$\left\langle n^0|n^p\right\rangle=0, \qquad p\geq 1\ . \tag{8.7}$$

Einsetzen von (8.5)–(8.6) in die Schrödinger-Gleichung (8.4) liefert dann

$$\begin{aligned}&\left(\hat{H}_0+\ \lambda\hat{W}\right)\left(|n^0>+\lambda|n^1>+\lambda^2|n^2>+\dots\right)\\ &\quad=\ \left(E_n^0+\ \lambda E_n^1+\ \lambda^2 E_n^2+\dots\right)\left(|n^0>+\lambda|n^1>+\lambda^2|n^2>+\dots\right)\end{aligned}$$

und nach Ordnen nach Potenzen von λ

$$\begin{aligned}&\hat{H}_0|n^0>+\lambda\left(\hat{H}_0|n^1>+\hat{W}|n^0>\right)+\lambda^2\left(\hat{H}_0|n^2>+\hat{W}|n^1>\right)+\ \dots\\ &\quad=\ E_n^0|n^0>+\lambda\left(E_n^0|n^1>+E_n^1|n^0>\right)\\ &\qquad+\lambda^2\left(E_n^0|n^2>+E_n^1|n^1>+E_n^2|n^0>\right)+\ \dots\ . \qquad (8.8)\end{aligned}$$

Die niedrigste Ordnung λ^0:

$$\hat{H}_0|n^0>=E_n^0|n^0>$$

entspricht gerade dem ungestörten Fall (8.2).
Die erste Ordnung λ^1 liefert

$$\hat{H}_0|n^1>+\hat{W}|n^0>=E_n^0|n^1>+E_n^1|n^0> \tag{8.9}$$

und in 2. Ordnung λ^2 erhalten wir

$$\hat{H}_0|n^2> +\hat{W}|n^1> = E_n^0|n^2> +E_n^1|n^1> +E_n^2|n^0> \ . \tag{8.10}$$

Wir multiplizieren Gleichung (8.9) mit $< n^0|$ mit dem Ergebnis

$$\begin{aligned} < n^0|\hat{H}_0|n^1> + < n^0|\hat{W}|n^0> &= E_n^0 < n^0|n^1> + E_n^1 < n^0|n^0> \\ &= E_n^0 < n^0|n^1> + E_n^1 \ , \end{aligned} \tag{8.11}$$

da die $|n^0>$ normiert ($< n^0|n^0> = 1$) sind. Weil $\hat{H}_0$ hermitesch ist, gilt

$$< n^0|\hat{H}_0|n^1> = < n^0\hat{H}_0|n^1> = E_n^0 < n^0|n^1>$$

und wir erhalten aus Gleichung (8.11)

$$E_n^1 = < n^0|\hat{W}|n^0> \tag{8.12}$$

oder

$$\lambda E_n^1 = < n^0|\hat{V}|n^0> \ . \tag{8.13}$$

Die Potenzreihe (8.6) bis zur ersten Ordung im Störparameter λ ergibt dann

$$E_n \simeq E_n^0 + \ < n^0|\hat{V}|n^0> \ , \tag{8.14}$$

nach Fermi's Aussage, eine der wichtigsten Formeln der Quantenmechanik. Bemerkenswert ist, dass zur Berechnung der 1. Korrektur des Eigenwerts E_n^1 nur die ungestörten Zustandsvektoren $|n^0>$ nötig sind.
Die Korrektur 1. Ordnung des Zustandsvektors folgt ebenfalls aus Gleichung (8.9). Stellt man diese um zu

$$\left(\hat{H}_0 - E_n^0\right)|n^1> = -\left(\hat{W} - E_n^1\right)|n^0> \ , \tag{8.15}$$

erhalten wir eine inhomogene Differentialgleichung zur Bestimmung von $|n^1>$, weil mit (8.12) die rechte Seite bekannt ist.
Die ungestörten Zustandsvektoren $|n^0>$ bilden ein vollstandiges Orthonormalsystem, d.h. wir können entwickeln

$$|n^1> = \sum_{m\neq n} c_m|m^0> \ . \tag{8.16}$$

Der Term $m = n$ ist nicht nötig, denn wennn $|n^1>$ (8.15) erfüllt, so erfüllt auch $|n^1> +\alpha|n^0>$ diese Gleichung und wir können mit α den $m = n$-Term subtrahieren. Setzen wir die Entwicklung (8.16) ein, so folgt für (8.15)

$$\sum_{m\neq n}\left(\hat{H}_0 - E_n^0\right)c_m|m^0> = -\left(\hat{W} - E_n^1\right)|n^0> \ ,$$

so dass nach Multiplikation mit $< k^0|$

$$\sum_{m\neq n} c_m < k^0|\left(\hat{H}_0 - E_n^0\right)|m^0> = - < k^0|\left(\hat{W} - E_n^1\right)|n^0> \ .$$

Mit $\hat{H}_0|m^0>=E_m^0|m^0>$ erhalten wir

$$\begin{aligned}\sum_{m\neq n} c_m < k^0|\left(E_m^0 - E_n^0\right)|m^0> &= \sum_{m\neq n} c_m \left(E_m^0 - E_n^0\right)\delta_{km} \\ &= -<k^0|\hat{W}|n^0> + E_n^1 < k^0|n^0> \\ &= -<k^0|\hat{W}|n^0> + E_n^1\delta_{kn}\end{aligned}$$

oder für alle $k \neq n$

$$c_k\left(E_k^0 - E_n^0\right) = -<k^0|\hat{W}|n^0> \ .$$

Mit $k = m$ folgt

$$c_m = -\frac{<m^0|\hat{W}|n^0>}{E_m^0 - E_n^0}, \qquad \forall m \neq n \ .$$

Die Entwicklung (8.16) wird dann zu

$$|n^1>=\sum_{m\neq n}\frac{<m^0|\hat{W}|n^0>}{E_n^0 - E_m^0}|m^0> \ . \tag{8.17}$$

Die Potenzreihe (8.5) bis zur ersten Ordung im Störparameter λ ergibt dann

$$|n>\simeq |n^0> \ +\lambda|n^1>=|n^0> \ +\sum_{m\neq n}\frac{<m^0|\hat{V}|n^0>}{E_n^0 - E_m^0}|m^0> \ . \tag{8.18}$$

Die Summe erstreckt sich über alle von $|n^0>$ verschiedenen Zustände und kann auch Integrale über kontinuierliche Bereiche enthalten. Dies kann zu Konvergenzproblemen führen und macht eine Aufsummation in geschlossener Form in der Regel unmöglich. Die Beiträge der übrigen Zustände enthalten aber im Nenner den Energieabstand $E_n^0 - E_m^0$ und werden mit großem energetischen Abstand klein, so dass man sich häufig auf benachbarte Energieniveaus beschränken kann.
In der Störungstheorie 2. Ordnung multipliziert man Gleichung (8.10) mit $<n^0|$ mit dem Ergebnis

$$<n^0|\left(\hat{H}_0 - E_n^0\right)|n^2> + \ <n^0|\hat{W}|n^1> - E_n^1<n^0|n^1>=E_n^2<n^0|n^0>=E_n^2 \ . \tag{8.19}$$

Der dritte Term verschwindet wegen Forderung (8.7). Auch der erste Term verschwindet wegen der Hermitezität $\hat{H}_0$:

$$\begin{aligned}<n^0|\left(\hat{H}_0 - E_n^0\right)|n^2> &= <n^0|\hat{H}_0|n^2> - E_n^0<n^0|n^2> \\ &= <n^0\hat{H}_0|n^2> - E_n^0<n^0|n^2> \\ &= \left(E_n^0 - E_n^0\right)<n^0|n^2>=0 \ .\end{aligned}$$

Gleichung (8.19) ergibt dann

$$E_n^2 =<n^0|\hat{W}|n^1>$$

und nach Einsetzen von Ergebnis (8.17)

$$E_n^2 = \sum_{m\neq n} < n^0|\hat{W}\frac{< m^0|\hat{W}|n^0>}{E_n^0 - E_m^0}|m^0 >= \sum_{m\neq n}\frac{|< m^0|\hat{W}|n^0>|^2}{E_n^0 - E_m^0} \; . \tag{8.20}$$

Es handelt sich also wieder um die gleiche Summation wie bei der Korrektur der Wellenfunktion.

8.1.2 Entarteter Eigenwert

Die Eigenwerte von $\hat{H}_0$ sind jetzt durch n nicht mehr eindeutig gekennzeichnet; wir brauchen (mindestens) einen weiteren Operator $\hat{L}$, der mit $\hat{H}_0$ kommutiert und dessen Eigenwerte durch l bezeichnet werden. Die gemeinsamen Eigenfunktionen $|n, l^0>$ von $\hat{H}_0$ und $\hat{L}$ bilden dann eine Basis des zu E_n^0 gehörenden Unterraums

$$\hat{H}_0|n, l^0 >= E_n^0|n, l^0 >, \qquad l = 1, 2, \ldots, N \; .$$

Die Eigenfunktionen $|n, k>$ des gestörten Hamilton-Operator $\hat{H}$ erfüllen die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}|n, k >= \left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{W}\right)|n, k >= E_{nk}|n, k > \tag{8.21}$$

und gehen für verschwindende Störung $\lambda \to 0$ über in die Eigenfunktionen $|n, k^0>$ von $\hat{H}_0$ zum Eigenwert E_n^0. Diese lassen sich daher darstellen als

$$|n, k^0 >= \sum_{l=1}^{N} c_{kl}|n, l^0 > \; . \tag{8.22}$$

Durch Reihenentwicklung nach dem Störparameter λ:

$$\begin{aligned} |n, k> &= |n, k^0 > + \lambda|n, k^1 > + \lambda^2|n, k^2 > + \ldots, \\ E_{nk} &= E_n^0 + \lambda E_{nk}^1 + \lambda^2 E_{nk}^2 + \ldots \end{aligned}$$

und Einsetzen in die Eigenwertgleichung (8.21) ergibt sich

$$\begin{aligned} &\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{W}\right)\left(|n, k^0 > + \lambda|n, k^1 > + \lambda^2|n, k^2 > + \ldots\right) \\ &\quad = \left(E_n^0 + \lambda E_{nk}^1 + \lambda^2 E_{nk}^2 + \ldots\right) \\ &\qquad \times \left(|n, k^0 > + \lambda|n, k^1 > + \lambda^2|n, k^2 > + \ldots\right) \; . \end{aligned}$$

Die niedrigste Ordnung λ^0:

$$\hat{H}_0|n, k^0 >= E_n^0|n, k^0 >$$

entspricht gerade wieder dem ungestörten Fall.
Die erste Ordnung λ^1 liefert

$$\left(\hat{H}_0 - E_n^0\right)|n, k^1 > + \left(\hat{W} - E_{nk}^1\right)|n, k^0 >= 0 \; . \tag{8.23}$$

Die Multiplikation mit $< n, l^0|$ liefert

$$\begin{aligned}
\left(\left\langle n,l^0\left|\hat{H}_0\right|n,k^1\right\rangle - E_n^0\left\langle n,l^0|n,k^1\right\rangle\right) + \left\langle n,l^0\left|\hat{W}\right|n,k^0\right\rangle - E_{nk}^1\left\langle n,l^0|n,k^0\right\rangle &= \\
\left(\left\langle n,l^0\hat{H}_0\left|n,k^1\right\rangle - E_n^0\left\langle n,l^0\right|n,k^1\right\rangle\right) + \left\langle n,l^0\left|\hat{W}\right|n,k^0\right\rangle - E_{nk}^1\left\langle n,l^0|n,k^0\right\rangle &= \\
\left(E_n^0 - E_n^0\right)\left\langle n,l^0\left|n,k^1\right\rangle + \left\langle n,l^0\right|\hat{W}\left|n,k^0\right\rangle - E_{nk}^1\left\langle n,l^0\right|n,k^0\right\rangle &= \\
\left\langle n,l^0\left|\hat{W}\right|n,k^0\right\rangle - E_{nk}^1\left\langle n,l^0|n,k^0\right\rangle &= 0\ .
\end{aligned}$$

Das Einsetzen der Entwicklung (8.22) liefert das lineare, homogene Gleichungssystem

$$\sum_{\bar{l}=1}^{N} c_{k\bar{l}}\left\langle n,l^0\left|\hat{W}\right|n,\bar{l}^0\right\rangle = c_{kl}E_{nk}^1 \tag{8.24}$$

für die Koeffizienten c_{kl}. Nichttriviale Lösungen existieren nur, wenn die dazugehörende Säkulardeterminate verschwindet:

$$\begin{pmatrix}
w_{11}-E_{nk}^1 & w_{12} & \dots & w_{1N} & \\
w_{21} & w_{22}-E_{nk}^1 & \dots & w_{2N} & \\
\vdots & \vdots & \vdots & \dots & \dots \\
w_{N1} & w_{N2} & \dots & \dots & w_{NN}-E_{nk}^1
\end{pmatrix} = 0\ , \tag{8.25}$$

wobei wir die Abkürzung

$$w_{l\bar{l}} = \left\langle nl^0\left|\hat{W}\right|n,\bar{l}^0\right\rangle$$

verwenden. Die Gleichung (8.25) vom Grade N hat N Lösungen E_{nk}^1 für $k = 1, 2, \dots, N$. Da $\hat{W}$ hermitesch ist, sind sie alle reell, aber nicht notwendig verschieden. Die Entartung wird durch die Störung in der Regel nur teilweise aufgehoben.
Zu jeder Lösung E_{nk}^1 gehört ein Satz von N Koeffizienten c_{kl} für $l = 1, \dots, N$, wobei wegen der Normierung gilt

$$\sum_l c_{kl}^2 = 1\ .$$

Durch geeignete Auswahl der Basisvektoren kann man erreichen, dass $|n,k^0> = |n,l^0>$. In dieser speziellen Basis wird Gleichung (8.24) einfach zu

$$E_{nk}^1 = \left\langle nk^0\left|\hat{W}\right|n,\bar{k}^0\right\rangle\ .$$

Multiplizieren wir Gleichung (8.23) von links mit $< m, \bar{k}^0|$, $m \neq n$, liefert dann

$$\begin{aligned}
0 &= \left\langle m,\bar{k}^0\left|\left(\hat{H}_0 - E_n^0\right)\right|n,k^1\right\rangle + \left\langle m\bar{k}^0\left|\left(\hat{W} - E_{nk}^1\right)\right|n,k^0\right\rangle \\
&= \left\langle m,\bar{k}^0\left|\hat{H}_0\right|n,k^1\right\rangle - E_n^0\left\langle m,\bar{k}^0|n,k^1\right\rangle + \left\langle m\bar{k}^0\left|\hat{W}\right|n,k^0\right\rangle - E_{nk}^1\delta_{mn}\ .
\end{aligned}$$

Lässt man hier $\hat{H}_0$ nach links wirken, so folgt wegen seiner Hermitezität und $m \neq n$

$$\left(E_m^0 - E_n^0\right) \langle m, \bar{k}^0 | n, k^1 \rangle + \left\langle m\bar{k}^0 \left| \hat{W} \right| n, k^0 \right\rangle = 0 \,,$$

so dass

$$\langle m, \bar{k}^0 | n, k^1 \rangle = \frac{\left\langle m\bar{k}^0 \left| \hat{W} \right| n, k^0 \right\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \,.$$

Das Einsetzen in die Reihenentwicklung von $|n, k>$ nach $|n, k^0>$ ergibt dann bis auf Terme 2. Ordung in λ

$$\begin{aligned} |n, k\rangle &\simeq \sum_m \sum_{\bar{k}} \langle m, \bar{k}^0 \, | n, k \rangle \big| \, m, k^0 \rangle \\ &= |n, k^0\rangle + \sum_{m \neq n} \sum_{\bar{k}} \frac{\left\langle m, \bar{k}^0 \left| \hat{V} \right| n, k^0 \right\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \, |m, \bar{k}^0\rangle \,. \end{aligned} \tag{8.26}$$

Im Vergleich zu Gleichung (8.18) im nicht-entarteten Fall erhalten wir die zusätzliche Summation über $\bar{k}$.

8.2 Anwendung: Feinstruktur von Wasserstoff

Bisher haben wir das Wasserstoffatom (siehe Kap. 7.5) mit dem ungestörten Hamilton-Operator

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}^2 - \frac{e^2}{r} \tag{8.27}$$

berechnet. Die Feinstruktur wird jetzt durch die drei Korrekturen:

1. relativistische Korrektur
2. Spin-Bahn-Kopplung (vergl. Kap. 7.6.4)
3. Darwin-Term

hervorgerufen, von denen wir hier die ersten beiden genauer betrachten.

8.2.1 Relativistische Korrektur des Hamilton-Operators

Der erste Term des Hamilton-Operators (8.27) repräsentiert die kinetische Energie ($\mu = m_e$)

$$T = \frac{m_e}{2} v^2 = \frac{p^2}{2m_e} \tag{8.28}$$

nach dem korrespondenzmäßigen Übergang $p \to -\imath\hbar\vec{\nabla}$ in der Ortsdarstellung. Gleichung (8.28) ist aber der klassische nichtrelativistische Ausdruck für die kinetische Energie. Der

korrekte speziell-relativistische Ausdruck lautet

$$T = (\gamma - 1)\, m_e c^2 = m_e c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1-(v/c)^2}} - 1 \right] ,$$

oder mit $T = E - m_e c^2$

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

$$T = \sqrt{p^2 c^2 + m_e^2 c^4} - m_e c^2 = m_e c^2 \left[\sqrt{1 + \left(\frac{p}{m_e c} \right)^2} - 1 \right] . \quad (8.29)$$

Für kleine Werte von $x = (p/m_e c)^2 \ll 1$ benutzen wir die Entwicklung

$$\sqrt{1+x} \simeq 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8}$$

und erhalten

$$T \simeq m_e c^2 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{p}{m_e c} \right)^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{p}{m_e c} \right)^4 - 1 \right] = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{p^4}{8 m_e^3 c^2} . \quad (8.30)$$

In niedrigster Ordnung erhalten wir als relativistische Korrektur zum klassischen Ausdruck (8.28)

$$T_r = -\frac{p^4}{8 m_e^3 c^2}$$

und damit nach dem korrespondenzmäßigen Übergang als Korrektur des Hamilton-Operators

$$\hat{H}_r = -\frac{\hat{p}^4}{8 m_e^3 c^2} . \quad (8.31)$$

Nach Gleichung (8.14) ergibt sich für die Störung der Energieeigenwerte dann aufgrund der Hermitezität von $\hat{p}^2$

$$\begin{aligned} E_r^1 = E_n^1 - E_n^0 &= \left\langle \hat{H}_r \right\rangle = \left\langle n^0 \left| \hat{H}_r \right| n^0 \right\rangle \\ &= -\frac{1}{8 m_e^3 c^2} \left\langle n^0 \left| \hat{p}^4 \right| n^0 \right\rangle \\ &= -\frac{1}{8 m_e^3 c^2} \left\langle n^0 \hat{p}^2 | \hat{p}^2 n^0 \right\rangle . \end{aligned} \quad (8.32)$$

Die Schrödinger-Gleichung für das ungestörte Problem lautet

$$\hat{p}^2 \left| n^0 \right\rangle = 2 m_e \left(E_n^0 - V \right) \left| n^0 \right\rangle ,$$

so dass für Gleichung (8.32) folgt

$$\begin{aligned} E_r^1 = E_n^1 - E_n^0 &= -\frac{1}{2 m_e c^2} \left\langle \left(E_n^0 - V \right)^2 \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2 m_e c^2} \left[\left(E_n^0 \right)^2 - 2 E_n^0 \left\langle V \right\rangle + \left\langle V^2 \right\rangle \right] . \end{aligned}$$

Mit $V(r) = -e^2/r$ erhalten wir

$$E_r^1 = E_n^1 - E_n^0 = -\frac{1}{2m_e c^2}\left[\left(E_n^0\right)^2 + 2E_n^0 e^2\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle + e^4\left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle\right] , \tag{8.33}$$

wobei die Erwartungswerte $< 1/r >$ und $< 1/r^2 >$ mithilfe der ungestörten Ortswellenfunktionen $< \vec{r}|n^0 >= \psi_{nlm}(r,\theta,\phi)$ berechnet werden.
Für die ungestörten Wellenfunktionen gilt die *Kramers-Relation* (Beweis als Übungsaufgabe) für die Erwartungswerte (mit Bohrradius (2.78) $a = r_0 = \hbar^2/(m_e e^2)$)

$$\frac{s+1}{n^2}\left\langle r^s\right\rangle - (2s+1)\, a\left\langle r^{s-1}\right\rangle + \frac{s}{4}\left[(2l+1)^2 - s^2\right] a^2\left\langle r^{s-2}\right\rangle = 0 . \tag{8.34}$$

Für $s = 0$ erhält man daraus sofort

$$\frac{1}{n^2} = a\left\langle r^{-1}\right\rangle$$

oder

$$\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle = \frac{1}{an^2} .$$

Für $< 1/r^2 >$ ergibt sich (ohne Beweis)

$$\left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle = \frac{1}{\left(l+\frac{1}{2}\right) n^3 a^2} .$$

Für die Energiekorrektur (8.33) finden wir dann

$$E_r^1 = E_n^1 - E_n^0 = -\frac{1}{2m_e c^2}\left[\left(E_n^0\right)^2 + 2E_n^0\frac{e^2}{n^2 a} + \frac{e^4}{\left(l+\frac{1}{2}\right) n^3 a^2}\right] ,$$

so dass mit

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{r_0} = -\frac{2E_1}{e^2} = -\frac{2E_n^0 n^2}{e^2}$$

wir nach Gleichung (7.111) erhalten

$$\begin{aligned} E_r^1 = E_n^1 - E_n^0 &= -\frac{1}{2m_e c^2}\left[\left(E_n^0\right)^2 - 4\left(E_n^0\right)^2 + \frac{4n}{l+\frac{1}{2}}\left(E_n^0\right)^2\right] \\ &= -\frac{\left(E_n^0\right)^2}{2m_e c^2}\left[\frac{4n}{l+\frac{1}{2}} - 3\right] . \end{aligned} \tag{8.35}$$

Die relative Korrektur E_r^1/E_n^0 ist von der Größenordnung $E_n^0/(m_e c^2) \simeq \alpha_f^2$.

8.2.2 Spin-Bahn-Kopplung

Mit dem Potential $V(r) = -e^2/r$ erhalten wir für den Spin-Bahn-Kopplungs-Wechselwirkungs-Hamilton-Operator (7.150)

$$\hat{H}_{\mathrm{S-B}} = \frac{1}{2m_e^2 c^2}\left(\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\right)\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2 r^3}\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}} . \tag{8.36}$$

Mit diesem Beitrag kommutiert der Gesamt-Hamilton-Operator $\hat{H}_0 + \hat{H}_{\mathrm{Spin-Bahn}}$ nicht mehr mit dem Bahndrehimpuls-Operator $\hat{\vec{L}}$ und dem Spin $\hat{\vec{S}}$, so dass Spin und Bahndrehimpuls getrennt nicht mehr Erhaltungsgrößen sind. Aber: $\hat{H}_{\mathrm{Spin-Bahn}}$ kommutiert mit $\hat{\vec{L}}^2$, $\hat{\vec{S}}^2$ und dem **Gesamtdrehimpuls**

$$\hat{\vec{J}} \equiv \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}\,, \tag{8.37}$$

so dass diese Größen erhalten bleiben.
Oder anders ausgedrückt: Die Eigenzustände von $\hat{L}_z$ und $\hat{S}_z$ sind keine "guten" ungestörten Zustände für die zeitunabhängige Störungstheorie. Gute Zustände sind die Eigenzustände von $\hat{\vec{L}}^2$, $\hat{\vec{S}}^2$, $\hat{\vec{J}}^2$ und $\hat{J}_z$! Mit

$$\begin{aligned} \hat{\vec{J}}^2 &= \left(\hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}\right)\left(\hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}\right) = \hat{\vec{L}}^2 + \hat{\vec{S}}^2 + 2\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}} \\ \text{folgt} \qquad \hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}} &= \frac{1}{2}\left[\hat{\vec{J}}^2 - \hat{\vec{L}}^2 - \hat{\vec{S}}^2\right]\,, \end{aligned}$$

so dass die Eigenwerte von $\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}}$ gleich sind zu

$$\frac{\hbar^2}{2}\left[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\right]$$

mit $s = 1/2$. Mit dem Erwartungswert (aus der Kramers-Beziehung (8.34))

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{1}{l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)n^3a^3}$$

folgt mit Gleichung (8.36) nach Gleichung (8.14) für die Störung der Energieeigenwerte durch Spin-Bahn-Kopplung

$$\begin{aligned} E^1_{\mathrm{S-B}} = E^1_n - E^0_n = \left\langle \hat{H}_{\mathrm{S-B}} \right\rangle &= \frac{e^2}{2m_e^2c^2}\frac{\hbar^2}{2}\frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)n^3a^3} \\ &= \frac{\hbar^2e^2}{4n^3a^3m_e^2c^2}\frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\,. \end{aligned}$$

Mit

$$\begin{aligned} \hbar^2 &= m_e e^2 a \\ \text{und} \qquad \frac{1}{a} &= -\frac{2E^0_n n^2}{e^2} \\ \text{ergibt sich} \qquad E^1_{\mathrm{S-B}} = E^1_n - E^0_n &= \frac{\left(E^0_n\right)^2}{m_e c^2}\frac{n\left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right]}{l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)} \end{aligned} \tag{8.38}$$

als Energiekorrektur durch Spin-Bahn-Kopplung. Die relative Korrektur E^1_r/E^0_n ist wieder von der Größenordnung $E^0_n/(m_ec^2) \simeq \alpha_f^2$.

8.2.3 Feinstrukturformel

Die Summe der Korrekturen (8.35) und (8.38) ergibt die Feinstrukturformel

$$E^1_{\rm fs} = E^1_r + E^1_{\rm S-B} = \frac{\left(E^0_n\right)^2}{2m_ec^2}\left[3+\chi(j)\right] \tag{8.39}$$

mit
$$\chi(j) = \frac{2n\left[j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}\right]}{l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)} - \frac{4n}{l+\frac{1}{2}}\ .$$

Für die möglichen j-Werte $j = l \pm (1/2)$ berechnen wir

$$j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4} = \begin{cases} 1 & \text{für } j = l+\frac{1}{2} \\ -l-1 & \text{für } j = l-\frac{1}{2} \end{cases}\ ,$$

so dass in beiden Fällen

$$\begin{aligned} \chi\left(l+\frac{1}{2}\right) &= \frac{2n}{\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)} - \frac{4n}{l+\frac{1}{2}} = \frac{2n}{l+\frac{1}{2}}\left[\frac{1}{l+1}-2\right] \\ &= -\frac{2n(2l+1)}{\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)} = -\frac{4n}{l+1} = -\frac{4n}{j+\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

und
$$\begin{aligned} \chi\left(l-\frac{1}{2}\right) &= -\frac{2n}{l\left(l+\frac{1}{2}\right)} - \frac{4n}{l+\frac{1}{2}} = -\frac{2n}{l+\frac{1}{2}}\left[\frac{1}{l}+2\right] \\ &= -\frac{2n(2l+1)}{\left(l+\frac{1}{2}\right)l} = -\frac{4n}{l} = -\frac{4n}{j+\frac{1}{2}}\ . \end{aligned}$$

Damit erhalten wir für die Feinstrukturformel (8.39) von Heisenberg und Jordan

$$E_{\rm fs} = \frac{\left(E^0_n\right)^2}{2m_ec^2}\left[3-\frac{4n}{j+\frac{1}{2}}\right]\ . \tag{8.40}$$

Mit den Bohrradius (2.78), der Feinstrukturkonstante (2.79) und Gleichungen (7.111) gilt

$$E^0_n = -E_1/n^2$$

und
$$\frac{E_1}{2m_ec^2} = -\frac{e^2}{4m_ec^2a} = -\frac{e^4}{4\hbar^2c^2} = -\frac{1}{4}\alpha_f^2\ .$$

Wir erhalten damit

$$E_{\rm fs} = -\frac{13.6\ \text{eV}}{n^2}\left[-\frac{\alpha_f^2}{4n^2}\right]\left[3-\frac{4n}{j+\frac{1}{2}}\right] = -\frac{13.6\ \text{eV}}{n^2}\,\frac{\alpha_f^2}{n^2}\left[\frac{n}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}\right]\ . \tag{8.41}$$

Für den korrigierten Energieeigenwert gilt dann

$$E_{nj} = E^0_n + E^1_{\rm fs} = -\frac{13.6\ \text{eV}}{n^2}\left[1+\frac{\alpha_f^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}\right)\right]\ . \tag{8.42}$$

Wir bemerken:

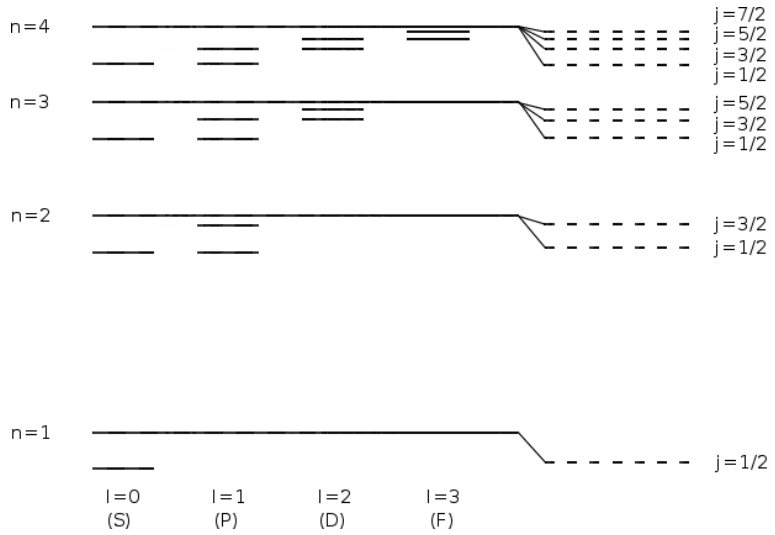

Abbildung 8.1: Energie-Niveaus von Wasserstoff mit Feinstruktur (schematisch)

1. Die Feinstruktur bricht die Entartung in l des Wasserstoffatoms. Die korrigierten Energiewerte (8.42) werden durch die Hauptquantenzahl n **und** die Gesamtdrehimpulsquantenzahl j bestimmt. Schematisch ist die Feinstrukturaufspaltung der Energieniveaus von Wasserstoff für $n \leq 4$ in Abb. 8.1 gezeigt.

2. Die Quantenzahlen m_l und m_s für Bahndrehimpuls bzw. Spin sind nicht länger gute Quantenzahlen.

3. Gute Quantenzahlen sind n, l, s, j und m_j.

4. Größenordnungsmäßig ist die ungestörte Bohr-Energie (7.111) $E_n^0 \simeq \alpha_f^2 m_e c^2$ und die Feinstrukturkorrektur von der Ordnung $\alpha_f^4 m_e c^2$. Von kleinerer Ordnung sind die sog. "Lamb-Shift" $\mathcal{O}(\alpha_f^5 m_e c^2)$ von der Quantisierung des Coulomb-Feldes und die sog. "Hyperfeinstruktur" $\mathcal{O}((m_e/m_p)\alpha_f^4 m_e c^2)$ durch die Wechselwirkung der Dipolmomente von Elektron und Proton.

8.3 Anwendung: Stark-Effekt

Der Stark-Effekt bezeichnet die Aufspaltung der Spektrallinien des Wasserstoffatoms im äußeren elektrischen Feld. O. B. d. A. wählen wir die z-Achse parallel zur Richtung des äußeren elektrischen Felds $\vec{E} = F\vec{e}_z$ und erhalten dann für die potentielle Energie des Elektrons in diesem Feld

$$U_p = e\vec{E} \cdot \vec{z} = eFz = eFr\cos\theta = eFr\mu$$

mit $z = r\cos\theta = r\mu$ in Kugelkoordinaten. Der Gesamt-Hamilton-Operator lautet dann in Ortsdarstellung

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{r} + eFr\mu \tag{8.43}$$

mit dem Stör-Operator

$$\hat{V} = eFr\mu\ . \tag{8.44}$$

8.3.1 Nicht-entarteter Grundzustand $|n,\ l,\ m\rangle = |\ 1,\ 0,\ 0\rangle$

Als erstes betrachten wir den ungestörten nicht-entarteten Grundzustand

$$\left|n^0\right\rangle = |n,\ l,\ m\rangle = |1,\ 0,\ 0\rangle\ .$$

In Ortsdarstellung ist dessen ungestörte Eigenfunktion mit Gleichung (7.113)

$$\langle\vec{r}|1,\ 0,\ 0\rangle = \psi_{100}\left(\vec{r}\right) = Y_{00}u_{10}\frac{(r)}{r} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}e^{-r/a}$$

mit dem Bohrradius $a = r_0 = \hbar^2/(m_e e^2)$.
Gleichung (8.14) ergibt dann für die Energieverschiebung 1. Ordnung

$$\begin{aligned} E^{(1)}_{100} = \langle 1,\ 0,\ 0\,|eFr\mu|\,1,\ 0,\ 0\rangle &= \frac{eF}{\pi a^3}\int d^3r\ r\mu e^{-2r/a} \\ &= \frac{2eF}{a^3}\int_0^\infty dr\ r^3 e^{-2r/a}\int_{-1}^{1} d\mu\ \mu = 0\ . \end{aligned}$$

Bei nicht-entarteten Zuständen existiert kein Stark-Effekt 1. Ordnung.
Für die Energiekorrektur 2. Ordnung erhalten wir mit Gleichungen (8.6) und (8.20)

$$\begin{aligned} E^{(2)}_{100} &= \sum_{m\neq n}\frac{\left|\left\langle m^0\right|\hat{V}\left|n^0\right\rangle\right|^2}{E^0_n - E^0_m} \\ &= e^2F^2\sum_{m\neq n}\frac{\left|\left\langle m^0\right|r\mu\left|n^0\right\rangle\right|^2}{E^0_n - E^0_m}\ , \end{aligned} \tag{8.45}$$

d.h. hier brauchen wir die Matrixelemente $< n,\ l,\ m|r\mu|1,\ 0,\ 0 >$. Im Ortsraum ist $\psi_{nlm} = Y_{lm}u_{nl}/r$, $\psi_{100} = Y_{00}u_{10}/r$, so dass mit $\mu = (4\pi/3)^{1/2}Y_{10}$ folgt

$$\begin{aligned} \langle n,\ l,\ m\,|r\mu|\,1,\ 0,\ 0\rangle &= \int d^3r\ \frac{u_{nl}(r)}{r}Y^*_{lm}\left(\theta,\phi\right)r\sqrt{4\pi 3}Y_{10}\left(\theta,\phi\right)\frac{u_{10}(r)}{r}\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ &= \frac{\delta_{m0}\delta_{l1}}{\sqrt{3}}\int_0^\infty dr\ ru_{n1}(r)u_{10}(r)\ . \end{aligned} \tag{8.46}$$

Da wegen der Orthonormalität (7.80) der Kugelflächenfunktionen nur die Zustände $l = 1$ und $m = 0$ beitragen, erhalten wir für die Energiekorrektur 2. Ordnung

$$\begin{aligned} E^{(2)}_{100} &= e^2F^2 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{|\langle n,\ 1,\ 0|\, r\mu\, |1,\ 0,\ 0\rangle|^2}{E^0_1 - E^0_n} \\ &\simeq e^2F^2 \frac{|\langle 2,\ 1,\ 0|\, r\mu\, |1,\ 0,\ 0\rangle|^2}{E^0_1 - E^0_2}\ . \end{aligned} \tag{8.47}$$

Nach Gleichung (8.46) ist

$$< 2,\ l,\ 0|r\mu|1,\ 0,\ 0 >= \frac{1}{\sqrt{3}} \int_0^\infty dr\ r u_{21}(r) u_{10}(r)$$

Aus Gleichung (7.113)

$$u_{nl}(r) = c_{nl} r^{l+1} e^{-\frac{r}{na}} M\left(l + 1 - n, 2l + 2, \frac{2r}{na}\right)$$

bestimmen wir

$$u_{10}(r) = c_{10} r e^{-r/a}, \qquad u_{21}(r) = c_{21} r^2 e^{-r/2a}\ .$$

Die Normierungsbedingung (7.91) liefert

$$c^2_{10} \int_0^\infty dr\ r^2 e^{-2r/a} = 1, \qquad c^2_{21} \int_0^\infty dr\ r^4 e^{-r/a} = 1\ .$$

Mit dem Integral (Gradshteyn & Ryzhik 1965)

$$\int_0^\infty dx\ x^{\nu-1} e^{-\mu x} = \frac{\Gamma[\nu]}{\mu^\nu}, \qquad \text{für} \qquad \Re\mu > 0, \Re\nu > 0 \tag{8.48}$$

berechnen wir

$$c_{10} = 2a^{-3/2}, \qquad c_{21} = (24)^{-1/2} a^{-5/2}\ .$$

Für Gleichung (**??**) erhalten wir nach Verwendung des Integrals (8.48)

$$\begin{aligned} \langle 2,\ 1,\ 0\,|r\mu|\,1,\ 0,\ 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} c_{10} c_{21} \int_0^\infty dr\ r^4 e^{-3r/2a} \\ &= 24 \frac{c_{10} c_{21}}{\sqrt{3}} \left(\frac{2a}{3}\right)^5 = \frac{2^{15/2}}{3^5} a\ , \end{aligned}$$

so dass für die Energiekorrektur (8.47) gilt

$$E^{(2)}_{100} \simeq \frac{2^{15}}{3^{10}} \frac{e^2F^2a^2}{E^0_1 - E^0_2}\ .$$

Mit

$$E_1^0 = E_1$$

und $$E_2^0 = \frac{E_1}{4}$$

folgt $$E_1^0 - E_2^0 = \frac{3E_1}{4} = -\frac{3e^2}{8a} = -\frac{3e^2}{2^3 a}$$

und wir finden

$$E_{100}^{(2)} \simeq \frac{2^{18}}{3^{11}} a^3 F^2 = -1.98 a^3 \left|\vec{E}\right|^2 \ . \tag{8.49}$$

Dieser *quadratischer Stark-Effekt* führt zur Absenkung der Energieniveaus, da Gleichung (8.49) ein negatives Vorzeichen aufweist. Die exakte nicht-störungstheoretische Berechnung des quadratischen Stark-Efekts durch Separation der Schrödinger-Gleichung mit dem gesamten Hamilton-Operator (8.43) in parabolischen Koordinaten bestätigt das Ergebnis (8.49) mit dem exakten Vorfaktor 2.25 statt 1.98.

8.3.2 Entarteter Zustand $n = 2$

Ohne Spin ist der Entartungsgrad (7.5.21) $g_2 = N = 4$ und die vier ungestörten Zustände sind

$$|n, l^0 > \hat{=} |2,\ l,\ m> = |2,\ 0,\ 0>, |2,\ 1,\ -1>, |2,\ 1,\ 0>, |2,\ 1,\ 1> \ .$$

Gemäß Kap. 8.1.2 müssen wir mit dem Stör-Operator $\hat{V} = eFr\mu$ die Größen (8.24)

$$w_{l\bar{l}} = \left\langle n, l^0 \left| \hat{V} \right| n, l^0 \right\rangle$$

in der diesem Fall 4×4-Determinante (8.25) in dieser Basis berechnen:

1. wie in Kap. 8.3.1 gezeigt, verschwinden die Diagonalelemente w_{ll},

2. weil der Stör-Operator $\hat{V}$ mit $\hat{L}_z$ kommutiert, $|\hat{V}, \hat{L}_z] = 0$, verschwinden die Matrix-Elemente zwischen Zuständen mit verschiedenen Quantenzahlen m. m ist auch mit Störung eine gute Quantenzahl,

3. weil die Störmatrix mit $\hat{V}$ hermitesch ist, muss nur ein Matrix-Element w_{01} nach Gleichung (8.24) berechnet werden.

In Ortsdarstellung erhalten wir

$$\begin{aligned}
w_{01} = \left\langle 2,\ 0,\ 0 \left| \hat{V} \right| 2,\ 1,\ 0 \right\rangle &= eF \left\langle 2,\ 0,\ 0 \left| r\mu \right| 2,\ 1,\ 0 \right\rangle \\
&= eF \int d^3r\ \psi_{200} r\mu \psi_{210} \\
&= 2\pi eF \int_{-1}^{1} d\mu \int_0^\infty dr\, r^2 \frac{u_{20}(r)}{r} Y_{00}^* r\mu \frac{u_{21}(r)}{r} Y_{10} \\
&= 2\pi eF \int_{-1}^{1} d\mu \int_0^\infty dr\, u_{20}(r) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} r\mu u_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \mu \\
&= \frac{eF\sqrt{3}}{2} \int_{-1}^{1} d\mu\, \mu^2 \int_0^\infty dr\, r u_{20}(r) u_{21}(r) \\
&= \frac{eF}{\sqrt{3}} \int_0^\infty dr\, r u_{20}(r) u_{21}(r)\ .
\end{aligned}$$

Es war

$$u_{21}(r) = c_{21} r^2 e^{-r/2a} = \frac{1}{\sqrt{24a^5}} r^2 e^{-r/2a}$$

und

$$\begin{aligned}
u_{20} &= c_{20} r e^{-r/2a} M\left(-1, 2, \frac{r}{a}\right) \\
&= c_{20} r e^{-r/2a} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)_n}{(2)_n} \frac{(r/a)^n}{n!} \\
&= c_{20} r e^{-r/2a} \left[1 + \frac{(-1)_1}{(2)_1} \left(\frac{r}{a}\right) + 0\right] \\
&= c_{20} r e^{-r/2a} \left[1 - \frac{r}{2a}\right]\ ,
\end{aligned}$$

weil $(-1)_2 = (-1)(-1+1) = 0$. Die Normierungsbedingung (7.91) liefert inter Ausnutzung des Integrals (8.48)

$$\begin{aligned}
1 &= c_{20}^2 \int_0^\infty dr\ r^2 e^{-r/a} \left[1 - \frac{r}{2a}\right]^2 \\
&= c_{20}^2 a^3 \int_0^\infty dt\ t^2 e^{-t} \left(1 - \frac{t}{2}\right)^2 \\
&= c_{20}^2 a^3 \int_0^\infty dt\ t^2 e^{-t} \left(1 - t + \frac{t^2}{4}\right) \\
&= c_{20}^2 a^3 \left[\Gamma(3) - \Gamma(4) + \frac{\Gamma(5)}{4}\right] = 2c_{20}^2 a^3\ ,
\end{aligned}$$

so dass $c_{20} = (2a^3)^{-1/2}$. Wir erhalten damit

$$\begin{aligned} w_{01} &= \frac{eFc_{21}c_{20}}{\sqrt{3}} \int_0^\infty dr\, r^4 \left[1 - \frac{r}{2a}\right] e^{-r/a} \\ &= \frac{eFc_{21}c_{20}a^5}{\sqrt{3}} \int_0^\infty dt\, t^4 \left(1 - \frac{t}{2}\right) e^{-t} \\ &= \frac{eFc_{21}c_{20}a^5}{\sqrt{3}} \left(\Gamma(5) - \frac{1}{2}\Gamma(6)\right) \\ &= -\frac{36eFa^5}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{24a^5}\sqrt{2a^3}} = -\frac{36}{\sqrt{144}} eFa = -3eFa\,. \end{aligned} \tag{8.50}$$

Für die Säkulardeterminante (8.25) folgt

$$\begin{aligned} 0 &= \begin{pmatrix} -E^1 & 0 & -3eFa & 0 \\ 0 & -E^1 & 0 & 0 \\ -3eFa & 0 & -E^1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E^1 \end{pmatrix} = -E^1 \begin{pmatrix} -E^1 & 0 & -3eFa \\ 0 & -E^1 & 0 \\ -3eFa & 0 & -E^1 \end{pmatrix} \\ &= -E^1 \left[-\left(E^1\right)^3 + E^1 (3eFa)^2 \right] = \left(E^1\right)^2 \left[\left(E^1\right)^2 - (3eaF)^2 \right] \end{aligned} \tag{8.51}$$

mit den vier Lösungen

$$E_1^1 = +3eFa, \qquad E_2^1 = -3eFa, \qquad E_3^1 = 0, \qquad E_4^1 = 0\,, \tag{8.52}$$

so dass eine Teilentartung der Zustände mit $m = \pm 1$ bleibt. Wie in Abb. 8.2 skizziert, wird

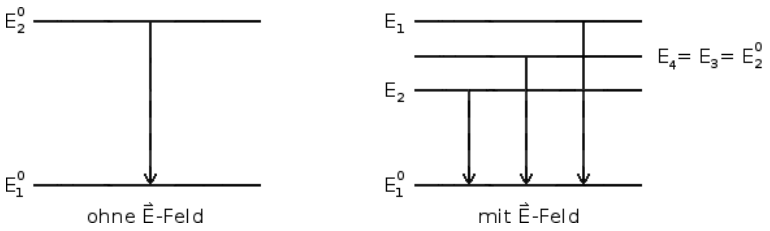

Abbildung 8.2: Aufspaltung des $n = 2$-Niveaus des Wasserstoffatoms im elektrischen Feld (schematisch)

das ursprünglich 4-fach entartete $n = 2$ Niveau in drei verschiedene Niveaus aufgespalten. Durch Einsetzen der Eigenwerte (8.52) in das Gleichungssystem (8.24) bestimmen wir die Amplituden c_{kl}, normieren diese und erhalten als neue Basisvektoren $|n,\ k^0 >= |2,\ k^0 >$:

$$\begin{aligned} k &= 1 \to |a >= \frac{1}{\sqrt{2}} [\ |2,\ 0,\ 0 > + |2,\ 1,\ 0 >] \\ k &= 2 \to |b >= \frac{1}{\sqrt{2}} [\ |2,\ 0,\ 0 > - |2,\ 1,\ 0 >] \\ k &= 3 \to |c >= |2,\ 1,\ 1 >, \qquad k = 4 \to |d >= |2,\ 1,\ -1 >\ . \end{aligned} \tag{8.53}$$

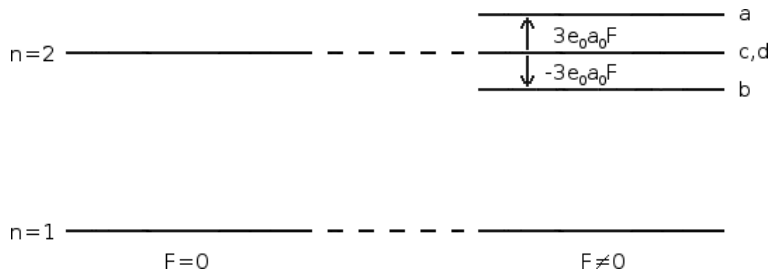

Abbildung 8.3: Energieaufspaltung des $n = 2$-Niveaus des Wasserstoffatoms durch den linearen Stark-Effekt nur für $m = 0$

Diese Zustände stimmen mit den exakten Lösungen $|n,\, k,\, m >$ der Schrödinger-Gleichung in parabolischen Koordinaten überein. Ihre Energieaufspaltung ist in Abb. 8.3 dargestellt. Die gestörten Zustände (8.53) mit $m = 0$ sind Linearkombinationen aus $2s$ und $2p$; für diese ist l keine gute Quantenzahl mehr, weil der Stark-Störoperator (8.44) zwar mit $\hat{L}_z$ aber nicht mit $\hat{L}^2$ vertauscht:

$$\left[\hat{V}, \hat{L}^2\right] \neq 0, \qquad \left[\hat{V}, \hat{L}_z\right] = 0\ ,$$

d.h. bei Vorliegen eines äußeren elektrischen Felds sind gleichzeitig mit der Energieaufspaltung nur die z-Komponente, aber nicht das Betragsquadrat des Bahndrehimpulses scharf meßbar. Die parabolischen Quantenzahl k hingegen sind gute Quantenzahlen mit und ohne äußeres elektrisches Feld.

8.4 Anwendung: Zeeman-Effekt

Der Zeeman-Effekt bezeichnet die Aufspaltung der Spektrallinien des Wasserstoffatoms im externen magnetischen Feld $\vec{B}_{\rm ex} = \mathrm{rot}\vec{A}$. Für das Vektorpotential des externen Magnetfelds wählen wir die Coulomb-Eichung $\mathrm{div}\vec{A} = 0$.

8.4.1 Zeeman-Störoperator

Mit der Hamilton-Funktion des Elektrons ($q = -e$) im externen Magnetfeld (siehe Elektrodynamik-Vorlesung Kap. 5.8)

$$H = \frac{1}{2m_e}\left(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 + V(\vec{x})$$

folgt nach korrespondenzmäßigen Übergang $\vec{p} \hat{=} -\imath\hbar\vec{\nabla}$ für den Hamilton-Operator

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi &= \frac{1}{2m_e}\left(\frac{\hbar}{\imath}\vec{\nabla} + \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2\psi + V\left(\vec{x}\right)\psi \\ &= \frac{1}{2m_e}\left[\left(-\hbar^2\Delta + \frac{e^2}{c^2}\vec{A}^2\right)\psi + \frac{\hbar e}{\imath c}\left(\vec{\nabla}\cdot\left(\vec{A}\psi\right) + \vec{A}\cdot\vec{\nabla}\psi\right)\right] + V\psi\ . \quad (8.54)\end{aligned}$$

Mit den Regeln zur Divergenzbildung und aufgrund der Coulomb-Eichung ist

$$\vec{\nabla}\cdot\left(\vec{A}\psi\right)+\vec{A}\cdot\vec{\nabla}\psi=\psi\vec{\nabla}\cdot\vec{A}+\vec{A}\cdot\vec{\nabla}\psi+\vec{A}\cdot\vec{\nabla}\psi=2\vec{A}\cdot\vec{\nabla}\psi$$

und wir erhalten für den Hamilton-Operator (8.54)

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}^{'}+\hat{V}_Z \tag{8.55}$$

mit dem ungestörten Hamilton-Operator

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta+\ V(\vec{x})\ , \tag{8.56}$$

$$\hat{H}^{'} = \frac{e^2}{2m_ec^2}\vec{A}^2 \tag{8.57}$$

und dem *Zeeman-Störoperator*

$$\hat{V}_Z=-\frac{\imath\hbar e}{m_ec}\vec{A}\cdot\vec{\nabla}\ . \tag{8.58}$$

Wir beweisen zunächst, dass das konstante externe Magnetfeld $\vec{B}_{\rm ex}=\vec{B}=const.$ durch das Vektorpotential

$$\vec{A}=\frac{1}{2}\vec{B}\times\vec{r} \tag{8.59}$$

dargestellt wird, wobei $\vec{r}$ den Ortsvektor bezeichnet.
Beweis: Die Darstellung (8.59) lautet komponentenweise

$$A_k=\frac{1}{2}\epsilon_{kst}B_sx_t\ ,$$

so dass mit $B_s=const.$

$$\begin{aligned}\left(\text{rot}\vec{A}\right)_i &= \epsilon_{ijk}\partial_jA_k=\frac{1}{2}\epsilon_{ijk}\epsilon_{kst}\partial_j\left(B_sx_t\right)\\ &= \frac{1}{2}\epsilon_{ijk}\epsilon_{kst}\left(B_s\delta_{jt}\right)=\frac{1}{2}B_s\epsilon_{ijk}\epsilon_{ksj}=\frac{1}{2}B_s\left(2\delta_{si}\right)=B_i\end{aligned}$$

Q.E.D.
Setzen wir die Darstellung (8.59) in den Zeeman-Störoperator (8.58) ein, so erhalten wir mit der Rechenregel der zyklischen Vertauschbarkeit des Spatprodukts und $\vec{p}\hat{=}-\imath\hbar\vec{\nabla}$:

$$\begin{aligned}\hat{V}_Z &= -\frac{\imath\hbar e}{2m_ec}\left(\vec{B}\times\vec{r}\right)\cdot\vec{\nabla}=-\frac{\imath\hbar e}{2m_ec}\left(\vec{r}\times\vec{\nabla}\right)\cdot\vec{B}\\ &= -\frac{e}{2m_ec}\left(\vec{r}\times\imath\hbar\vec{\nabla}\right)\cdot\vec{B}=\frac{e}{2m_ec}\left(\vec{r}\times\vec{p}\right)\cdot\vec{B}=\frac{e}{2m_ec}\hat{\vec{L}}\cdot\vec{B}_{\rm ex}\end{aligned} \tag{8.60}$$

mit dem Bahndrehimpuls-Operator $\hat{\vec{L}}=\hat{\vec{r}}\times\hat{\vec{p}}$. Mit dem magnetischen Dipolmoment des Elektrons durch die Bahnbewegung (siehe Kap. 7.6.3)

$$\vec{\mu}_L=-\frac{e}{2m_ec}\vec{L} \tag{8.61}$$

schreibt sich der Zeeman-Störoperator (8.61) als

$$\hat{V}_Z=-\hat{\vec{\mu}}_L\cdot\vec{B}_{\rm ex}\ . \tag{8.62}$$

8.4.2 Ohne Spin-Berücksichtigung

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit legen wir das externe Feld in Richtung der z-Achse $\vec{B}_{\rm ex} = B\vec{e}_z$ und betrachten die Coulomb-Wechselwirkung mit $V(\vec{x}) = -Ze^2/r$. Unter Vernachlässigung des Operators $\hat{H}'$ (Begründung in Kap. 8.4.3) erhalten wir für den Hamilton-Operator (8.55) mit Gleichung (8.61)

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_Z = \hat{H}_0 + \frac{eB}{2m_e c}\hat{L}_z \tag{8.63}$$

$\hat{H}_0$, $\hat{\vec{L}}^2$ und $\hat{L}_z$ haben das vollständige System gemeinsamer Eigenfunktionen $\psi = |n,\, l,\, m>$ (siehe Kap. 7.5). Die Energie-Eigenwerte E_0^{nl} des ungestörten Hamilton-Operator $\hat{H}_0$ sind von m unabhängig und $(2l+1)$-fach entartet; die Quantenzahl m läuft von $m = -l, -l+1, \ldots, l$.
Nach Gleichung (8.63) ist der Gesamt-Hamilton-Operator $\hat{H}$ die Summe von $\hat{H}_0$ und $\hat{L}_z$. Er besitzt also dieselben Eigenfunktionen ψ. Mit $\hat{L}_z\psi = m\hbar\psi$ sind die Energie-Eigenwerte des Gesamt-Hamilton-Operators zum Vektor ψ dann

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= \hat{H}_0\psi + \frac{eB}{2m_e c}\hat{L}_z\psi = \left(E_0^{nl} + \frac{eB}{2m_e c}m\hbar\right)\psi = E^{nlm}\psi\,, \\ \text{also} \qquad E^{nlm} &= E_0^{nl} + m\mu_B B, \qquad m \in [-l, l] \end{aligned} \tag{8.64}$$

mit dem Bohrschen Magneton

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}\,. \tag{8.65}$$

Die Energieniveaus werden also nur verschoben. Weil m alle ganzzahhligen Werte von $-l$ bis $+l$ durchlaufen kann, wird unter dem Einfluss des externen Magnetfelds $\vec{B}_{\rm ex}$ jedes Energieniveau E_0^{nl} in $(2l+1)$-äquidistante Niveaus aufgespalten, wie wir in Abb. 8.4 für das $l = 2$-Niveau illustrieren. Als Ergebnisse notieren wir:

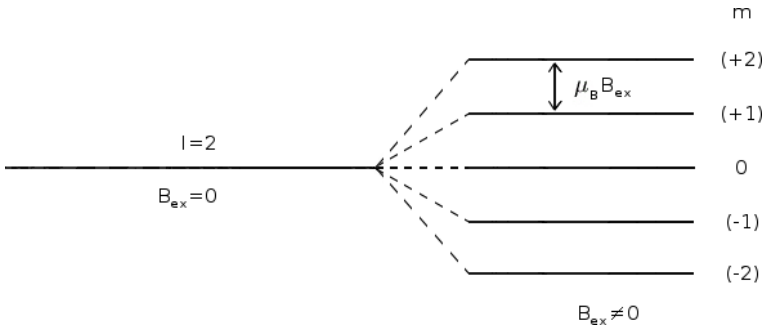

Abbildung 8.4: Zeeman-Effekt ohne Spin-Berücksichtigung beim $l = 2$-Energieniveau

(1) Jedes ungestörte Niveau E_0^{nl} spaltet sich in ein *Multiplett* aus $(2l+1)$ äquidistanten Niveaus auf.

(2) Diese verteilen sich zu beiden Seiten von E_0^{nl} so, dass der Mittelwert ihrer Abstände zu E_0^{nl} Null ist.

(3) Der Abstand zweier benachbarter Niveaus $\mu_B B_{\rm ex}$ ist von der Art des Atoms unabhängig und proportional zu $B_{\rm ex}$.

Diese Ergebnisse werden vom Experiment bestätigt, aber mit zwei wichtigen Abweichungen:

(a) bei Atomen mit ungeradem Z sind die Multipletts alle gradzahlig, so als wenn l halbzahlig wäre.

(b) Der Abstand benachbarter Niveaus eines Multipletts ist $g\mu_B B_{\rm ex}$, wobei der Lande-Faktor g (siehe Kap. 7.6.3) von einem Multiplett zum anderen starkt schwankt.

Wie wir gleich zeigen werden, sind diese Abweichungen starke Hinweise auf die Existenz des Spins!

8.4.3 Begründung: Vernachlässigung des Operators $\hat{H}'$

Wir berechnen den Operator (8.57) für homogene Magnetfelder mir der Darstellung (8.59):

$$\hat{H}'\psi = \frac{e^2}{2m_e c^2}\vec{A}^2\psi = \frac{e^2}{8m_e c^2}\left(\vec{B}\times\vec{r}\right)^2\psi = \frac{e^2}{8m_e c^2}\left[B^2 r^2 - \left(\vec{B}\cdot\vec{r}\right)^2\right]\psi\ .$$

Mit $\vec{B}_{\rm ex} = B\vec{e}_z$ in z-Richtung folgt

$$\hat{H}'\psi = \frac{e^2}{8m_e c^2}\left[\left(x^2+y^2+z^2\right)B^2 - B^2 z^2\right]\psi = \frac{e^2}{8m_e c^2}\left(x^2+y^2\right)B^2\psi\ . \tag{8.66}$$

Wir erhalten dann für das Verhältnis des Operators (8.66) zum Zeeman-Störoperator $\hat{V}_Z$ in Gleichung (8.63)

$$V_1 \equiv \frac{\left|\hat{H}'\right|}{\left|\hat{V}_Z\right|} = \frac{\left(e^2/8m_e c^2\right)\left\langle\left(x^2+y^2\right)\right\rangle B^2}{\left(e/2m_e c\right)\left\langle\hat{L}_z\right\rangle B} = \frac{e}{4c}\frac{\left\langle x^2+y^2\right\rangle B}{\left\langle\hat{L}_z\right\rangle}\ .$$

Mit $<\hat{L}_z>\simeq\hbar$ und dem Bohrradius $<x^2+y^2>\simeq a^2$ finden wir

$$V_1 \simeq \frac{e}{4c}\frac{a^2 B}{\hbar} = \frac{a^2\alpha_f}{4e}B = 1.06\cdot 10^{-10}B(\text{Gauss})\ . \tag{8.67}$$

Solange die externen Magnetfeldstärken viel kleiner als 10^{10} Gauss sind (Ausnahme Pulsare in der Astrophysik) und $<\hat{L}_z>\neq 0$, dürfen wir den Operator $\hat{H}'$ vernachlässigen.
Als zweites berechnen wir das Verhältnis des Zeeman-Störoperators zur Coulomb-Wechselwirkung

$$\begin{aligned} V_2 \equiv \frac{\left|\hat{V}_Z\right|}{\left|\hat{V}\right|} &= \frac{\left(e/2m_e c\right)\left\langle\hat{L}_z\right\rangle B}{\left|-Ze^2\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle\right|} \simeq \frac{\left(e\hbar/2m_e c\right)B}{\left(Ze^2/a\right)} = \frac{a\hbar B}{2m_e ce} \\ &= \frac{a^2\alpha_f}{2e}B = 2V_1 = 2.13\cdot 10^{-10}B(\text{Gauss})\ , \end{aligned} \tag{8.68}$$

das für Labor-Magnetfelder ebenfalls sehr klein ist und damit die störunstheoretische Rechnung rechtfertigt.

8.4.4 Mit Spin-Berücksichtigung

Bei Berücksichtigung des Spins ergibt nach Gleichung (7.146) sich das zusätzliche magnetische Dipolmoment

$$\vec{\mu}_S = -\frac{e}{m_e c}\vec{S}\,. \tag{8.69}$$

Für den Zeeman-Störoperator (8.61) erhalten wir dann

$$\hat{V}_Z = -\left(\hat{\vec{\mu}}_L + \hat{\vec{\mu}}_S\right)\cdot\vec{B}_{\rm ex} = \frac{e}{2m_e c}\left(\hat{\vec{L}} + 2\hat{\vec{S}}\right)\cdot\vec{B}_{\rm ex}\,. \tag{8.70}$$

Der Effekt durch diesen Zeeman-Störoperator konkurriert mit der Feinstruktur-Korrektur durch Spin-Bahn-Kopplung durch das "interne" Magnetfeld $\vec{B}_{\rm int}$ des Atoms, hervorgerufen durch die Bewegung des atomaren Elektrons. Nach Gleichung (8.36) ist

$$\hat{H}_{\rm S-B} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2 r^3}\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}}\,. \tag{8.71}$$

Wir unterscheiden drei Fälle:

(1) *Schwacher Zeeman-Effekt*: Für $B_{\rm ex} \ll B_{\rm int}$ dominiert bei der Korrektur die Feinstruktur und wir behandeln den Zeeman-Störoperator $\hat{V}_Z$ als kleine zusätzliche Störung dazu.

(2) *Starker Zeeman-Effekt = Paschen-Back-Effekt*: Für $B_{\rm ex} \gg B_{\rm int}$ dominiert die Korrektur durch das externen Magnetfeld und die Feinstruktur ist kleine zusätzliche Störung dazu. Wir starten dann von der im Kap. 8.4.2 behandelten Zeeman-Korrektur ohne Spin.

(3) *Intermediärer Fall*: $B_{\rm ex} \simeq B_{\rm int}$

Die **Stärke des internen Magnetfelds** schätzen wir mit $< r > \simeq a$ und $< \hat{\vec{L}} > = < \hat{\vec{S}} > \simeq \hbar$ in den Gleichungen (8.70) und (8.71) ab:

$$\left|\hat{V}_Z\right| \simeq \frac{3eh}{2m_e c}B_{\rm ex}, \qquad \left|\hat{H}_{\rm S-B}\right| \simeq \frac{e^2\hbar^2}{2m_e^2 c^2 a^3}\,. \tag{8.72}$$

Für deren Verhältnis erhalten wir dann

$$V_3 \equiv \frac{\left|\hat{H}_{\rm S-B}\right|}{\left|\hat{V}_Z\right|} = \frac{e^2\hbar^2}{2m_e^2 c^2 a^3}\frac{2m_e c}{3ehB_{\rm ex}} = \frac{e\hbar}{3m_e c a^3 B_{\rm ex}} = \frac{B_{\rm int}}{B_{\rm ex}}\,,$$

$$\text{also} \qquad B_{\rm int} = \frac{e\hbar}{3m_e c a^3} = 4.32\cdot 10^4 \text{ Gauss}\,. \tag{8.73}$$

8.4.5 Paschen-Back-Effekt

Für $B_{\text{ex}} \gg B_{\text{int}}$ dominiert der Zeeman-Effekt. Wir legen wieder $\vec{B}_{\text{ex}} \| \vec{e}_z$. Gute Quantenzahlen sind hier n, l, m_l und m_s. nach Gleichung (8.4.17) ist dann

$$\hat{V}_Z = \frac{eB}{2m_e c}\left(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z\right)$$

und mit $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_Z$ folgt sofort

$$\begin{aligned}\hat{H}\,|n,\ l,\ m_l,\ m_s\rangle &= \hat{H}_0\,|n,\ l,\ m_l,\ m_s\rangle + \frac{eB}{2m_e c}\left(\hat{L}_z\,|n,\ l,\ m_l,\ m_s\rangle + 2\hat{S}_z\,|n,\ l,\ m_l,\ m_s\rangle\right)\\ &= \left(E_0^{nl} + \frac{eB}{2m_e c}\left[m_l\hbar + 2m_s\hbar\right]\right)|n,\ l,\ m_l,\ m_s\rangle\ .\end{aligned}$$

Wir erhalten also mit Gleichung (8.65) die Aufspaltung

$$E^{nlm_lm_s} = E_0^{nl} + \mu_B B_{\text{ex}}(m_l + 2m_s)\ . \tag{8.74}$$

Wie in Kap. 8.2 können wir darauf die Feinstruktur als Störungsrechnung anwenden und erhalten als Korrektur (siehe Gleichung (8.41))

$$E_{\text{fs}} = \frac{13.6\ \text{eV}}{n^3}\alpha_f^2\left(\frac{3}{4n} - \left[\frac{l(l+1) - m_l m_s}{l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\right]\right)\ . \tag{8.75}$$

Der Fall $l = 0$ ist ein Sonderfall: in diesem Fall ist die eckige Klammer in Gleichung (8.75) gleich 1.

8.4.6 Schwacher Zeeman-Effekt

Für $B_{\text{ex}} \ll B_{\text{int}}$ dominiert die Feinstruktur. Die guten Quantenzahlen sind jetzt n, l, $j = l+s$ und m_j.
In 1. Ordnung ist nach Gleichung (8.14) die Zeeman-Korrektir zur Energie

$$E_Z^1 = \langle n,\ l,\ j,\ m_j|\,\hat{V}_Z\,|n,\ l,\ j,\ m_j\rangle\ . \tag{8.76}$$

Wir legen wieder $\vec{B}_{\text{ex}} \parallel \vec{e}_z$, so dass wir mit $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}$ für den Operator (8.70) erhalten:

$$\hat{V}_Z = \frac{eB}{2m_e c}\left(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z\right) = \frac{eB}{2m_e c}\left(\hat{J}_z + \hat{S}_z\right)\ . \tag{8.77}$$

Für das gesamte oder effektive magnetischen Dipolmoment (7.147)

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\frac{e}{2m_e c}\left(\vec{J} + \vec{S}\right) \tag{8.78}$$

fordern wir die Gültigkeit der Beziehung

$$\vec{\mu} = g\vec{J}\,. \tag{8.79}$$

Das Skalarprodukt mit $\vec{J}$ liefert

$$g\vec{J}\cdot\vec{J} = gJ^2 = \vec{\mu}\cdot\vec{J} = -\frac{e}{2m_e c}\left(J^2 + \vec{S}\cdot\vec{J}\right) ,$$

so dass

$$g = -\frac{e}{2m_e c}\left(1 + \frac{\vec{S}\cdot\vec{J}}{J^2}\right) . \tag{8.80}$$

Mit

$$\vec{L} = \vec{J} - \vec{S}$$

gilt

$$L^2 = J^2 + S^2 - 2\vec{J}\cdot\vec{S}$$

und somit für die entsprechenden Operatoren

$$\hat{\vec{S}}\cdot\hat{\vec{J}} = \frac{1}{2}\left[\hat{J}^2 + \hat{S}^2 - \hat{L}^2\right] = \frac{\hbar^2}{2}\left[j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)\right] .$$

Eingesetzt in Gleichung (8.80) folgt

$$g = -\frac{e}{2m_e c}\left(1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}\right) . \tag{8.81}$$

Für die z-Komponente gilt nach Gleichungen (8.78) und (8.79)

$$\mu_z = gJ_z = -\frac{e}{2m_e c}(J_z + S_z) ,$$

so dass

$$\hat{J}_z + \hat{S}_Z = -\frac{2m_e c}{e} g\hat{J}_z .$$

Wir erhalten damit für den Operator (8.77)

$$\hat{V}_Z = -\frac{eB}{2m_e c}\frac{2m_e c}{e} g\hat{J}_z = -Bg\hat{J}_z , \tag{8.82}$$

so dass für die Energiekorrektur (8.76) gilt

$$\begin{aligned} E_Z^1 &= \left\langle n,\ l,\ j,\ m_j \left| -Bg\hat{J}_z \right| n,\ l,\ j,\ m_j \right\rangle \\ &= -Bg\hbar m_j = \frac{eB\hbar m_j}{2m_e c}\left(1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}\right) , \end{aligned} \tag{8.83}$$

wobei wir Gleichung (8.81) eingesetzt haben.
Wir definieren den *Landefaktor*

$$G \equiv 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} . \tag{8.84}$$

Damit und dem Bohschen Magneton (7.149) schreibt sich die Energiekorrektur (8.83) kurz als

$$E_Z^1 = \frac{eB\hbar}{2m_e c} G m_j = \mu_B B m_j G . \tag{8.85}$$

Der Vergleich mit dem früheren Ergebnis (8.86) ohne Spin-Berücksichtigung,

$$E_Z^1 = \mu_B B m \ , \tag{8.86}$$

zeigt eine deutlich andere Abhängigkeit von den Quantenzahlen und erklärt die in Kap. 8.4.2 beschriebenen experimentellen Abweichungen (a) und (b).
Ergebnis (8.85) zeigt, dass die $(2j+1)$-fache Entartung im Fall der Feinstruktur völlig aufgehoben wird. Dieser Fall $G \neq 1$ wird auch als *anomaler Zeeman-Effekt* bezeichnet.
Der Fall ohne Spin (8.64 und 8.86) wird als *normaler Zeeman-Effekt* $G = 1$ bezeichnet und man erhält ihn streng genommen nur für Spin Null.

8.5 Zeitabhängige Störungstheorie