QUANTENTHEORIE

Theoretische Physik III

Vorlesung im Sommersemester 1974

von

PETER HERTEL

QUANTENTHEORIE

Theoretische Physik III

Vorlesung im Sommersemester 1974

von

PETER HERTEL

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
I.	EINFÜHRUNG	1
§1.	Röntgenstrahl- und Neutronenbeugung	2
§2.	Wahrscheinlichkeit	7
§3.	Wahrscheinlichkeitsamplituden	12
§4.	Beispiel: Neutronenbeugung	15
§5.	Ortsmessung	19
§6.	Impulsmessung	22
§7.	Energie	26
§8.	Zustand	30
II.	EINDIMENSIONALE SYSTEME	35
§9.	Kräftefreie Teilchenbewegung	36
§10.	Harmonischer Oszillator	40
§11.	Wärmekapazität des harmonischen Oszillators	46
§12.	Phononen	51
§13.	Quasifreie Elektronen	57
§14.	Streuung an Fremdatomen	65
§15.	Bindung an Fremdatomen	68
§16.	Tunnel-Effekt	72
III.	GEBUNDENE ZUSTÄNDE	78
§17.	Drehimpuls	79
§18.	Bahndrehimpuls	85
§19.	Numerische Behandlung der radialen Schrödingergleichung	91
§20.	Wasserstoffatom	99
§21.	Wasserstoffatom im elektrischen Feld	104
§22.	Spin	111
§23.	Identische Teilchen	117
§24.	Helium-Atom	123
§25.	Das periodische System	128
§26.	H_2-Molekül	133

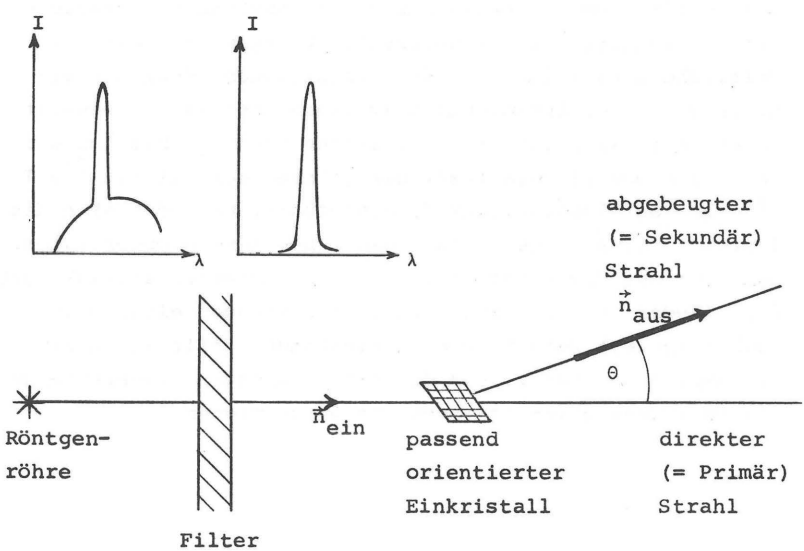
	Seite
IV. ANREGUNG UND ZERFALL, STREUUNG	136
§27. Zeitlich periodische Störung	137
§28. Übergänge durch inkohärente Strahlung	141
§29. Spontane Emission von Strahlung	146
§30. Wirkungsquerschnitt und Streuamplitude	150
§31. Coulombstreuung in Bornscher Näherung	156
§32. Streuung thermischer Neutronen an Molekülen	162
§33. Formfaktor	164

I. EINFÜHRUNG

In diesem Kapitel soll das Vokabular und der mathematische Apparat der Quantentheorie bereitgestellt werden. Als Motivation dient das Phänomen der Neutronenbeugung an Kristallen[1]. Quantenprozesse sind nicht determiniert, es können vielmehr nur Aussagen über Wahrscheinlichkeiten gemacht werden[2]. Bei Prozessen, die in Schritten ablaufen, ohne daß die Zwischenstadien feststellbar sind, müssen die entsprechenden Amplituden addiert werden, deren Absolutquadrate gerade die Wahrscheinlichkeiten sind[3]. Damit kann die Neutronenbeugung berechnet werden[4]. Am Beispiel der Ortsmessung werden die Begriffe Wellenfunktion und Observable eingeführt[5]. Am Beispiel der Impulsmessung wird der Begriff vom Operator, der einer Observablen zugeordnet wird, erläutert[6]. Die Observable Energie bestimmt die zeitliche Entwicklung von Wellenfunktionen (Schrödinger-Gleichung). Der Zusammenhang zwischen Energie und anderen Observablen kann aus der klassischen Mechanik bezogen werden, da diese ein Grenzfall der Quantenmechanik ist[7]. In [8] wird der Zustandsbegriff eingeführt. Befindet sich das System in einem Eigenzustand einer bestimmten Observablen, dann ist der Erwartungswert dieser Observablen schwankungsfrei. Jeder Zustand kann nach Eigenzuständen einer Observablen zerlegt werden. Die Entwicklungskoeffizienten sind die Amplituden dafür, daß die entsprechenden Eigenzustände als Zwischenstadien im Sinne des §3 auftreten.

§1. Röntgenstrahl- und Neutronenbeugung

Eine Röntgenröhre mit Cu-Antikathode wird mit ∿12 keV Spannung betrieben. Über einem Untergrund von Röntgenstrahlung mit Wellenlänge > 1 Å entsteht auch eine sehr intensive scharfe Linie (K_α -Linie) mit Wellenlänge $\lambda = 1.537$ Å, Wellenzahl $k = 2\pi/\lambda = 4.088\times10^8\ cm^{-1}$, Kreisfrequenz $\omega = kc = 1.226\times10^{19}\ s^{-1}$ bzw Frequenz $\nu = \omega/2\pi = 1.951\times10^{18}\ s^{-1}$. Bestrahlt man einen Einkristall mit dieser K_α -Linie (der Untergrund wird vorher unterdrückt), so findet man neben dem durchgelassenen Strahl bei gewissen Orientierungen des Kristalls einen scharfen, um den Winkel θ abgebeugten Strahl.



Dieses Phänomen ist einfach zu erklären: eine ebene und monochromatische Welle erregt an jedem Gitterbaustein eine schwache Kugelwelle. Da es im Kristall eine enorme Anzahl von Gitterbausteinen gibt, heben sich diese schwachen Kugelwellen außerhalb des Kristalls überall durch Interferenz auf, außer in ganz bestimmten Richtungen, für welche sämtliche Kugelwellen konstruktiv interferieren.

Wenn $\vec{n}_{ein}$ bzw. $\vec{n}_{aus}$ Einheitsvektoren in Richtung des einfallenden bzw. abgebeugten Röntgenstrahles sind und das Gitter durch Verschieben einer Einheitszelle um $\vec{x}_r = r_1\vec{a}_1 + r_2\vec{a}_2 + r_3\vec{a}_3$ - mit ganzen Zahlen r_1, r_2, r_3 - aufgebaut werden kann, gilt:

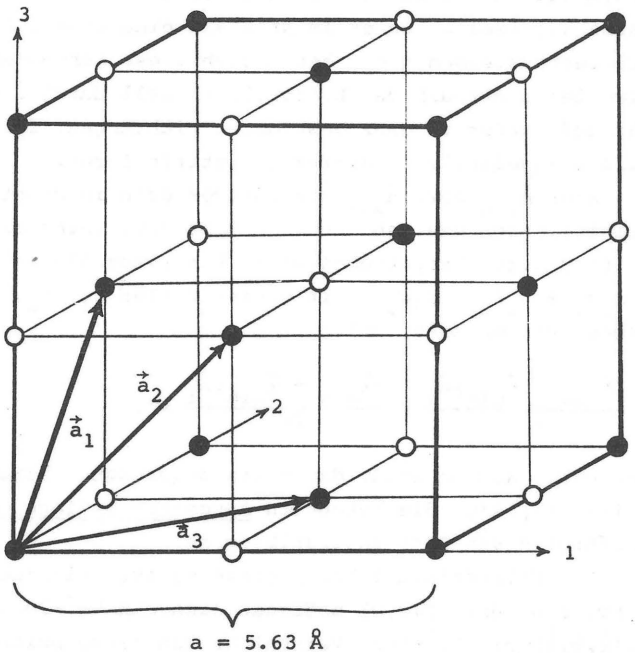
$$\frac{(\vec{n}_{aus} - \vec{n}_{ein})\vec{a}_i}{\lambda} = \frac{(\vec{k}_{aus} - \vec{k}_{ein})\vec{a}_i}{2\pi} = \nu_i \qquad (1)$$

müssen ganze Zahlen sein, damit ein abgebeugter Strahl möglich ist. (1) sind die bekannten Laueschen Bedingungen für das Auftreten von Röntgenstrahlbeugung.

Der NaCl-Kristall beispielsweise ist folgendermaßen aufgebaut: Am Ort (0,0,0) befindet sich ein Na^+-Ion, am Ort $a(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ ein Cl^--Ion. Verschiebt man diese beiden Gitterbausteine mit $\vec{a}_1 = a(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$, $\vec{a}_2 = a(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$, $\vec{a}_3 = a(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$, so erhält man den kubisch-flächenzentrierten NaCl-Kristall (Seite 4).

Die linke Seite von (1) ist durch $2|\vec{a}_i|/\lambda$ beschränkt: Röntgenbeugung ist also nur möglich, wenn $\lambda/2$ kleiner ist als der größte Wert $|\vec{a}_i|$. Für den NaCl-Kristall bedeutet das $\lambda < 8.0$ Å.

Nicht nur elektromagnetische Strahlung, auch ein Teilchenstrahl wird beim Durchqueren eines Kristalls gebeugt (und nicht lediglich zerstreut). Läßt man auf den Kristall statt der Röntgenstrahlung Neutronen mit Impuls $\vec{p}_{ein} = p\,\vec{n}_{ein}$ einfallen, dann beobachtet man in $\vec{n}_{aus}$-



Richtung abgebeugte Neutronen (mit Impuls $\vec{p}_{aus} = p\,\vec{n}_{aus}$) genau dann, wenn Röntgenstrahlung mit Wellenzahl

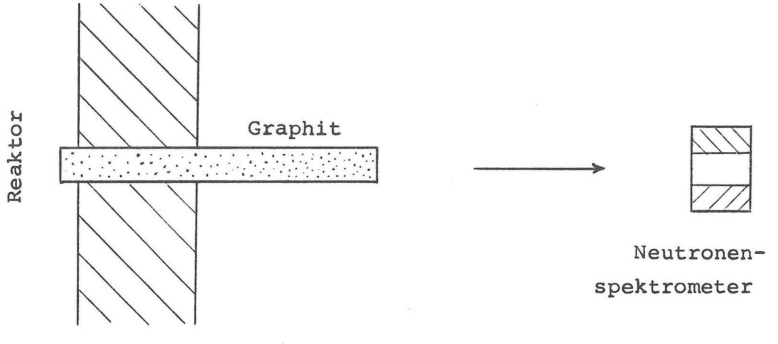
$$k = \frac{p}{\hbar} \qquad (2)$$

abgebeugt würde. Mit anderen Worten: <u>Das Beugungsverhalten von Röntgenstrahlung mit Wellenzahl k stimmt mit dem Beugungsverhalten von Neutronen mit Impuls $p = \hbar k$ überein</u>.

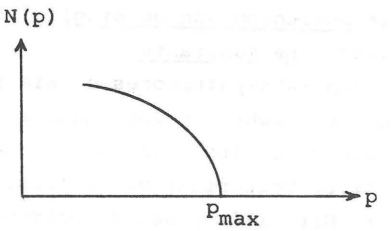
(2) ist die Beziehung von de Broglie, $\hbar = 1.054 \times 10^{-27}$ erg s ist die Plancksche Konstante.

Bei den Kernspaltprozessen wie sie in einem Reaktor stattfinden, entsteht ein Überschuß an freien Neutronen. Nachdem diese durch Stöße mit den Kernen des Moderatormaterials (z.B. Deuterium) verlangsamt sind, verlassen sie den Reaktor. Mit Hilfe eines Monochromators kann man aus einem Strahl solcher thermischer Reaktorneutronen einen Strahl von Neutronen mit sehr genau definiertem Impuls ausblenden. Durch Laufzeitmessung läßt sich die Geschwindigkeit v bestimmen und der Impuls $p = M_n v$ berechnen. Dieser Strahl steht nun für das Beugungsexperiment zur Verfügung.

Aufgabe



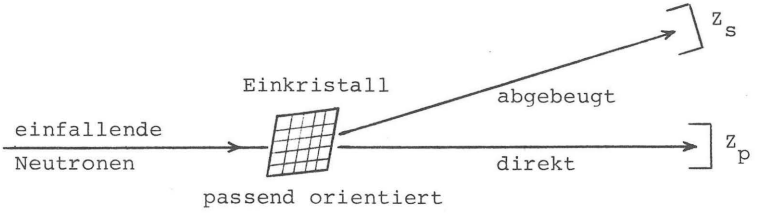
Das Impulsspektrum N(p) = (Anzahl der Teilchen mit Impuls zwischen $p - \frac{\delta p}{2}$ und $p + \frac{\delta p}{2}$) wird mit einem Spektrometer gemessen. Im Falle, daß thermische Reaktorneutronen durch einen langen Graphitstab diffundieren müssen, mißt man



Man erkläre, warum keine Neutronen mit $p > p_{max}$ nachgewiesen werden und berechne p_{max} aus $\vec{a}_1 = (a,0,0)$, $\vec{a}_2 = (-\frac{1}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a, 0)$, $\vec{a}_3 = (0,0,c)$ mit $a = 2.46$ Å und $c = 6.71$ Å für Graphit. Wie groß ist die maximale Energie E_{max} (in eV) der Neutronen?

§2. Wahrscheinlichkeit

Wir betrachten einen passend orientierten Einkristall, auf den monochromatische Neutronen (d.h. Neutronen definierten Impulses) auffallen und gebeugt werden.

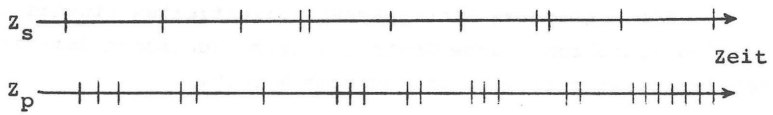


Die ungebeugt durch den Kristall laufenden Neutronen (Primärstrahl) werden in einem Zähler Z_p, die gebeugten (Sekundärstrahl) in einem Zähler Z_s nachgewiesen. Wir wollen hier nicht auf den Bau solcher Zähler für Neutronen eingehen und annehmen, daß deren Ansprechwahrscheinlichkeit = 1 ist, d.h. daß alle Neutronen des Primär- und Sekundärstrahls in den Zählern nachgewiesen werden.

Ist der Fluß der einfallenden Neutronen hinreichend schwach und das Zeitauflösungsvermögen der Zähler hinreichend gut, so stellt man fest, daß praktisch niemals die beiden Zähler gleichzeitg ansprechen. Ein einfallendes Neutron wird entweder in Z_p oder Z_s registriert, niemals in beiden Zählern "zur Hälfte". Genau diese Eigenschaft meint man, wenn man Neutronen als "Teilchen" bezeichnet.

Tragen wir nun die "clicks" der Zähler über der Zeit auf, so finden wir eine Folge, die etwa so aussehen könnte:

Zählerprotokoll



Eine Fortsetzung dieser Reihe würde zeigen, daß das Verhältnis

$$\frac{N_s}{N_p} = \frac{\text{Anzahl der clicks des Zählers } Z_s}{\text{Anzahl der clicks des Zählers } Z_p} \to \frac{1}{2}$$

geht. Das Verhältnis der Intensitäten im Sekundärstrahl und Primärstrahl ist demnach 1 : 2. (1 : 2 ist für diese Diskussion willkürlich angenommen).

Nun kann man eine Reihe von Ereignissen, wie die obige, mittels gewisser mathematischer Tests daraufhin untersuchen, ob die Ereignisse zufällig, mit Gewichten 1 : 2, auf die beiden Alternativen verteilt sind.

Gibt es vielleicht eine Gesetzmäßigkeit, die es gestattet, aus der Verteilung der vorangegangenen clicks mit Sicherheit vorherzusagen, welcher Zähler als nächster ansprechen wird? Die Antwort ist: nein! Quantenmechanische Experimente sind ideale Würfel.

Was ist mit dieser pointierten Feststellung gemeint?

Führt man dasselbe Experiment (ein Neutron fällt auf den Kristall auf und wird dann in einem der Zähler registriert) wiederholt aus (man läßt einen hinreichend schwachen Strahl von Neutronen auffallen), so ist das Ergebnis eines bestimmten Experimentes nicht determiniert.

Faßt man etwa das Würfeln einer ⚀ oder ⚁ als Ereignis Z_s, das Würfeln einer ⚂, ⚃, ⚄ oder ⚅ als Ereignis Z_p auf, so kann man, wenn soeben viermal Z_s gewürfelt worden ist, nicht schließen, daß nun endlich wieder Z_p an

die Reihe kommt. Man muß sich mit der Wahrscheinlichkeit 1/3 auf ein neuerliches Z_s, mit der Wahrscheinlichkeit 2/3 auf ein Z_p gefaßt machen. Die Verteilung der clicks auf die beiden Zähler Z_s und Z_p kann man durch Würfeln simulieren.

Diese Feststellung gilt generell: Bei mehreren Möglichkeiten für den Ausgang eines Experimentes mit einem Teilchen, an einem Atom etc. kann das Resultat nicht vorhergesagt werden, auch dann nicht, wenn die Ergebnisse vorangegangener gleicher Experimente bekannt sind. In diesem Sinne ist die Quantenphysik nicht deterministisch. Wiederholt man das Experiment sehr oft, so konvergieren die relativen Häufigkeiten N_a/N (in N Experimenten wurde die Möglichkeit a gerade N_a-mal gemessen). Der Grenzwert

$$\lim_{N\to\infty} N_a/N = W_a$$

ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einem einzelnen Experiment die Möglichkeit a gemessen wird. Beginnt man nun wieder eine Reihe gleicher Experimente, so konvergieren die relativen Häufigkeiten gegen dieselben Zahlen W_a. In diesem Sinne ist die Quantenphysik kausal.

Dieser Sachverhalt kann nicht darauf zurückgeführt werden, daß die einfallenden Neutronen bezüglich irgendwelcher uns bisher verborgen gebliebener Variablen zufallsverteilt sind. Gäbe es solche verborgenen Variablen, so könnte man sich vorstellen, daß man eben außer dem Impuls und der Polarisation der einfallenden Neutronen noch den Wert dieser übrigen Variablen kennen müßte, um dann das Ergebnis des Beugungsexperimentes mit Sicherheit vorhersagen zu können. Da diese hypothetischen zusätzlichen Variablen bisher verborgen geblieben wären oder immer verborgen bleiben müßten, könnte man das Nicht-determiniert-sein einzelner Experimente als nicht grundsätzlich abtun (Brownsche Bewe-

gung!). Sehr tiefsinnige Überlegungen haben ergeben, daß eine Theorie der Quantenerscheinungen mit verborgenen Variablen nicht widerspruchsfrei möglich ist.

Aufgabe

Durch

```
          DIMENSION M(5Ø)
          X=.823758
1         DO 2 I=1,5Ø
          X=X+Ø.497628
          Y=ABS(SIN(X))
          L=INT(1ØØØØ.*Y)-1Ø*INT(1ØØØ.*Y)
          M(I)=1
          IF(L.LT.4) GO TO 2
          M(I)=2
2         CONTINUE
          WRITE(1,8ØØ) (M(I),I=1,5Ø)
8ØØ       FORMAT(3X,5ØI1)
          GO TO 1
          STOP
```

wurde ein Zählerprotokoll simuliert:

```
11222112222122112221222122222211212221121222112122
12122211112222112221222211222121212221212221212122
12221221121221212212221212212122211121111222211222
22221212222221112122221222112112212112112222222212
22221121222211122211212212222221112112212222222212
21122211222222121212122211211111122221211211222111
22112222121112222222222221112212112222112211221221
12222121222122221222211212111211121222222212211221
12222112112212212222121222112222212221212112222121
12111222122221212122212222212222211222121221211222
11211212211222112212212211111221121111121121122211
21211221121111221222111222111221221111212121212112
11121212211121221122221212222222211222222112221121
12111212112121221112212112221212112111222111122222
22222122211121112121122112221222211221222222121212
21112212122222121111112122222222221211211221122112
22222211122221212222212221112222222221222122222211
22221122212222211111212112222122222211122112221222
21212222222222222222111221121112222122211221221222
22221222112122111221122222212221211212111211122221
```

Mit welchen Wahrscheinlichkeiten sprechen die Zähler 1 und 2 an? Man überlege sich Kontrollen, ob es sich um das Zählerprotokoll eines Experimentes handeln könnte, bei dem ein Quantenprozeß wiederholt (hier: 1000 mal) gemessen wird.

§3. Wahrscheinlichkeitsamplituden

Den Ausgang eines Experiments, bei dem ein Neutron mit Impuls $\vec{p} = p\,\vec{n}_{ein}$ die Quelle Q verläßt, am Kristall gebeugt und dann im Zähler Z (in Richtung $\vec{n}_{aus}$ aufgestellt) registriert wird, beschreibt man durch die entsprechende Wahrscheinlichkeit W_{QZ}. Man ist nun versucht, folgendermaßen zu argumentieren: Wenn W_{QG_r} die Wahrscheinlichkeit ist, von der Quelle zum (durch $r = (r_1, r_2, r_3)$ numerierten) Gitterbaustein G_r zu gelangen, W_r die Wahrscheinlichkeit, an G_r gestreut zu werden und W_{G_rZ} die Wahrscheinlichkeit, von G_r zum Zähler Z zu laufen, dann wäre, mit

$$W_{QZ}^{\text{via } G_r} = W_{QG_r}\, W_r\, W_{G_rZ} \quad , \tag{1}$$

die Wahrscheinlichkeit W_{QZ} durch

$$W_{QZ} = \sum_r W_{QZ}^{\text{via } G_r} \tag{2}$$

gegeben. Diese Argumentation ist falsch, weil mit nur positiven Termen in (2) die Beugung nicht erklärt werden kann. Statt Wahrscheinlichkeiten müssen in (2) Größen - wir wollen sie Amplituden nennen - addiert werden, die sich zu Null aufheben können. Allerdings kommt man im allgemeinen Fall nicht mit reellwertigen Amplituden aus, man muß vielmehr komplexe Zahlen zulassen. Die Regeln für Wahrscheinlichkeiten und Amplituden sind:

Die Wahrscheinlichkeit W_{AB} für den Prozeß A → B ist gleich dem Absolutquadrat einer komplexwertigen Amplitude Φ_{AB}:

$$W_{AB} = |\Phi_{AB}|^2 = (\mathrm{Re}\ \Phi_{AB})^2 + (\mathrm{Im}\ \Phi_{AB})^2 = \Phi_{AB}^{*}\ \Phi_{AB} \ . \qquad (3)$$

Geht ein Prozeß A → B in Schritten A → C (mit Amplitude Φ_{AC}) und C → B (mit Amplitude Φ_{CB}) vor sich, so ist die Amplitude $\Phi_{AB}^{\text{via C}}$ das Produkt der Amplituden für die Schritte:

$$\Phi_{AB}^{\text{via C}} = \Phi_{AC}\ \Phi_{CB} \ . \qquad (4)$$

Kann ein Prozeß A → B über mehrere alternative Zwischenstadien C_1, C_2, ... ablaufen, ohne daß feststellbar ist, über welches, dann gilt

$$\Phi_{AB} = \sum_r \Phi_{AB}^{\text{via } C_r} \ . \qquad (5)$$

Diese Postulate sind die Grundlage der Quantentheorie: sie sind richtig, weil erfolgreich.

Aufgabe

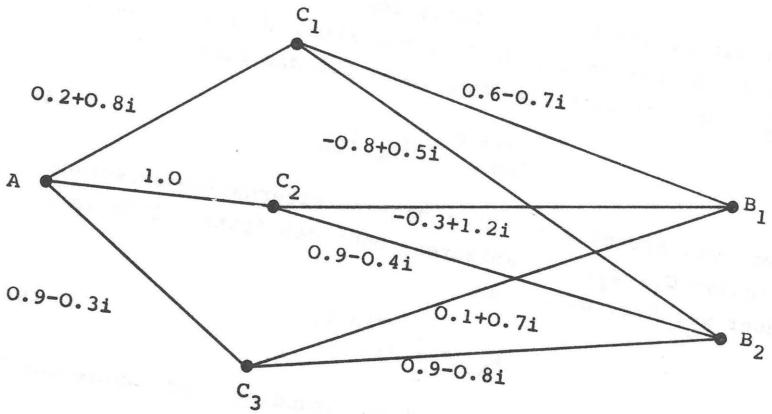
Die Prozesse A → B_1 und A → B_2 verlaufen über die Zwischenstadien C_1, C_2 und C_3. Welchen Wert hat das Verhältnis W_{AB_1}/W_{AB_2}, wenn

a) nicht festgestellt werden kann, über welches Zwischenstadium der Prozeß abläuft,
b) wenn zusätzlich gemessen wird, daß der Prozeß über das Zwischenstadium C_2 abläuft. (Siehe Skizze).

Die Amplituden sind

$$\Phi_{AC_1} = \gamma(0.2 + 0.8i) \quad , \quad \Phi_{C_1B_1} = \gamma(0.6 - 0.7i) \quad \text{usw.},$$

mit einem gemeinsamen, für die Rechnung unerheblichen Normierungsfaktor γ.


C1
0.2+0.8i
0.6-0.7i
-0.8+0.5i
A
1.0
C2
B1
-0.3+1.2i
0.9-0.4i
0.9-0.3i
0.1+0.7i
B2
0.9-0.8i
C3

§4. Beispiel: Neutronenbeugung

Bei $\vec{x}_Q$ entsteht ein Neutron mit Impuls p und läuft in irgendeine Richtung. Am Ort $\vec{x}_r$ sitzt ein durch r numerierter Gitterbaustein G_r. Die Amplitude dafür, daß das Neutron von der Quelle Q zum Gitterbaustein G_r gelangt, werde mit Φ_{QG_r} bezeichnet. Mit der Amplitude f_r wird es am Gitterbaustein G_r gestreut. (Wie in Kapitel IV gezeigt wird, ist die Streuung sphärisch symmetrisch, weil $(\hbar/p)^2$ sehr viel größer als der Neutron-Atomkern-Wirkungsquerschnitt σ ist). Dann läuft das Neutron (wieder mit Impuls p) in irgendeine Richtung, und mit der Amplitude Φ_{G_rZ} wird es im Zähler Z bei $\vec{x}_Z$ nachgewiesen. Die Wahrscheinlichkeit W_{QZ}, von der Quelle zum Zähler zu gelangen, ist damit durch den Ausdruck

$$W_{QZ} = |\sum_r \Phi_{QG_r} f_r \Phi_{G_rZ}|^2 \qquad (1)$$

gegeben, weil nicht gemessen werden kann, an welchem Gitterbaustein das Neutron gestreut wurde.

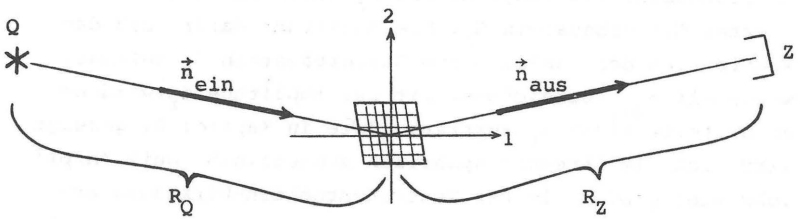
Um weiterzukommen, muß ein später abzuleitendes Resultat vorweggenommen werden: wenn ein Teilchen bei $\vec{x}$ entsteht und sich in irgendeine Richtung ausbreitet, dann wird es bei $\vec{y}$ mit der Amplitude

$$\Phi \sim \frac{e^{i\frac{p}{\hbar}|\vec{y}-\vec{x}|}}{|\vec{y}-\vec{x}|} \qquad (2)$$

angetroffen. Damit erhält man

$$W_{QZ} \sim |\sum_r \frac{e^{i\frac{p}{\hbar}|\vec{x}_r-\vec{x}_Q|}}{|\vec{x}_r-\vec{x}_Q|} f_r \frac{e^{i\frac{p}{\hbar}|\vec{x}_Z-\vec{x}_r|}}{|\vec{x}_Z-\vec{x}_r|}|^2 \quad . \qquad (3)$$

Mit $\vec{x}_Q = -R_Q \vec{n}_{ein}$ und $\vec{x}_Z = R_Z \vec{n}_{aus}$



und bei großem Abstand R_Q der Quelle vom Kristall sowie großem Abstand R_Z des Zählers vom Kristall kann man (3) vereinfachen:

$$|\vec{x}_r - \vec{x}_Q| = R_Q |R_Q^{-1} \vec{x}_r + \vec{n}_{ein}| = R_Q + \vec{x}_r \vec{n}_{ein} + \dots \qquad (4)$$

$$|\vec{x}_Z - \vec{x}_r| = R_Z |\vec{n}_{aus} - R_Z^{-1} \vec{x}_r| = R_Z - \vec{x}_r \vec{n}_{aus} + \dots , \qquad (5)$$

sodaß man, mit der Abkürzung

$$\vec{\Delta} = p(\vec{n}_{aus} - \vec{n}_{ein}) \quad , \qquad (6)$$

den Ausdruck

$$W_{QZ} \sim \frac{|\sum_r f_r \, e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{\Delta} \vec{x}_r}|^2}{R_Q^2 \, R_Z^2} \qquad (7)$$

erhält. Wir werten (7) aus im Falle, daß alle Gitterbausteine identisch und damit alle f_r gleich sind. Außerdem wird ein kubisches Gitter mit Gitterkonstante a angenommen.

Die $N = (2\ell+1)^3$ Gitterbausteine befinden sich an den Plätzen

$$\vec{x}_r = a(r_1, r_2, r_3) \qquad \text{mit} \qquad r_k = -\ell, -\ell+1, \ldots, \ell, \tag{8}$$

womit man

$$\sum_r e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\Delta}\cdot\vec{x}_r} = \prod_{k=1}^{3} \frac{\sin(\frac{1}{2} N^{1/3} \frac{\Delta_k a}{\hbar})}{\sin(\frac{1}{2}\frac{\Delta_k a}{\hbar})} \tag{9}$$

berechnet. Das Quadrat dieses Ausdruckes, und damit (7), hat ein scharfes Maximum, wenn

$$\frac{1}{2\pi}\frac{\vec{\Delta} a}{\hbar} = \frac{1}{2\pi}\frac{p}{\hbar}(\vec{n}_{aus} - \vec{n}_{ein})a = \vec{\nu} \tag{10}$$

ein Vektor mit ganzen Zahlen ist. Mit der Beziehung (1.2) von de Broglie ist (10) gerade die Lauesche Bedingung (1.1) für ein einfaches kubisches Gitter.

Die Regeln für das Rechnen mit Amplituden sowie die Formel (2) für die Amplitude der freien, sphärisch symmetrischen Ausbreitung eines Teilchens erklären also tatsächlich die Neutronenbeugung am Kristall.

Zwei Bemerkungen sind noch angebracht:

1. Thermische Neutronen haben eine Energie von $\sim$ 0.025 eV, während die Bindungsenergie der Atome im Kristall mehrere eV beträgt. Mit nur sehr kleiner Wahrscheinlichkeit wird daher der Atomkern (und damit das Atom) bei der Streuung aus seiner Ruhelage ausgelenkt. Das gestreute Neutron hat deswegen den gleichen Impulsbetrag wie das einlaufende und das Zwischenstadium G_r ist nicht feststellbar.
2. Wenn dF die auf den Kristall gerichtete Fläche des Zählers bezeichnet und man für die Wahrscheinlichkeit dW_{Qz}, daß das Neutron von der Quelle in den Zähler gelangt, den Ausdruck

$$dW_{QZ} = \frac{\left|\sum_r f_r \, e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\Delta}\vec{x}_r}\right|^2}{R_Q^2} \frac{dF}{4\pi R_Z^2} \qquad (11)$$

schreibt, ist f_r die in Kapitel IV auftretende Streuamplitude für die Streuung eines Neutrons am Kern des Gitterbausteins $\vec{x}_r$. Die bekannten Wirkungsquerschnitte $\sigma = 4\pi|f|^2$ für die Streuung thermischer Neutronen an Kernen ergeben

$$|f| \approx 10^{-12} \text{ cm} \quad .$$

Aufgabe

Man rechne (9) nach.

§5. Ortsmessung

Wir betrachten ein Teilchen (etwa ein Elektron), das sich in einem Potential (etwa dem Coulombpotential eines Protons) bewegt. Die Amplitude $\psi_t(\vec{x})$ dafür, daß das Teilchen zur Zeit t im Volumen d^3x bei $\vec{x}$ nachgewiesen wird, nennt man die Wellenfunktion des Teilchens zur Zeit t. Es gilt also:

$$dW_t(\vec{x}) = |\psi_t(\vec{x})|^2 \, d^3x \qquad (1)$$

ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zur Zeit t im Volumen d^3x bei $\vec{x}$ vorzufinden. Deswegen sollte die Wellenfunktion gemäß

$$\int d^3x \, |\psi_t(\vec{x})|^2 = 1 \qquad (2)$$

normiert sein: irgendwo muß das Teilchen ja schließlich sein.

Mißt man irgendeine Größe nur ein einziges Mal, erhält man dafür irgendeinen Wert. Dieser Wert ist aber bedeutungslos, da kein Verlaß darauf ist, bei einer Überprüfung den gleichen Wert zu finden: Quantenprozesse sind nicht determiniert. Man muß vielmehr das gleiche Experiment sehr oft wiederholen, und aus den gemessenen Werten den Mittelwert bilden.

Werden etwa immer nach der gleichen Vorschrift die Anfangsbedingungen festgelegt und wird nach immer derselben Zeit t der Ort gemessen, so findet man bei der n. Wiederholung das Meßergebnis $\vec{x}(n)$. Den Mittelwert sehr, sehr vieler (idealisiert: unendlich vieler) Meßergebnisse nennt man den Erwartungswert der mit $\hat{\vec{X}}$ bezeichneten Observablen "Ort". Dieser Erwartungswert wird als $\langle \hat{\vec{X}} \rangle_t$ geschrieben:

$$\langle \vec{X} \rangle_t = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} \vec{x}(n) \quad . \tag{3}$$

Wenn $dW_t(\vec{x})$ die Wahrscheinlichkeit ist, daß das Teilchen zur Zeit t nach Beginn des Experimentes im Volumen d^3x bei $\vec{x}$ angetroffen wird, ist der Erwartungswert der Observablen $\vec{X}$ durch

$$\langle \vec{X} \rangle_t = \int dW_t(\vec{x})\vec{x} = \int d^3x \; \psi_t^*(\vec{x}) \; \vec{x} \; \psi_t(\vec{x}) \tag{4}$$

gegeben.

Ausdrücke wie die rechte Seite von (4) werden in der Quantentheorie berechnet, und die rechte Seite von (3) kann man beliebig genau messen. Der Begriff des Erwartungswertes einer Observablen stellt die Verbindung zwischen Theorie und Experiment her.

Aus der Observablen "Ort" lassen sich andere Observablen gewinnen. Man kann beispielsweise den Mittelwert

$$\lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} \sqrt{x_1^2(n) + x_2^2(n) + x_3^2(n)} \tag{5}$$

bestimmen und

$$\int d^3x \; \psi_t^*(\vec{x}) \; \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2} \; \psi_t(\vec{x}) \tag{6}$$

berechnen. Beide Zahlen stimmen natürlich überein und sind der Erwartungswert der mit $\sqrt{X_1^2 + X_2^2 + X_3^2}$ bezeichneten Observablen "Abstand". Die Tatsache, daß die Meßergebnisse $\vec{x}(n)$ i.a. nicht bei jeder Wiederholung gleich sind, spiegelt sich in der Ungleichung

$$\sqrt{\langle X_1^2 + X_2^2 + X_3^2 \rangle_t} \geq \langle \sqrt{X_1^2 + X_2^2 + X_3^2} \rangle_t \tag{7}$$

wider (vgl. Aufgabe 2.).

Aufgaben

1) Das Proton eines Wasserstoffatoms kann wegen seiner großen Masse als bei $\vec{x} = 0$ ruhend angenommen werden. Die Wellenfunktion des Elektrons im Grundzustand ist

$$\psi_t(\vec{x}) = (\pi a^3)^{-1/2} \, e^{-i \frac{E_o t}{\hbar}} \, e^{-|\vec{x}|/a} \quad , \tag{8}$$

mit $E_o = -\frac{1}{2}\frac{me^4}{\hbar^2} = -13.6$ eV und $a = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.53$ Å.
Man berechne $\langle \vec{X} \rangle_t$, $\langle X_1^2 + X_2^2 + X_3^2 \rangle_t^{1/2}$ und
$\langle (X_1^2 + X_2^2 + X_3^2)^{1/2} \rangle_t$.

2) Es sei A eine Observable und a(n) das Meßergebnis bei der n. von N Messungen. Der Erwartungswert von A ist durch

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} a(n) \quad , \tag{9}$$

der Erwartungswert von A^2 durch

$$\langle A^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} a(n)^2 \tag{10}$$

gegeben. Man zeige, daß

$$\langle A^2 \rangle \geq \langle A \rangle^2 \tag{11}$$

gilt und daß das Gleichheitszeichen nur dann möglich ist, wenn alle a(n) gleich sind.

§6. Impulsmessung

Der Ansatz (4.2) für die Amplitude, ein Teilchen mit Impuls p bei $\vec{x}$ vorzufinden, hat sich bewährt: man konnte damit die Beugung thermischer Neutronen am Kristall erklären. Ein in $\vec{n}$-Richtung und mit Impuls $\vec{p} = p\vec{n}$ laufendes Teilchen wird in großer Entfernung von seinem Entstehungsort durch eine Amplitude

$$\sim e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{x}}$$

beschrieben. Natürlich gilt dieser Ausdruck nur dann, wenn das Teilchen sich kräftefrei ausbreitet. Im allgemeinen Fall muß man es durch die Wellenfunktion $\psi(\vec{x})$ beschreiben. (In dieser Nummer wird, um die Notation zu vereinfachen, die Abhängigkeit von der Zeit nicht explizit angeschrieben).

Die Wellenfunktion ψ kann nach Fourierkomponenten zerlegt werden:

$$\psi(\vec{x}) = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{x}} \tilde{\psi}(\vec{p}) \quad . \tag{1}$$

Wegen

$$\int d^3x \, e^{-\frac{i}{\hbar}(\vec{p}-\vec{p}')\vec{x}} = (2\pi\hbar)^3 \, \delta^3(\vec{p}-\vec{p}') \tag{2}$$

$$\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}(\vec{x}-\vec{x}')} = \delta^3(\vec{x}-\vec{x}') \tag{3}$$

gilt für die Fouriertransformierte $\tilde{\psi}$ von ψ:

$$\tilde{\psi}(\vec{p}) = \int d^3x \, e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{x}} \psi(\vec{x}) \quad , \tag{4}$$

und diese Funktion ist gemäß

$$\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} |\tilde{\psi}(\vec{p})|^2 = \int d^3x \, |\psi(\vec{x})|^2 = 1 \tag{5}$$

normiert. Die Formel (1) kann man folgendermaßen interpretieren:

Die Amplitude $\psi(\vec{x})$ für den Prozeß, im Zähler (mit Volumen d^3x) bei $\vec{x}$ nachgewiesen zu werden, ist die "Summe" der Amplituden dafür, daß das Teilchen den Impuls $\vec{p}$ hat und dann bei $\vec{x}$ nachgewiesen wird. Die Wahrscheinlichkeit $dW(\vec{p})$, den Impuls $\vec{p}$ (mit Toleranz d^3p) zu besitzen, ist, mit (5), durch

$$dW(\vec{p}) = |\tilde{\psi}(\vec{p})|^2 \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \tag{6}$$

gegeben. Daher berechnet man für den Erwartungswert der Observablen $\vec{P}$ = "Impuls":

$$\langle\vec{P}\rangle = \int dW(\vec{p})\vec{p} = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} |\tilde{\psi}(\vec{p})|^2 \vec{p} \quad . \tag{7}$$

Man kann (7) folgendermaßen umschreiben:

$$\langle\vec{P}\rangle = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \vec{p} \int d^3x\, e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{x}} \psi^*(\vec{x}) \int d^3x'\, e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{x}'} \psi(\vec{x}') =$$

$$= \int d^3x\, \psi^*(\vec{x}) \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} \int d^3x'\, \psi(\vec{x}') \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}(\vec{x}-\vec{x}')} \quad ,$$

sodaß man, mit (3),

$$\langle\vec{P}\rangle_t = \int d^3x\, \psi_t^*(\vec{x}) \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} \psi_t(\vec{x}) \tag{8}$$

erhält. (Die Zeitabhängigkeit wurde hier wieder explizit angegeben).

Eine Vorschrift, die eine Funktion in eine andere Funktion überführt, nennt man einen Operator. In der Quantentheorie hat man es nur mit linearen Operatoren zu tun: Wenn der Operator A^{op} die Funktion ϕ_1 in $\chi_1 = A^{op}\phi_1$ und die Funktion ϕ_2 in $\chi_2 = A^{op}\phi_2$ überführt, dann führt

A^{op} die Funktion $\phi = a_1\phi_1 + a_2\phi_2$ in $a_1\chi_1 + a_2\chi_2$ über. (a_1 und a_2 sind dabei beliebige komplexe Zahlen). $\frac{\hbar}{i}\nabla_k$ sind drei lineare Operatoren. Die Multiplikation einer Funktion mit einem ihrer Argumente ist ebenfalls ein linearer Operator: χ, durch $\chi(\vec{x}) = x_k\,\phi(\vec{x})$ gegeben, hängt linear von ϕ ab.

Ordnet man den Observablen $\vec{X}$ die Operatoren $\vec{X}^{op}$ = = "Multiplikation mit $\vec{x}$" zu, so kann man (5.4) auch in der Form

$$\langle\vec{X}\rangle_t = \int d^3x\ \psi_t^*(\vec{x})\ \vec{X}^{op}\ \psi_t(\vec{x}) \tag{9}$$

schreiben. Auf die gleiche Gestalt läßt sich (8) bringen:

$$\langle\vec{P}\rangle_t = \int d^3x\ \psi_t^*(\vec{x})\ \vec{P}^{op}\ \psi_t(\vec{x}) \quad , \tag{10}$$

indem man den Observablen $\vec{P}$ die Operatoren

$$\vec{P}^{op} = \text{"partiell ableiten und mit } \frac{\hbar}{i} \text{ multiplizieren"} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} \tag{11}$$

zuordnet.

Sehr scharfsinnige Überlegungen haben ergeben, daß man jeder Observablen A einen linearen Operator A^{op} zuordnen kann, sodaß

$$\langle A\rangle_t = \int d^3x\ \psi_t^*(\vec{x})\ A^{op}\ \psi_t(\vec{x}) \tag{12}$$

für beliebige Wellenfunktionen gilt.

Aufgaben

1) Man zeige (5).

2) Welchen Operator T^{op} muß man der Observablen

$$T = \frac{1}{2m} (P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) \tag{13}$$

zuordnen?

3) Man berechne den Erwartungswert <T> mit der Wellenfunktion des H-Atoms im Grundzustand (s. Aufgabe 1, §5).

§7. Energie

In der Relativitätstheorie wird gezeigt, daß ∂_μ (mit $\partial_o = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}$ und $\partial_k = -\nabla_k$) ein Tensor mit einem kovarianten Index ist, ebenso wie der Vierimpuls P_μ (mit cP_o = Gesamtenergie und P_k als Impuls). Man muß daher der Observablen "Gesamtenergie" = cP_o den Operator $cP_o^{op} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}$ zuordnen. Nun gilt

$$\psi_t = \psi_o + t\,\dot{\psi}_o + \frac{t^2}{2!}\,\ddot{\psi}_o + \ldots = e^{-\frac{i}{\hbar}\,t\,c\,P_o^{op}}\,\psi_o \qquad (1)$$

In der nichtrelativistischen Theorie versteht man unter Energie die Differenz zwischen Gesamtenergie und Ruheenergie. Die Observable "Energie" wird mit H bezeichnet, ihr wird der Operator H^{op} zugeordnet. Man kann daher (1) auch in der Form

$$\psi_t = e^{-\frac{i}{\hbar}\,t\,mc^2}\; e^{-\frac{i}{\hbar}\,t\,H^{op}}\,\psi_o \qquad (2)$$

schreiben. Da der Erwartungswert irgendeiner Observablen A durch

$$\langle A\rangle_t = \int d^3x\; \psi_t^{*}(\vec{x})\; A^{op}\; \psi_t(\vec{x}) \qquad (3)$$

gegeben ist, kann der Faktor $\exp(-\frac{i}{\hbar}\,t\,mc^2)$ in (2) fortgelassen werden, ohne daß sich irgendein Erwartungswert ändert. Das bedeutet, daß man statt (2) auch

$$\psi_t = e^{-\frac{i}{\hbar} t H^{op}} \psi_o \qquad (4)$$

benutzen kann.

Die Zeitentwicklung der Wellenfunktion ist damit durch die Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi_t = H^{op}\psi_t \qquad (5)$$

festgelegt. Der Hamiltonoperator H^{op} ist der Observablen H = "Energie" zugeordnet.

Die Schrödinger-Gleichung (5) ist aber erst dann nützlich, wenn H^{op} explizit bekannt ist. Mit anderen Worten, man muß wissen, wie die Observable H mit anderen Observablen verknüpft ist. In den meisten Fällen kennt man diesen Zusammenhang aus der klassischen Mechanik. Beispielsweise gilt für ein Elektron, das sich im Coulomb-Feld eines Protons bewegt:

$$H = \frac{1}{2m}(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) - \frac{e^2}{\sqrt{X_1^2 + X_2^2 + X_3^2}}\ , \qquad (6)$$

sodaß man die Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi_t(\vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_t(\vec{x}) - \frac{e^2}{\sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}}\psi_t(\vec{x}) \qquad (7)$$

zu lösen hat (vgl. Aufgabe 2, §6).

Daß der Zusammenhang zwischen Energie und anderen Observablen (z.B. (6)) aus der klassischen Mechanik bezogen werden kann - man nennt diese Tatsache das Korrespondenzprinzip -, ist natürlich kein Zufall:

Einfachheitshalber rechnen wir nur mit einer Raumdimension. Mit dem reellen Potential V schreibt sich die Schrödinger-Gleichung als

$$-\frac{\hbar}{i}\dot{\psi} = -\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' + V\psi \quad \text{bzw.} \quad \dot{\psi} = -\frac{1}{2m}\frac{\hbar}{i}\psi'' - \frac{i}{\hbar}V\psi \,, \qquad (8)$$

sodaß man (durch wiederholtes partielles Integrieren und wegen des Verschwindens von ψ bei $x \to \pm\infty$) berechnet:

$$m\frac{d}{dt}\langle X\rangle = m\int dx\, \dot{\psi}^* x\psi + m\int dx\, \psi^* x\dot{\psi} =$$

$$= \frac{\hbar}{i}\frac{1}{2}\int dx(\psi''^* x\psi - \psi^* x\psi'') =$$

$$= \frac{\hbar}{i}\frac{1}{2}\int dx(-\psi'^* \psi - \psi'^* x\psi' + \psi'^* x\psi' + \psi^*\psi') =$$

$$= \frac{\hbar}{i}\int dx\, \psi^*\psi' = \langle P\rangle \qquad (9)$$

$$\frac{d}{dt}\langle P\rangle = \frac{\hbar}{i}\int dx\, \dot{\psi}^*\psi' + \frac{\hbar}{i}\int dx\, \psi^*\dot{\psi}' =$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m}\int dx(-\psi''^*\psi' + \psi^*\psi'') + \int dx(V\psi)^*\psi' - \int dx\, \psi^*(V\psi)' =$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m}\int dx(\psi'^*\psi'' - \psi'^*\psi'') + \int dx(\psi^* V\psi' - \psi^* V'\psi - \psi^* V\psi') =$$

$$= -\int dx\, \psi^* V'\psi = \langle -V'\rangle \quad . \qquad (10)$$

Im dreidimensionalen Fall und voll ausgeschrieben heißen (9) und (10):

$$m\frac{d}{dt}\langle X_j\rangle_t = \langle P_j\rangle_t \qquad (11)$$

$$\frac{d}{dt}\langle P_j\rangle_t = \langle K_j(X_1, X_2, X_3)\rangle_t \quad , \qquad (12)$$

mit $\vec{K} = -\vec{\nabla}V$ als Observable "Kraft".
Man identifiziert nun $\langle\vec{X}\rangle_t$ mit $\vec{x}(t)$, dem in der klassischen Mechanik benutzten "Ort des Teilchens zur Zeit t", und $\langle\vec{P}\rangle_t$ mit $\vec{p}(t)$, dem in der klassischen Mechanik benutzten "Impuls des Teilchens zur Zeit t". Wenn die Wellenfunktion so be-

schaffen ist, daß

$$\langle K_j(\vec{X})\rangle_t \approx K_j(\langle\vec{X}\rangle_t) \tag{13}$$

eine brauchbare Näherung ist, findet man die Newtonsche Bewegungsgleichung

$$m\,\ddot{x}_j \approx K_j(\vec{x}) \tag{14}$$

der klassischen Mechanik.

Man sieht, daß in der klassischen Mechanik dieselben Verknüpfungen zwischen Energie und anderen Observablen wie in der Quantenmechanik untersucht werden. Die klassische Mechanik folgt aus der Quantenmechanik unter der Voraussetzung, daß die Näherung (13) hinreichend gut ist.

Aufgabe

Man zeige, daß die Wellenfunktion für den Grundzustand des Wasserstoffatoms (siehe Aufgabe 1, §5) der Schrödinger-Gleichung (7) genügt. Welcher Wert ist für die Energie zu erwarten?

§8. Zustand

Den Zustand eines Systems zu einer gewissen Zeit t kennt man vollständig, wenn man die Erwartungswerte $\langle A \rangle_t$ aller Observablen kennt. (Natürlich muß man nicht alle Erwartungswerte messen, denn mit $\langle A \rangle_t$ und $\langle B \rangle_t$ ist auch der Erwartungswert $\langle A \rangle_t + \langle B \rangle_t = \langle A + B \rangle_t$ der Observablen A + B bekannt). Diese Erwartungswerte

$$\langle A \rangle_t = \int d^3x \; \psi_t^*(\vec{x}) \; A^{op} \; \psi_t(\vec{x}) \qquad (1)$$

wiederum kann man berechnen, wenn die Wellenfunktion ψ_t bekannt ist. Wir identifizieren daher die Zustände des Systems mit den Wellenfunktionen. Diese Entsprechung ist nicht ganz eindeutig: ψ_t und $e^{i\alpha}\psi_t$ (α reell) beschreiben denselben Zustand, da beide Wellenfunktionen dieselben Erwartungswerte liefern.

Die Quantentheorie hat zwei Typen von Problemen zu untersuchen:

1) Zu einer Anfangszeit ist ein Zustand ψ_i gegeben. In welchem Zustand ψ_f befindet sich das System zu einer späteren Zeit?

Die Streuung von Teilchen aneinander ist ein Problem von diesem Typ, ebenso der Zerfall angeregter Zustände eines Systems.

2) Wie sind die Zustände eines Systems zu einer gewissen festgehaltenen Zeit (etwa t = 0) zu klassifizieren?

Wir gehen hier ausführlicher auf 2) ein, da man mit 1) schon in der klassischen Mechanik vertraut gemacht wird.

Alle im folgenden angeschriebenen Wellenfunktionen beziehen sich auf die Zeit t = 0, wenn die Zeit nicht explizit angegeben wird. Die Termini "Zustand" und "Wellenfunktion" werden austauschbar benutzt. Wenn Mißverständnisse möglich sind, wird auch $\langle A \rangle_\psi$ geschrieben, um klarzu-

stellen, daß der Erwartungswert der Observablen A im Zustand ψ gemeint ist.

Die Operatoren, die den Observablen zugeordnet werden, sind stets hermitisch. Das bedeutet, daß

$$\int d^3x\, \psi_2^*(\vec{x})\,(A^{op}\,\psi_1)(\vec{x}) = \int d^3x\,(A^{op}\,\psi_2)^*(\vec{x})\,\psi_1(\vec{x}) \qquad (2)$$

für beliebige Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 gilt.

Ein Zustand χ heißt Eigenzustand der Observablen A, wenn A^{op} die Wellenfunktion χ lediglich mit einer Zahl a, dem zu χ gehörenden Eigenwert, multipliziert:

$$A^{op}\,\chi = a\,\chi \quad . \qquad (3)$$

Weil A^{op} hermitisch ist, gilt

$$a = \int d^3x\, \chi^*(\vec{x})\,(A^{op}\,\chi)(\vec{x}) = \int d^3x\,(A^{op}\,\chi)^*(\vec{x})\,\chi(\vec{x}) = a^* \quad . \qquad (4)$$

Die Eigenwerte einer Observablen sind reell.
Wenn sich das System im Eigenzustand χ befindet, mißt man die Erwartungswerte

$$\langle A\rangle_\chi = a \qquad \text{und} \qquad \langle A^2\rangle_\chi = a^2 \quad . \qquad (5)$$

Der Ausdruck

$$\delta_A = \sqrt{\langle A^2\rangle_\psi - \langle A\rangle_\psi^2} \qquad (6)$$

wird als Schwankung der Observablen A im Zustand ψ bezeichnet. Falls der Zustand ein Eigenzustand ist, verschwindet die Schwankung. Im Eigenzustand χ ergibt die wiederholte Messung von A stets den gleichen Wert, nämlich den Eigenwert a (vgl. hierzu die Aufgabe 2, §5). Die Eigenwerte sind

demnach diejenigen Werte der Observablen A, die reproduzierbar gemessen werden können.

Es seien χ_α die Eigenzustände der Observablen A und a_α die zugehörigen Eigenwerte. Um (behebbare) Komplikationen zu vermeiden, wird angenommen, daß alle a_α verschieden sind. Wegen

$$a_\alpha \int d^3x\, \chi_\beta^{*} \chi_\alpha = \int d^3x\, \chi_\beta^{*} A^{op} \chi_\alpha = \int d^3x (A^{op} \chi_\beta)^{*} \chi_\alpha = \tag{7}$$
$$= a_\beta^{*} \int d^3x\, \chi_\beta^{*} \chi_\alpha = a_\beta \int d^3x\, \chi_\beta^{*} \chi_\alpha$$

folgert man

$$\int d^3x\, \chi_\beta^{*}(\vec{x})\, \chi_\alpha(\vec{x}) = \delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \text{wenn } \alpha = \beta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} . \tag{8}$$

Zwei Eigenzustände mit verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal (im Sinne von (8)).

Für die Operatoren, die den Observablen zugeordnet werden, gilt außerdem, daß das System der Eigenzustände vollständig ist. Das bedeutet, daß jede Wellenfunktion ψ nach Eigenzuständen der Observablen A zerlegt werden kann:

$$\psi(\vec{x}) = \sum_\alpha c_\alpha \chi_\alpha(\vec{x}) \quad . \tag{9}$$

Die Koeffizienten c_α berechnet man als

$$c_\alpha = \int d^3x \chi_\alpha^{*}(\vec{x})\, \psi(\vec{x}) \quad . \tag{10}$$

Wenn das System sich im Zustand ψ befindet und A gemessen wird, findet man:

$$\langle A \rangle_\psi = \sum_\alpha |c_\alpha|^2 a_\alpha \quad . \tag{11}$$

Wegen

$$\sum_{\alpha} |c_\alpha|^2 = 1 \quad . \tag{12}$$

interpretiert man (9) und (10) folgendermaßen: c_α ist die Amplitude dafür, daß die Observable A den Wert a_α hat, wenn sich das System im Zustand ψ befindet. Bei einem Experiment zur Messung der Observablen A kommen die möglichen Meßwerte a_α mit Gewichten $|c_\alpha|^2$ vor.

Besonders interessant sind die Eigenzustände ϕ_α der Observablen H = "Energie":

$$H^{op}\, \phi_\alpha = E_\alpha\, \phi_\alpha \quad . \tag{13}$$

Diese Zustände entwickeln sich mit der Zeit wie

$$\phi_{\alpha,t} = e^{-\frac{i}{\hbar} tH^{op}}\, \phi_\alpha = e^{-\frac{i}{\hbar} tE_\alpha}\, \phi_\alpha \quad . \tag{14}$$

$\phi_{\alpha,t}$ beschreibt daher denselben Zustand wie ϕ_α, was nichts anderes heißt, als daß der Erwartungswert einer beliebigen Observablen zeitunabhängig ist, wenn sich das System in einem Energieeigenzustand befindet. Energieeigenzustände, d.h. Zustände mit verschwindender Energieschwankung, sind stationär. Indem man alle Energieeigenzustände ϕ_α und alle Energieeigenwerte E_α bestimmt, hat man auch das Problem der Zeitentwicklung gelöst:

Man zerlegt ψ_o nach Energieeigenzuständen,

$$\psi_o(\vec{x}) = \sum_{\alpha} c_\alpha\, \phi_\alpha(\vec{x}) \tag{15}$$

und findet sofort

$$\psi_t(\vec{x}) = \sum_{\alpha} c_\alpha\, e^{-\frac{i}{\hbar} tE_\alpha}\, \phi_\alpha(\vec{x}) \quad . \tag{16}$$

Leider kann man nur in ganz einfachen Fällen alle Energieeigenzustände angeben.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Orts- und Impulsoperatoren in gewissem Sinn pathologisch sind. Es gibt zwar Lösungen der Gleichung

$$\vec{p}^{\,op}\,\chi = \vec{p}\,\chi \quad , \tag{17}$$

nämlich die ebenen Wellen

$$\chi(\vec{x}) \sim e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\,\vec{x}} \quad . \tag{18}$$

Diese Lösungen, weil nicht normierbar, sind aber keine Wellenfunktionen. Trotzdem gibt es die zu (9) analoge Entwicklung, nämlich (6.1). Überhaupt muß gelegentlich die Summe durch ein Integral und das Kronecker-δ durch die Deltadistribution ersetzt werden.

Aufgaben

1) Man zeige, daß x_k^{op} und p_k^{op} hermitische Operatoren sind.

2) Man überprüfe (10) und (12).

II. EINDIMENSIONALE SYSTEME

Mit dem im Kapitel I entwickelten theoretischen Apparat werden Beispiele behandelt, die nur einen geringen rechnerischen Aufwand erfordern.

Die Heisenbergsche Unschärferelation wird im Zusammenhang mit der kräftefreien Bewegung eines Teilchens erläutert[9]. Der eindimensionale harmonische Oszillator[10] läßt sich rein algebraisch untersuchen. In [11] wird der Begriff des gemischten Zustandes, insbesondere des Gibbs-Zustandes eingeführt. Ein System mit vielen Freiheitsgraden läßt sich oft auf nahezu ungekoppelte Systeme mit wenig Freiheitsgraden zurückführen: das wird am Beispiel der Gitterschwingungen[12] erörtert. Elektronen im idealen Festkörper bewegen sich frei[13] und werden an Gitterfehlern gestreut[14] oder sogar gebunden[15]. Eine wichtige Formel für die zeitliche Änderung der Erwartungswerte von Observablen wird in [13] abgeleitet. Daß ein Teilchen, entgegen der klassischen Vorstellung, einen Potentialberg durchtunneln kann[16], ist die Ursache für die Instabilität vieler Kerne gegen α-Zerfall.

Die Beispiele sind so ausgewählt, daß die typischen Phänomene der Quantenphysik vorkommen:

§9 : Zur Lokalisierung von Teilchen ist Energie erforderlich
§10: die Energien stationärer Zustände sind diskret
§11: Quanteneigenschaften spiegeln sich in Eigenschaften makroskopischer Systeme wider
§12: kollektive Anregungen lassen sich als Quasiteilchen behandeln
§13: Wechselwirkung verursacht die Aufspaltung sonst entarteter Energieniveaus
§14: Streuung von Teilchen
§15: Bindung von Teilchen
§16: Zerfall angeregter Zustände.

§9. Kräftefreie Teilchenbewegung

Das allereinfachste Problem, die kräftefreie Bewegung eines Teilchens mit Masse m, ist bereits nichttrivial.

Wenn die Wellenfunktion $\psi_0(\vec{x})$ zur Zeit t = 0 vorgegeben ist, berechnet man die Wellenfunktion $\psi_t(\vec{x})$ zur Zeit t als Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi_t(\vec{x})}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\,\psi_t(\vec{x}) \quad . \tag{1}$$

Man kann nun sofort die allgemeine Lösung angeben:

$$\psi_t(\vec{x}) = \int\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\, e^{-\frac{i}{\hbar}(\frac{\vec{p}^2}{2m}t - \vec{p}\vec{x})}\,\tilde{\psi}(\vec{p}) \tag{2}$$

mit

$$\tilde{\psi}(\vec{p}) = \int d^3x\, e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\,\vec{x}}\,\psi_0(\vec{x}) \quad . \tag{3}$$

Wir analysieren (2) im Fall, daß ψ_0 in

$$\psi_0(\vec{x}) = u_0^{(1)}(x_1)\; u_0^{(2)}(x_2)\; u_0^{(3)}(x_3) \tag{4}$$

faktorisiert. $\tilde{\psi}(\vec{p})$ faktorisiert dann ebenfalls, und daher auch $\psi_t(\vec{x})$. Wir schreiben $u_t(x)$ für einen der drei Faktoren:

$$u_t(x) = \int\frac{dp}{2\pi\hbar}\, e^{-\frac{i}{\hbar}(\frac{p^2}{2m}t - px)}\,\tilde{u}_0(p) \tag{5}$$

mit

$$\tilde{u}_0(p) = \int dx\, e^{-\frac{i}{\hbar}px}\,u_0(x) \quad . \tag{6}$$

Die Funktion $u_t(x)$ hängt neben der Zeit nur von einer Ortskoordinate ab und erfüllt die Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial u_t(x)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}u_t''(x) \quad . \tag{7}$$

Das Problem der kräftefreien Teilchenbewegung im dreidimensionalen Raum ist damit auf das Problem der kräftefreien Bewegung auf einer Geraden zurückgeführt.

Das folgende Beispiel ist typisch: der Impuls ist um q Gauß-verteilt,

$$\tilde{u}_o(p) = (8\pi)^{1/4}\, a^{1/2}\, e^{-a^2(p-q)^2/\hbar^2} \quad , \tag{8}$$

sodaß

$$|\tilde{u}_o(p)|^2 \sim e^{-2a^2(p-q)^2/\hbar^2} \quad \text{und} \quad \int\frac{dp}{2\pi\hbar}|\tilde{u}_o(p)|^2 = 1 \tag{9}$$

gilt. Man kann nun (8) in (5) einsetzen und mit der Wellenfunktion u_t Erwartungswerte berechnen. Wegen

$$u_t(x) = \int\frac{dp}{2\pi\hbar}\, e^{\frac{i}{\hbar}px}\, \tilde{u}_t(p) \tag{10}$$

$$\tilde{u}_t(p) = e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{p^2}{2m}t}\, \tilde{u}_o(p) = \int dx\, e^{-\frac{i}{\hbar}px}\, u_t(x) \tag{11}$$

kann man aber die Erwartungswerte der Observablen x^n und p^n auch direkt aus $\tilde{u}_t(p)$ gewinnen. Beispielsweise gilt

$$\langle x\rangle_t = \int dx\, \bar{u}_t(x)\, x\, u_t(x) = \int dx \int\frac{dp}{2\pi\hbar}\,\bar{\tilde{u}}_t(p)\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p}\right)e^{-\frac{i}{\hbar}px} \cdot$$

$$\cdot \int\frac{dp'}{2\pi\hbar}\,\tilde{u}_t(p')e^{\frac{i}{\hbar}p'x} = \int\frac{dp}{2\pi\hbar}\,\bar{\tilde{u}}_t(p)\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p}\right)\tilde{u}_t(p) \quad , \tag{12}$$

wegen

$$\int dx\, e^{\frac{i}{\hbar}(p'-p)x} = 2\pi\hbar\,\delta(p'-p) \quad .$$

Ebenso ist

$$\langle x^n\rangle_t = \int\frac{dp}{2\pi\hbar}\,\tilde{u}_t^*(p)\,(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p})^n\,\tilde{u}_t(p) \qquad (13)$$

$$\langle p^n\rangle_t = \int\frac{dp}{2\pi\hbar}\,\tilde{u}_t^*(p)\;p^n\,\tilde{u}_t(p) \qquad (14)$$

herzuleiten: in $\tilde{u}_t$ ist die gleiche Information über den Zustand wie in u_t enthalten. Für den durch (8), (11) beschriebenen Zustand berechnet man damit

$$\langle P\rangle_t = q \quad , \quad \langle P^2\rangle_t = q^2 + (\frac{\hbar}{2a})^2 \quad , \quad \text{usw.} \qquad (15)$$

$$\langle X\rangle_t = \frac{qt}{m} \quad , \quad \langle X^2\rangle_t = (\frac{qt}{m})^2 + a^2 + (\frac{\hbar t}{2ma})^2 \quad , \quad \text{usw.} \qquad (16)$$

Das ist ein sehr interessantes Ergebnis: Das Teilchen bewegt sich gleichförmig mit Geschwindigkeit $v = \frac{q}{m}$, $\langle X\rangle_t = vt$, und hat den konstanten Impuls $\langle P\rangle_t = mv$. Das muß so sein, da die Näherung (7.13), die die Herleitung der klassischen Bewegungsgleichung ermöglicht, sogar exakt ist. Allerdings schwanken Impuls und Ort:

$$\delta_p = \frac{1}{2}\frac{\hbar}{a} \quad \text{und} \quad \delta_x = a\sqrt{1+t^2/\tau^2} \quad , \text{ mit } \tau = 2ma^2/\hbar \quad . \qquad (17)$$

Das Produkt $\delta_x\delta_p$ aus Orts- und Impulsschwankung ist stets größer (höchstens gleich) $\frac{1}{2}\hbar$: das ist die bekannte Heisenbergsche Unschärferelation. Bei der kräftefreien Teilchenbewegung ist die Impulsschwankung konstant, die Ortsschwankung dagegen nimmt von einem Minimalwert (alsbald linear) mit der Zeit zu. (17) beschreibt die zeitliche Entwicklung der Ortsschwankung. Das bedeutet jedoch

kein Zerfließen des Teilchens selbst. $\psi(\vec{x})$ ist die Amplitude für die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen bei $\vec{x}$ anzutreffen, nicht irgendeine "Materiewelle". Selbst wenn das Teilchen ruht ($q = 0$), liegt kein stationärer Zustand vor, da z.B. $\langle X^2 \rangle_t$ von der Zeit abhängt.

Ruht beispielsweise ein Elektron bei $\vec{x} = 0$ und ist zur Zeit $t = 0$ mit einer Schwankung von $a = 100$ Å lokalisiert, dann hat es trotzdem eine Energie $\langle H \rangle = \frac{1}{2m}\langle P^2 \rangle = 1.0 \times 10^{-4}$ eV. Die Ortsschwankung nimmt wie t/τ zu, wobei $\tau = 1.7 \times 10^{-12}$ s beträgt. Nach $t = 10^{-6}$ s etwa ist der Ort des Elektrons nur noch mit der Schwankung $\delta_X = 0.6$ cm bekannt.

Die Verallgemeinerung auf die dreidimensionale kräftefreie Bewegung, $\langle \vec{X} \rangle_t = \frac{t}{m} \langle \vec{P} \rangle$, bereitet keine Schwierigkeiten.

Aufgaben

1) Man berechne die Schwankung der Energie $\delta_H = \sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}$ im Zustand (8).

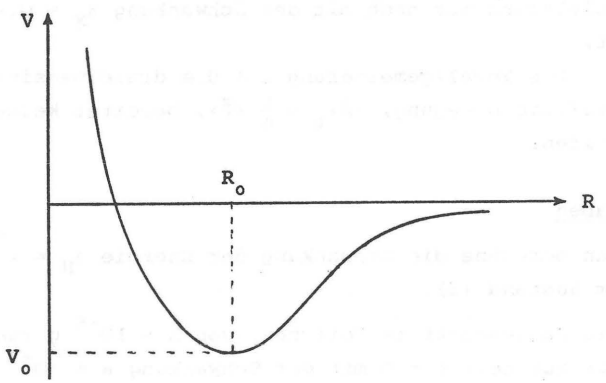
2) Ein Massenpunkt (= Teilchen) von $m = 10^{-6}$ g ruht und ist zur Zeit $t = 0$ mit der Schwankung $a = 10^{-2}$ cm lokalisiert. Wie lange dauert es, bis sich die Ortsschwankung verdoppelt hat?

§10. Harmonischer Oszillator

Man betrachtet ein zweiatomiges Molekül (etwa HCl). Wir konzentrieren uns hier auf die Kerne, die durch die gemeinsame Elektronenhülle in einem gewissen Abstand R gehalten werden. Die klassische Mechanik liefert für R die Bewegungsgleichung

$$m\,\ddot{R} = -V'(R) \quad , \tag{1}$$

mit m als reduzierter Masse. Das Potential V hat die Form,



sodaß es für kleine Auslenkungen X um die Ruhelage als

$$V(R_o + X) \approx -V_o + \frac{1}{2} V_o'' X^2 \tag{2}$$

geschrieben werden kann. (Für HCl ist $R_o = 1.275$ Å). Indem man $P = m\dot{X}$ als (verallgemeinerten) Impuls und

$$H = \frac{1}{2m} P^2 + \frac{1}{2} V_o'' X^2 \tag{3}$$

als Anregungs- oder innere Energie einführt, hat man das Problem der inneren Schwingungen eines zweiatomigen Moleküls auf das des eindimensionalen harmonischen Oszillators zurückgeführt.

Natürlich muß das Problem quantentheoretisch behandelt werden. X wird als Observable "Abweichung des Kernabstandes von R_o" interpretiert. Die Wellenfunktion wird mit u bezeichnet, und $|u(x)|^2 dx$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß der Kernabstand zwischen R_o+x und R_o+x+dx liegt. Die Observable P ist der Impuls eines der Kerne, wenn das Molekül als ganzes ruht. Mit $\omega^2 = V_o''/m$ kann man die innere Energie auch in der Form

$$H = \frac{1}{2m} P^2 + \frac{m\omega^2}{2} X^2 \qquad (4)$$

schreiben.

Für Observable und für die ihnen zugeordneten Operatoren wird ab jetzt das gleiche Symbol verwendet.

Wegen

$$PX\ u(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} x\ u(x) = \frac{\hbar}{i} u(x) + x \frac{\hbar}{i} u'(x)$$

$$= \frac{\hbar}{i} I\ u(x) + XP\ u(x) \qquad (5)$$

gilt

$$[X,P] = XP - PX = i\hbar I \quad , \qquad (6)$$

mit dem durch $Iu(x) = u(x)$ definierten Eins-Operator. Der Eins-Operator ist der Observablen "Messung durchgeführt" zugeordnet, denn

$$\langle I \rangle = \int dx\ u^*(x)\ I\ u(x) = \int dx\ |u(x)|^2 \qquad (7)$$

hat für jeden Zustand den gleichen Wert, nämlich 1. Die linke Seite von (6) heißt Kommutator der entsprechenden Operatoren und (6) nennt man die kanonische Vertauschungsregel. Wir definieren zwei Operatoren

$$A^+ = \sqrt{\frac{\omega m}{2\hbar}}\, X - i \sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}}\, P \quad \text{und} \quad A^- = \sqrt{\frac{\omega m}{2\hbar}}\, X + i \sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}}\, P \; . \tag{8}$$

Für die weitere Rechnung sind diese komplexen Linearkombinationen sehr nützlich, sie entsprechen aber nicht irgendwelchen Observablen: A^+ und A^- sind nicht hermitisch. Eine einfache Rechnung ergibt:

$$[A^-, A^+] = I \tag{9}$$

$$H = \hbar\omega (A^+ A^- + \tfrac{1}{2} I) \tag{10}$$

$$[H, A^+] = \hbar\omega A^+ \quad , \qquad [H, A^-] = - \hbar\omega A^- \quad . \tag{11}$$

Wegen

$$\langle H \rangle = \hbar\omega (\tfrac{1}{2} + \int dx\, u^*(x)\, A^+ A^-\, u(x)) =$$

$$= \hbar\omega (\tfrac{1}{2} + \int dx (A^- u)^*(x)\, A^-\, u(x)) \geq \tfrac{1}{2} \hbar\, \omega \tag{12}$$

gibt es einen kleinsten Energieeigenwert E_o. Sei ϕ_o der zugehörige Energieeigenzustand:

$$H\, \phi_o = E_o\, \phi_o \quad . \tag{13}$$

Ist ϕ irgendein Energieeigenzustand (mit Energieeigenwert E: $H\, \phi = E\, \phi$), dann gilt:

$$H\, A^+\, \phi = (A^+ H + \hbar\, \omega\, A^+) \phi = (E + \hbar\, \omega)\, A^+\, \phi \tag{14}$$

$$H\,A^{-}\,\phi = (A^{-}H - \hbar\omega\,A^{-})\phi = (E - \hbar\omega)\,A^{-}\,\phi \quad . \tag{15}$$

Man sieht, daß mit ϕ auch $A^{+}\phi$ und $A^{-}\phi$ Energieeigenzustände (wenn richtig normiert) sind, und zwar mit Energieeigenwerten $E+\hbar\omega$ und $E-\hbar\omega$. Allerdings könnte $A^{+}\phi$ oder $A^{-}\phi$ identisch verschwinden. Das tritt auch ein:

$$A^{-}\,\phi_o = 0 \tag{16}$$

muß gelten, weil es sonst den Eigenwert $E_o-\hbar\omega$ gäbe. Mit (16) und (10) findet man

$$\langle H\rangle_{\phi_o} = E_o = \tfrac{1}{2}\,\hbar\,\omega \quad . \tag{17}$$

Wegen (14) sind

$$\phi_n = \gamma_n (A^{+})^n\,\phi_o \qquad (n = 0,1,\ldots) \tag{18}$$

ebenfalls Energieeigenzustände, mit Energieeigenwerten

$$E_n = (n + \tfrac{1}{2})\hbar\,\omega \quad . \tag{19}$$

(Für das HCl-Molekül ist $\hbar\omega = 0.370$ eV).
Die Normierungskonstanten γ_n bestimmt man folgendermaßen:
ϕ_o ist bereits normiert, d.h. $\gamma_o = 1$.
Wegen $H = \hbar\omega(A^{+}A^{-} + \frac{1}{2}\,I) = \hbar\omega(A^{-}A^{+} - \frac{1}{2}\,I)$

und $A^{+}\phi_n = \dfrac{\gamma_n}{\gamma_{n+1}}\,\phi_{n+1}$ gilt

$$n + 1 = \frac{E_n}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} = \langle \frac{H}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}\,I\rangle_{\phi_n} = \int dx\;\phi_n^{*}(A^{-}A^{+}\phi_n) =$$

$$= \int dx (A^{+}\,\phi_n)^{*}(A^{+}\,\phi_n) = (\frac{\gamma_n}{\gamma_{n+1}})^2 \quad ,$$

sodaß $(\gamma_{n+1})^2 = \frac{\gamma_n^2}{n+1}$, $\gamma_n = (n!)^{-1/2}$ resultiert.

Wir fassen zusammen:
Der harmonische Oszillator hat die durch n = 0,1,2,... numerierten stationären Zustände

$$\phi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\sqrt{\frac{\omega m}{2\hbar}}\, X - i \sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}}\, P\right)^n \phi_o \quad , \tag{20}$$

zu denen die Energieeigenwerte

$$E_n = \langle H \rangle_{\phi_n} = (n + \tfrac{1}{2})\, \hbar\, \omega \tag{21}$$

gehören. Der Grundzustand (d.h. der Zustand zum niedrigsten Energieeigenwert) ist die normierte Lösung der Gleichung

$$\left(\sqrt{\frac{\omega m}{2\hbar}}\, X + i \sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}}\, P\right)\phi_o = 0 \quad . \tag{22}$$

Mit Hilfe der Formeln

$$A^+\phi_n = \sqrt{n+1}\ \phi_{n+1} \quad , \qquad A^-\phi_n = \sqrt{n}\ \phi_{n-1} \quad , \tag{23}$$

$$\int dx\ \phi_{n'}^{*}\, \phi_n = \delta_{n',n} \quad \text{(siehe 8.8)} \quad , \tag{24}$$

$$X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(A^+ + A^-) \quad , \qquad P = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\, i(A^+ - A^-) \tag{25}$$

kann man, ohne die Wellenfunktionen ϕ_n explizit zu berechnen, die Erwartungswerte $\langle . \rangle_n$ von Observablen im stationären Zustand ϕ_n angeben:

$$\langle X \rangle_n = 0 \ , \ \langle P \rangle_n = 0 \ , \ \langle X^2 \rangle_n = \frac{\hbar}{m\omega}(n + \tfrac{1}{2}) \ , \ \langle P^2 \rangle_n = m\hbar\omega(n + \tfrac{1}{2}) \tag{26}$$

In jedem stationären Zustand ist der Kernabstand gerade R_o, jedoch schwankt dieser Abstand, und zwar umso mehr, je mehr Anregungsenergie $E_n = \langle H \rangle_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ vorhanden ist. Die Abstandsschwankung verschwindet auch im Grundzustand nicht.

Aufgaben

1) Man zeige (9), (10) und (11).

2) Man berechne die Wellenfunktionen ϕ_o (Grundzustand) und ϕ_1 (erster angeregter Zustand) und überprüfe, daß sie orthogonal sind.

3) Man überprüfe die Heisenbergsche Unschärferelation $\delta_x \delta_p \geq \frac{1}{2}\hbar$ für die stationären Zustände des harmonischen Oszillators.

§11. Wärmekapazität des harmonischen Oszillators

Wir haben die Schwingungen der Kerne eines zweiatomigen Moleküls durch den Hamiltonoperator

$$H = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \qquad (1)$$

beschrieben. Die durch $n = 0,1,2,\ldots$ numerierbaren Energieeigenwerte sind

$$E_n = \langle H \rangle_n = \hbar\omega(n + \tfrac{1}{2}) \quad . \qquad (2)$$

Wie kann man nun ein Resultat vom Typ (2) überprüfen?

Eine Möglichkeit bietet die Spektroskopie: Ein Gas zweiatomiger Moleküle sollte elektromagnetische Strahlung mit Kreisfrequenzen

$$\omega_{10} = \frac{E_1 - E_0}{\hbar} \quad , \qquad \omega_{20} = \frac{E_2 - E_0}{\hbar} \quad , \ldots .$$

absorbieren. Dieser Effekt wird im Zusammenhang mit der quantentheoretischen Behandlung des elektromagnetischen Feldes erörtert.

Ein anderes Verfahren ist die Messung der Wärmekapazität. Führt man einem Gas (N Moleküle, Dichte ρ) bei konstant gehaltenem Volumen die Energie δE zu, dann steigt die Temperatur um δT, und mit

$$\delta E = N\, c\, \delta T \qquad (3)$$

mißt man die molekulare Wärmekapazität c. Bei zweiatomigen Molekülen setzt sich c aus den Anteilen

c_{kin} für die Zunahme der kinetischen Energie,
c_{rot} für die Zunahme der Rotationsenergie, und
c_{vib} für die Zunahme der Schwingungsenergie

zusammen. Bei kleiner Dichte und hoher Temperatur ist bekanntlich $c_{kin} = \frac{3}{2} k_B$ und $c_{rot} = 1\ k_B$, mit $k_B = 1.38 \times 10^{-16}$ erg/^oK als Boltzmannkonstante. Die molekulare Wärmekapazität $c_{vib}(T)$ für den Schwingungsfreiheitsgrad soll hier berechnet werden. Diese Funktion läßt sich nämlich allein aus den Energieeigenwerten des harmonischen Oszillators bestimmen, sodaß (2) überprüft werden kann.

Wenn sich ein System (z.B. ein HCl-Molekül) im Gleichgewicht mit einer Umgebung der Temperatur T (z.B. die übrigen Moleküle des Gases) befindet, ist es durch den Gibbs-Zustand $\langle . \rangle_T$ zu beschreiben. Dieser Zustand kann aber nicht durch eine Wellenfunktion charakterisiert werden.

Geht man auf die Definition

$$\langle A \rangle = \lim_{M \to \infty} \sum_{m=1}^{M} a(m) \qquad (4)$$

des Erwartungswertes der Observablen A als Mittelwert der Ergebnisse a(m) der m. Messung zurück, so gilt, für beliebige Observable A, B und beliebige reelle Zahlen α und β:

$$\langle \alpha A + \beta B \rangle = \alpha \langle A \rangle + \beta \langle B \rangle \qquad (5)$$

$$\langle A^2 \rangle \geq 0 \qquad (6)$$

$$\langle I \rangle = 1 \quad . \qquad (7)$$

Jede Abbildung $A \to \langle A \rangle$ mit (5), (6) und (7) nennt man einen Zustand. Durch die folgende Konstruktion gewinnt man einen Zustand: Man gibt ein beliebiges vollständiges Orthonormalsystem $\chi_1, \chi_2, \ldots$ von Wellenfunktionen (d.h. $\int d^3x \chi_\beta^* \chi_\alpha = \delta_{\beta\alpha}$, eine beliebige Wellenfunktion ψ kann als $\psi = \sum_\alpha c_\alpha \chi_\alpha$ geschrieben werden) und eine Folge $g_1, g_2, \ldots$ von Gewichten (d.h. $g_\alpha \geq 0$, $\sum_\alpha g_\alpha = 1$) vor. $\{\ldots(\chi_\alpha, g_\alpha)\ldots\}$ definiert dann durch

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_\alpha g_\alpha \int d^3x \, \chi_\alpha^* \, A^{op} \, \chi_\alpha \\ &= \sum_\alpha g_\alpha \, \langle A \rangle_{\chi_\alpha} \end{aligned} \tag{8}$$

einen Zustand. Man gewinnt auf diese Weise sogar alle Zustände. Wenn alle Gewichte bis auf eines verschwinden, spricht man von einem reinen, sonst von einem gemischten Zustand. Die bisher behandelten Zustände sind reine Zustände. Der

$$\text{Gibbs-Zustand} = \{\ldots(\phi_\alpha, Z^{-1} \, e^{-E_\alpha/k_B T})\ldots\} \tag{9}$$

ist ein gemischter Zustand. ϕ_α sind dabei die Energieeigenzustände, E_α die Energieeigenwerte, T ist die Temperatur, und

$$Z = \sum_\alpha e^{-E_\alpha/k_B T} \tag{10}$$

dient zur Normierung der Gewichte.

Mit anderen Worten: befindet sich ein System im Gleichgewicht mit einer Umgebung der Temperatur T, dann ist der Erwartungswert einer beliebigen Observablen durch den Ausdruck

$$\langle A \rangle_T = \frac{\sum_\alpha e^{-E_\alpha/k_B T} \, \langle A \rangle_{\phi_\alpha}}{\sum_\alpha e^{-E_\alpha/k_B T}} \tag{11}$$

gegeben. Herleitung und Auswertung der Formel (11) ist der Gegenstand der Gleichgewichtsthermodynamik.

Man kann nun mit (11) den Erwartungswert der Observablen H = "Schwingungsenergie" im Gibbs-Zustand berechnen:

$$\langle H \rangle_T = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/k_B T} E_n}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/k_B T}} =$$

$$= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega(n+\frac{1}{2})/k_B T} \hbar\omega(n+\frac{1}{2})}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega(n+\frac{1}{2})/k_B T}} =$$

$$= \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + z\frac{d}{dz}\log\sum_{n=0}^{\infty} z^n\right)\Bigg|_{z = e^{-\hbar\omega/k_B T}}$$

$$= \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}\right) \quad . \tag{12}$$

Es gibt also den Beitrag

$$c_{vib}(T) = \frac{d}{dT}\langle H \rangle_T = k_B\, f\left(\frac{T}{T_{vib}}\right)$$

zur molekularen Wärmekapazität, mit

$$k_B\, T_{vib} = \hbar\omega \quad \text{und} \quad f(x) = \frac{1}{x^2}\,\frac{e^{1/x}}{(e^{1/x} - 1)^2} \quad . \tag{13}$$

Durch Messen der molekularen Wärmekapazität

$$c = \left(\frac{5}{2} + f\left(\frac{T}{T_{vib}}\right)\right)k_B \tag{14}$$

eines Gases von zweiatomigen Molekülen kann

a) festgestellt werden, ob die Form der Funktion f paßt. Damit wird das Gesetz der äquidistanten Energieniveaus überprüft.

b) $\omega = k_B T_{vib}/\hbar$ bestimmt und mit der Kreisfrequenz $\omega_{10} = \omega$ der Absorptionslinie verglichen werden.

Aufgaben

1) Man überprüfe, daß (8) tatsächlich einen Zustand beschreibt, d.h. daß (5), (6) und (7) erfüllt sind.

2) Man leite die Beziehung

$$\delta_H = \sqrt{\langle H^2\rangle_T - \langle H\rangle_T^2} = k_B T \sqrt{C(T)/k_B} \qquad (15)$$

für die Schwankung der Energie im Gibbs-Zustand zur Temperatur T ab. Die Wärmekapazität eines Systems ist durch

$$C(T) = \frac{d}{dT} \langle H\rangle_T \qquad (16)$$

definiert. Indem man die Differentiation in (16) ausführt, läßt sich (15) für ein beliebiges System (d.h. beliebiges H) beweisen.

§12. Phononen

Die Schwingungen der Gitterbausteine eines Kristalls müssen quantentheoretisch behandelt werden. Weil die dreidimensionale Situation zu kompliziert ist, wird hier ein eindimensionales Modell untersucht.

Wir nehmen einfachheitshalber identische, durch r numerierte Gitterbausteine mit Masse m an. Die Kerne schwingen um ihre Ruhelage, (deren Abstand a die Gitterkonstante ist), und die Observable "Abweichung des r. Kernes von seiner Ruhelage" wird mit X_r bezeichnet. Der zugehörige Impuls ist P_r, und für die zugeordneten Operatoren gilt

$$[X_r, P_s] = i\hbar\, \delta_{rs}\, I \quad , \tag{1}$$

denn "Ableitung nach x_s" und "Multiplikation mit x_r" vertauschen für $r \neq s$. Man entwickelt die potentielle Energie um das Minimum und erhält

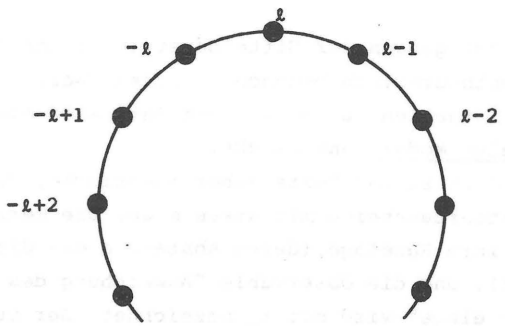
$$H = \sum_r \frac{P_r^2}{2m} + \sum_r \frac{\omega^2 m}{2} (X_{r+1} - X_r)^2 + \ldots \tag{2}$$

als Ausdruck für die Energie der Gitterschwingungen. Die regelmäßige Struktur des (eindimensionalen Modell-) Kristalls drückt sich dadurch aus, daß ω nicht vom Gitterplatz r abhängt.

Durch Einführen von Normalkoordinaten X_k und Normalimpulsen P_k kann man (2) in einen Ausdruck für ungekoppelte Normalschwingungen umschreiben.

Wir nehmen eine geschlossene Kette von $N = 2\ell + 1$ Gitterbausteinen an:

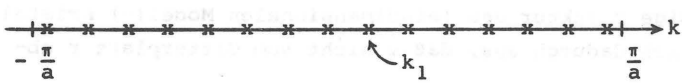
$$H = \sum_{r=-\ell}^{+\ell} \frac{P_r^2}{2m} + \frac{\omega^2 m}{2}\{(X_{-\ell+1} - X_{-\ell})^2 + (X_{-\ell+2} - X_{-\ell+1})^2 + \\ + \ldots + (X_\ell - X_{\ell-1})^2 + (X_{-\ell} - X_\ell)^2\} \tag{3}$$



Da später sowieso der Limes $N \to \infty$ betrachtet wird, spielt das Zusammenfügen der Enden keine Rolle, es erleichtert aber die Rechnung.

Man unterteilt das Intervall $-\frac{\pi}{a} \ldots +\frac{\pi}{a}$ in $N = 2\ell + 1$ k-Werte:

$$k_\alpha = \frac{\alpha}{2\ell+1}\frac{2\pi}{a} \qquad (\alpha = -\ell, -\ell+1, \ldots, \ell) \quad . \tag{4}$$



z.B. N = 15

Es gilt dann

$$N^{-1}\sum_k e^{ika(r-r')} = \delta_{rr'} \quad \text{und} \quad N^{-1}\sum_r e^{i(k-k')ar} = \delta_{kk'} \quad . \tag{5}$$

Die Normalkoordinaten sind

$$X_k = N^{-1/2} \sum_r e^{-ikar} X_r \quad , \tag{6}$$

die Normalimpulse

$$P_k = N^{-1/2} \sum_r e^{ikar} P_r \quad . \tag{7}$$

Zu beachten ist, daß die Operatoren X_k, P_k nicht direkt irgendwelchen Observablen zugeordnet sind, jedoch erfüllen sie die kanonischen Vertauschungsregeln

$$[X_k, X_{k'}] = 0 \ , \ [P_k, P_{k'}] = 0 \ , \ [X_k, P_{k'}] = i\hbar \, \delta_{kk'} \, I \ . \tag{8}$$

Mit der Umkehrtransformation

$$X_r = N^{-1/2} \sum_k e^{ikar} X_k \quad \text{und} \quad P_r = N^{-1/2} \sum_k e^{-ikar} P_k \tag{9}$$

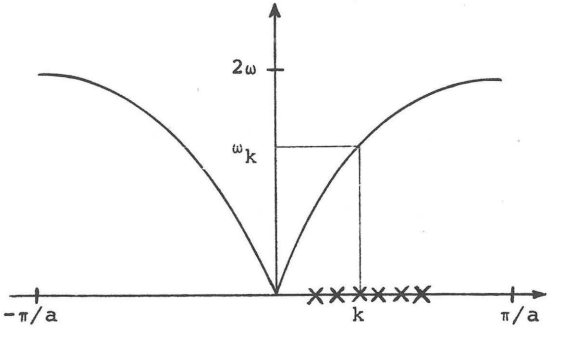
läßt sich H auf die Form

$$H = \sum_k \frac{1}{2m} P_k P_{-k} + \frac{\omega_k^2 m}{2} X_k X_{-k} \tag{10}$$

bringen. Die <u>Normalfrequenzen</u> ω_k müssen dafür als

$$\omega_k = 2\omega \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \tag{11}$$

gewählt werden



Man braucht nun nur noch die Operatoren

$$A_k^+ = (\omega_k m/2\hbar)^{1/2}\, X_k - i(1/2m\hbar\omega_k)^{1/2}\, P_{-k} \qquad (12)$$

$$A_k^- = (\omega_k m/2\hbar)^{1/2}\, X_{-k} + i(1/2m\hbar\omega_k)^{1/2}\, P_k \qquad (13)$$

einzuführen, um

$$H = \sum_k H_k \quad \text{mit} \quad H_k = \hbar\omega_k (A_k^+ A_k^- + \tfrac{1}{2} I) \qquad (14)$$

mit

$$[A_k^+, A_{k'}^+] = [A_k^-, A_{k'}^-] = 0 \;,\; [A_k^-, A_{k'}^+] = \delta_{kk'} I \qquad (15)$$

schreiben zu können.

Die Energie H der Gitterschwingungen ist die Summe der Energien H_k für ungekoppelte Normalschwingungen. Die Argumentationen des §10 können daher ungeändert übernommen werden.

Wir bezeichnen mit {n} einen Satz von N nichtnegativen ganzen Zahlen n_k, die den N verschiedenen Wellenzahlen k_α ($\alpha = 0, \pm 1, \ldots, \pm\ell$) zugeordnet werden. Es gibt genau einen durch

$$A_k^- \, \phi_{\{0\}} = 0 \qquad (\forall\, k_\alpha) \qquad (16)$$

definierten Grundzustand $\phi_{\{0\}}$, mit

$$E_{\{0\}} = \langle H \rangle_{\{0\}} = \sum_k \langle H_k \rangle_0 = \frac{1}{2} \sum_k \hbar\omega_k \quad . \qquad (17)$$

Die übrigen Energieeigenzustände sind

$$\phi_{\{n\}} = \prod_k \frac{1}{\sqrt{n_k!}} (A_k^+)^{n_k} \, \phi_{\{0\}} \qquad (18)$$

mit den Energieeigenwerten

$$E_{\{n\}} = \langle H \rangle_{\{n\}} = \sum_k \langle H_k \rangle_{n_k} = \sum_k \hbar\omega_k (n_k + \tfrac{1}{2}) \quad . \qquad (19)$$

Wegen

$$E_{\{n\}} = E_{\{0\}} + \sum_k n_k \hbar\omega_k \qquad (20)$$

kann man (19) so interpretieren:

Es gibt Quasiteilchen (Phononen), die den Quasiimpuls $p = \hbar k$ annehmen können und dann die Energie $\varepsilon = \hbar\omega_k$ besitzen. Man spricht von Quasiteilchen, weil Phononen nur im Kristall und nicht auch im leeren Raum vorkommen können. Das Phonon beschreibt einen Anregungszustand des gesamten Kristalls. Ein stationärer Zustand des Gitters ist durch Angabe der Anzahl n_k von Phononen mit Quasiimpuls $p = \hbar k$ gekennzeichnet. Die gesamte Energie ist die Summe der Energien $\hbar\omega_k$ der Phononen, daher gibt es (wenigstens in der Näherung, in der die Entwicklung (2) brauchbar ist) keine Wechselwirkung zwischen Phononen. Im Limes $N \to \infty$ (unendlicher Kristall) sind alle Quasiimpulse $-\pi \frac{\hbar}{a} < p < \pi \frac{\hbar}{a}$ möglich.

Bei der inelastischen Neutronenstreuung am Kristall werden Gitterschwingungen angeregt, d.h. Phononen erzeugt. Mit E als Energie und $\vec{p}$ als Impuls der ein- bzw. auslaufenden Neutronen gilt (im realistischen = dreidimensionalen Fall):

$$E_{ein} = E_{aus} + \hbar\omega_{\vec{k}} \qquad (21)$$

$$\vec{p}_{ein} = \vec{p}_{aus} + \hbar\vec{k} \quad , \qquad (22)$$

sodaß damit die Dispersionskurve $\omega_{\vec{k}}$, dessen eindimensionale Form (11) ist, gemessen werden kann. Auch (21), (22) legen die Interpretation von Phononen als Teilchen nahe. Jedoch

werden auch die Grenzen dieser Sprechweise deutlich: (22) braucht nur bis auf einen Vektor $\frac{2\pi}{a}\hbar\vec{r}$ (kubisches Gitter, $\vec{r}$ ist ein Vektor mit ganzen Zahlen) erfüllt zu sein!

Aufgaben

1) Man überprüfe (8) und (15) sowie den Schritt von (3) zu (10).

2) Die Schallgeschwindigkeit im Kristall ist

$$v_{Schall} = \left.\frac{d\omega_k}{d|\vec{k}|}\right|_{k\to 0} \quad . \tag{23}$$

Man schätze ω (in s^{-1}) bzw. $\hbar\omega$ (in eV) durch

$$v_{Schall} \approx 6 \text{ km } s^{-1} \quad \text{und} \quad a \approx 2\text{Å}$$

ab. Welcher Temperatur $\theta = \hbar\omega/k_B$ entspricht das?

§13. Quasifreie Elektronen

Man betrachtet eines der locker gebundenen Elektronen eines Atoms, ein sog. Valenzelektron. Entfernt man ein solches Valenzelektron vom Atom, dann benötigt man dazu eine gewisse Energie $|\varepsilon|$. Anders ausgedrückt: Hat man ein einfach ionisiertes Atom, dann wird ein zusätzliches Elektron mit Energie $\varepsilon < 0$ gebunden. Mit welcher Energie wird das Elektron im Kristall gebunden?

Wir betrachten wieder einen hypothetischen eindimensionalen unendlichen Kristall mit Gitterbausteinen bei $x_r = ra$ $(r = \ldots -1,0,1,\ldots)$. Der Zustand, daß das Elektron beim r. Gitterbaustein lokalisiert ist, wird mit u_r bezeichnet. Es sei H die Observable "Energie des Elektrons". Mit $H\,u_r = \varepsilon\,u_r$ wäre u_r ein stationärer Zustand. (Man beachte, daß H auch für den der Observablen zugeordneten Operator steht). Nun kann das Elektron aber seinen Zustand ändern, indem es zum nächsten Nachbarn überwechselt. Man beschreibt das durch

$$H\,u_r = \varepsilon\,u_r - \tfrac{\eta}{2}(u_{r+1} + u_{r-1}) \quad . \tag{1}$$

In diesem Ansatz ist berücksichtigt, daß es nach links ebenso wie nach rechts überwechseln kann und daß jeder Gitterbaustein gleichberechtigt ist. O.B.d.A.kann $\eta > 0$ gewählt bzw. durch $u_r \to (-1)^r u_r$ erreicht werden.

Wir führen die folgenden Operatoren ein:

Einheitsoperator: $I\,u_r = u_r$ (2)

Ortsoperator: $X\,u_r = ar\,u_r$ (3)

Rechtsverschiebung: $R\,u_r = u_{r+1}$ (4)

Linksverschiebung: $L\,u_r = u_{r-1}$ (5)

Damit schreibt sich die Energie als

$$H = \varepsilon\, I - \frac{\eta}{2}\,(R + L) \quad , \tag{6}$$

und es gelten folgende Vertauschungsregeln:

$$[R,L] = 0 \quad , \qquad [X,R] = aR \quad , \qquad [X,L] = -aL \quad . \tag{7}$$

Man kann sofort Eigenfunktionen von H angeben:

$$\phi_k = \sum_r e^{ikar}\, u_r \quad , \tag{8}$$

denn

$$R\,\phi_k = e^{-ika}\,\phi_k \tag{9}$$

$$L\,\phi_k = e^{ika}\,\phi_k \tag{10}$$

bedeutet

$$H\,\phi_k = E(k)\,\phi_k \quad \text{mit} \quad E(k) = \varepsilon - \eta \cos ka \quad . \tag{11}$$

Wegen $\phi_{k + \frac{2\pi}{a}} = \phi_k$ gibt es nur zu den k-Werten im Intervall

$$-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a} \tag{12}$$

verschiedene Eigenfunktionen.

Allerdings sind die ϕ_k keine normierbaren Zustände. Für einen gemäß

$$\psi = \sum_r c_r\, u_r$$

zerlegten Zustand ist $|c_r|^2$ als Wahrscheinlichkeit dafür

zu interpretieren, daß das Elektron bei $x_r = ar$ lokalisiert ist. Insbesondere muß $\sum_r |c_r|^2 = 1$ gelten, und das läßt sich für ϕ_k auch durch Umnormieren nicht erreichen.

Man muß vielmehr die ϕ_k superponieren:

$$\psi_t = a \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk}{2\pi} \tilde{c}(k)\, e^{-\frac{i}{\hbar} E(k) t} \phi_k = \sum_r c_r(t)\, u_r \ , \quad (13)$$

mit

$$c_r(t) = a \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk}{2\pi} \tilde{c}(k)\, e^{i(kar - E(k)t/\hbar)} \ . \quad (14)$$

Wegen (11) hat man eine Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} \psi_t = H\, \psi_t \quad (15)$$

gefunden, die mit

$$a \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk}{2\pi} |\tilde{c}(k)|^2 = 1 \quad (16)$$

auch im Sinne von

$$\sum_r |c_r(t)|^2 = 1 \quad (17)$$

normiert ist (wegen $\sum_r e^{ikar} = \frac{2\pi}{a} \delta(k)$).

Es soll nun eine wichtige, für beliebige Systeme richtige Aussage hergeleitet werden. Es sei A eine Observable und ψ_t ein Zustand zur Zeit t. Dann berechnet man

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \frac{d}{dt} \int d^3x\, \psi_t^* A\, \psi_t = \int d^3x\, \dot{\psi}_t^* A\, \psi_t + \int d^3x\, \psi_t^* A\, \dot{\psi}_t =$$

$$= \int d^3x (-\frac{i}{\hbar} H\, \psi_t)^* A\, \psi_t + \int d^3x\, \psi_t^* A (-\frac{i}{\hbar} H\, \psi_t) =$$

$$= \int d^3x \; \psi_t^{*} \{ - \frac{i}{\hbar}[A,H] \} \psi_t = \langle \dot{A} \rangle_t \quad , \tag{18}$$

mit

$$\dot{A} = - \frac{i}{\hbar} [A,H] \quad . \tag{19}$$

Man kann also jeder Observablen A eine andere Observable $\dot{A}$ dadurch zuordnen, daß die entsprechenden Operatoren durch (19) verknüpft sind, und dann gilt

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \langle \dot{A} \rangle_t \quad . \tag{20}$$

Für das hier studierte System - ein Elektron im eindimensionalen Kristall - ist beispielsweise

$$\dot{X} = - \frac{i}{\hbar} [X,H] = \frac{na}{\hbar} \frac{L - R}{2i} \quad , \tag{21}$$

und damit

$$\dot{X} \; \phi_k = \frac{na}{\hbar} \sin ka \; \phi_k = \frac{E'(k)}{\hbar} \; \phi_k \quad . \tag{22}$$

Für $\ddot{X}$ berechnet man

$$\ddot{X} = - \frac{i}{\hbar} [\dot{X},H] = 0 \quad . \tag{23}$$

Das bedeutet, daß

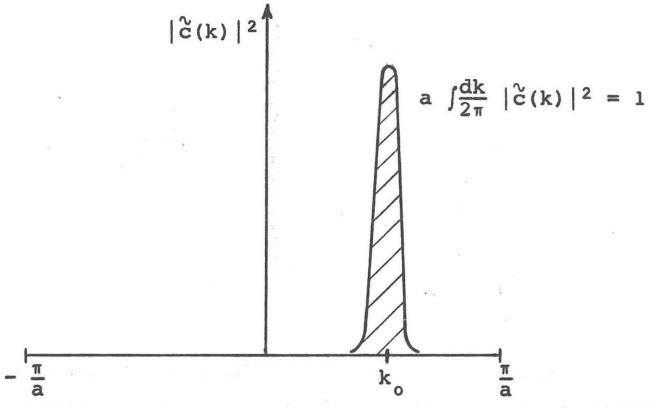
$$\frac{d^2}{dt^2} \langle X \rangle_t = \langle \ddot{X} \rangle_t = 0 \tag{24}$$

für jeden Zustand gilt. Im Sinne von (24) ist die Bewegung des Elektrons im Kristall kräftefrei. Man spricht von quasifreien Elektronen, wenn man sich im Kristall frei bewegende Elektronen meint.

Für die Geschwindigkeit des Elektrons berechnet man

$$\frac{d}{dt}\langle X\rangle_t = \langle \dot{X}\rangle_t = a\int\frac{dk}{2\pi}\,|\tilde{c}(k)|^2\,\frac{E'(k)}{\hbar} \quad , \qquad (25)$$

denn $\tilde{c}(k)\, e^{-\frac{i}{\hbar}E(k)t}$ ist proportional zur Amplitude, zur Zeit t im Zustand ϕ_k zu sein, und wegen (22) hat $\dot{X}$ dann den Wert $E'(k)/\hbar$. Wenn $|\tilde{c}(k)|^2$ bei k_o ein scharfes Maximum hat,



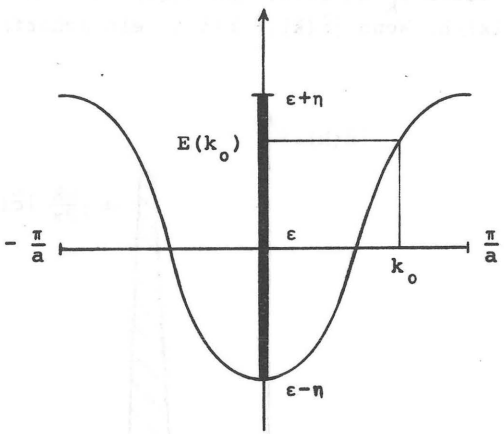
sind die $c_r(t)$ nahezu proportional zu $e^{ik_o ar}\, e^{-\frac{i}{\hbar}E(k_o)t}$. Im folgenden wird dieser Zustand als <u>ebene Welle</u> mit Wellenzahl k_o bezeichnet. Eine ebene Welle mit Wellenzahl k_o entspricht einem Elektron, das sich mit der sogenannten <u>Gruppengeschwindigkeit</u>

$$\frac{d}{dt}\langle X\rangle_t \approx \frac{E'(k_o)}{\hbar} \qquad (26)$$

durch den Kristall bewegt. Seine Energie ist dann

$$\langle H \rangle \approx E(k_o) = \varepsilon - \eta \cos k_o a \quad .$$

Das ursprüngliche Energieniveau (für ein am freien Gitterbaustein gebundenes Elektron) ε ist in ein Energieband aufgespalten.



Interessant ist das Verhalten des Elektrons unter einem äußeren elektrischen Feld E. Das Elektron verspürt eine zusätzliche potentielle Energie V, die am r. Gitterbaustein gerade $e E x_r$ beträgt. Statt (6) muß man nun mit dem Hamiltonoperator

$$H = \varepsilon I - \frac{\eta}{2}(R + L) + e E X \qquad (27)$$

rechnen. Es folgt:

$$\dot{X} = -\frac{i}{\hbar}[X,H] = \frac{\eta a}{\hbar}\frac{L - R}{2i} \quad ,$$

wie (21), und

$$\ddot{X} = -\frac{i}{\hbar}[\dot{X},H] = -\frac{na}{2\hbar^2} e E [L-R,X] = -\frac{na^2}{2\hbar^2} e E (L+R) \quad . \quad (28)$$

Man berechnet

$$\ddot{X}\,\phi_k = -\frac{na^2}{\hbar^2} e E \cos ka\, \phi_k = -\frac{E''(k)}{\hbar^2} e E \phi_k \quad , \quad (29)$$

also

$$m^* \frac{d^2}{dt^2} \langle X \rangle_t = - e E \quad , \quad (30)$$

mit

$$m^* = \frac{\hbar^2}{a \int \frac{dk}{2\pi} |\tilde{c}(k)|^2 E''(k)} \quad (31)$$

als <u>effektiver Masse</u>. Ein Elektron im Kristall reagiert auf ein äußeres elektrisches Feld anders als ein freies: seine "Masse" m^* ist vom Zustand abhängig und kann sogar negativ sein!

<u>Aufgaben</u>

1) Im Falle, daß das Elektron direkt um einen Platz springen kann, ist die effektive Masse durch $m_k^* = m_o^*/\cos ka$ gegeben. Man schätze m_o^*/m für $\eta \approx 1$ eV und $a \approx 2$Å ab ($m = 0.911 \times 10^{-27}$ g ist die Masse freier Elektronen).

2) Man berechne die Energie E(k) als Funktion der Wellenzahl k für den Fall, daß das Elektron direkt um zwei Plätze springen kann, d.h. für

$$H = \varepsilon I - \frac{\eta_1}{2}(R+L) - \frac{\eta_2}{2}(R^2+L^2) \quad . \quad (32)$$

O.B.d.A. darf $\eta_1 > 0$ gewählt werden, η_2 jedoch kann positiv oder negativ sein.

3) Man überprüfe die Formel

$$\frac{d}{dt}\langle X\rangle_t = a\int\frac{dk}{2\pi}\,|\tilde{c}(k)|^2\,\frac{E'(k)}{\hbar}$$

im Falle der durch (32) beschriebenen Zeitentwicklung.

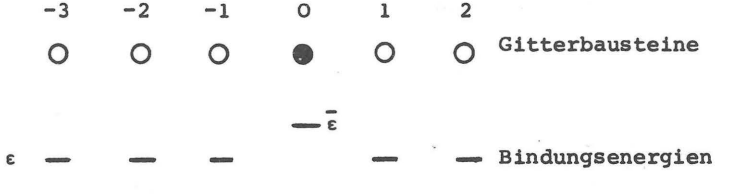
4) Warum gilt $\frac{d}{dt}\langle H\rangle_t = 0$ für ein beliebiges System in einem beliebigen Zustand?

§14. Streuung an Fremdatomen

Ein vollständig regelmäßiger Kristall ist eine Idealisierung: das Gitter enthält immer Fehler. Schon die bei endlicher Temperatur stets vorhandenen Phononen können als Gitterfehler aufgefaßt werden. Manchmal sind Gitterplätze nicht (Fehlstellen) oder durch Fremdatome besetzt, oder Atome befinden sich auf Zwischenplätzen des Gitters. Auch linienförmige Fehlordnungen (Versetzungen) und sogar flächige Fehlordnungen kommen vor. Die Eigenschaften der Festkörper werden ganz wesentlich von den Gitterfehlern bestimmt.

Als Beispiel dafür soll hier die Streuung eines Elektrons an einem Fremdatom berechnet werden. Diese Streuung trägt wesentlich dazu bei, daß die elektrische Leitfähigkeit der Metalle nicht unendlich groß ist.

Der eindimensionale Modellkristall enthalte gleiche Atome an den Plätzen $x = \pm a, \pm 2a, \ldots$, bei $x = 0$ jedoch sitzt ein Fremdatom. Die Energie $\bar{\varepsilon}$, mit der das Elektron am freien Fremdatom gebunden wird, unterscheidet sich von der Bindungsenergie ε an den übrigen Atomen. (Der Übergang zwischen Fremdatom und benachbarten Normalatomen soll einfachheitshalber durch den gleichen Wert η wie der Übergang zwischen benachbarten Normalatomen beschrieben werden).



Die Observable Energie wird nun durch den Operator $\bar{H}$ beschrieben:

$$\bar{H}\, u_r = \begin{pmatrix} \varepsilon & \text{bei} & r \neq 0 \\ \bar{\varepsilon} & \text{bei} & r = 0 \end{pmatrix} u_r - \frac{\eta}{2}(u_{r+1} + u_{r-1}) \quad , \quad (1)$$

sodaß für die Koeffizienten c_r einer Energieeigenfunktion

$$\phi = \sum_r c_r u_r \quad , \qquad \bar{H}\,\phi = E\,\phi \qquad (2)$$

die Gleichungen

$$(\varepsilon - E)c_r - \frac{\eta}{2}(c_{r-1} + c_{r+1}) = 0 \quad (r = \pm 1, \pm 2, \ldots) \quad (3)$$

$$(\bar{\varepsilon} - E)c_0 - \frac{\eta}{2}(c_{-1} + c_{+1}) = 0 \qquad (4)$$

zu lösen sind.

Man setzt

$$c_r = e^{ikar} + f\, e^{ika|r|} \qquad (5)$$

an und findet:
(3) wird durch die Wahl

$$E = E(k) = \varepsilon - \eta \cos ka \qquad (6)$$

gelöst. Damit auch
(4) erfüllt ist, muß

$$f = f(k) = \frac{1}{-1 + i\,\frac{\eta}{\bar{\varepsilon} - \varepsilon} \sin ka} \qquad (7)$$

gewählt werden.

(6) besagt, daß Energie E(k) und Wellenzahl k wie für quasifreie Elektronen zusammenhängen. Allerdings ist eine freie Bewegung nicht mehr möglich: zu der einlaufenden

Welle $\psi_{ein} \sim \sum_r e^{ikx_r} u_r$ tritt eine gestreute Welle

$$\psi_{gestreut} \sim f(k) \sum_r e^{ik|x_r|} u_r \qquad (8)$$

hinzu. Mit der Wahrscheinlichkeit

$$|f(k)|^2 = \frac{1}{1 + [\frac{\eta}{\bar{\varepsilon}-\varepsilon} \sin ka]^2} \qquad (9)$$

wird ein Elektron (mit Wellenzahl k) am Fremdatom gestreut und läuft als eindimensionale Kugelwelle (8) weiter. Mit anderen Worten: Das einlaufende Elektron ignoriert mit der Wahrscheinlichkeit

$$W_V = |1 + f(k)|^2 \qquad (10)$$

das Fremdatom, mit der Wahrscheinlichkeit

$$W_R = |f(k)|^2 \qquad (11)$$

wird es am Fremdatom reflektiert. Man nennt f die Streuamplitude. Sie ist das eindimensionale Analogon zu den f in §30. Wie es sein muß, wächst W_R mit $|\bar{\varepsilon}-\varepsilon|$ von 0 auf 1.

Man beachte den Unterschied zur klassischen Vorstellung von Streuung: im Falle der eindimensionalen Bewegung kann ein Teilchen ein Hindernis nur völlig oder überhaupt nicht überwinden. Außerdem ist $W_R > 0$ bei $\bar{\varepsilon} < \varepsilon$ klassisch ganz unverständlich.

Aufgabe

Man zeige, daß $W_V + W_R = 1$ gilt.

§15. Bindung an Fremdatomen

In §14 wurden Lösungen der Gleichung

$$\bar{H}\,\psi = E\,\psi \tag{1}$$

gefunden, wobei der durch (14.1) definierte Hamiltonoperator die Bewegung eines Elektrons in einem eindimensionalen Kristall (Gitterbausteine bei $x_r = ar$, $r = .. -1,0,1,...$) mit einem Fremdatom bei $x_0 = 0$ beschreibt. An den freien Normalatomen würde das Elektron mit Energie ε gebunden, am Fremdatom mit $\bar{\varepsilon}$. u_r beschreibt den Zustand, daß sich das Elektron bei x_r aufhält.

Zu jedem k, mit $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$ gibt es eine Lösung

$$\psi \sim \sum_r \left(\frac{1}{f(k)}\, e^{ikx_r} + e^{ik|x_r|}\right) u_r \quad , \tag{2}$$

mit

$$E(k) = \varepsilon - \eta \cos ka \tag{3}$$

$$f(k) = \frac{1}{-1 + i\frac{\eta}{\bar{\varepsilon}-\varepsilon} \sin ka} \quad . \tag{4}$$

Nun kann man die Koeffizienten von u_r in (2) nicht ohne weiteres als "Aufenthaltswahrscheinlichkeit am r. Gitterbaustein" interpretieren, da die Summe der Quadrate dieser Koeffizienten nicht konvergiert. Für die Berechnung der Streuwahrscheinlichkeit

$$W_R = |f(k)|^2 \tag{5}$$

ist das aber unerheblich.

Die Beschränkung auf reelle k ist notwendig, um (2) als Überlagerung von einlaufender und gestreuter Welle

zu interpretieren. Jedoch ist (2) auch für komplexe k-Werte eine Lösung von (1). Im allgemeinen enthält (2) dann jedoch exponentiell mit $|x_r|$ anwachsende Koeffizienten, sodaß gar keine Interpretation als physikalisch realisierbare Situation möglich ist. Nur wenn

$$k = i\kappa \quad , \qquad \kappa > 0 \tag{6}$$

gewählt wird und

$$\frac{1}{f(i\kappa)} = 0 \tag{7}$$

gilt, verschwinden die exponentiell mit $|x_r|$ anwachsenden Koeffizienten. Man kann (2) dann nämlich normieren.

Die Streuamplitude hat eine Singularität, falls

$$1 - i\frac{\eta}{\varepsilon-\bar{\varepsilon}} \sin ka = 1 - \frac{1}{2}\frac{\eta}{\varepsilon-\bar{\varepsilon}}(e^{ika} - e^{-ika}) =$$

$$= 1 - \frac{1}{2}\frac{\eta}{\varepsilon-\bar{\varepsilon}}(e^{-\kappa a} - e^{\kappa a}) = 1 + \frac{\eta}{\varepsilon-\bar{\varepsilon}} \operatorname{sh} \kappa a$$

verschwindet, d.h. wenn

$$\operatorname{sh} \kappa a = \frac{\varepsilon-\bar{\varepsilon}}{\eta} \qquad (\kappa > 0) \tag{8}$$

erfüllt ist. Die zugehörige Energie ist

$$E_B = E(i\kappa) = \varepsilon - \eta \operatorname{ch} \kappa a = \varepsilon - \sqrt{\eta^2 + (\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2} \quad , \tag{9}$$

und für die Lösung (3) erhält man

$$\psi_B = \sum_r c_r u_r \quad \text{mit} \quad c_r = \{\frac{\eta^2}{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2} + 1\}^{-1/4} e^{-\kappa|x_r|}, \tag{10}$$

wobei die Normierung

$$\sum_r |c_r|^2 = 1 \qquad (11)$$

garantiert ist.

Die Lösung (10) ist folgendermaßen zu interpretieren: Eine lokalisierte Energiesenke, also ein Fremdatom mit Energieniveau $\bar{\varepsilon} < \varepsilon$ unterhalb des Normalniveaus, kann ein Elektron binden, denn dann gibt es stets eine Lösung der Gleichung (8) für $\kappa > 0$. Das Elektron ist "gebunden", weil die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|c_r|^2$ am r. Gitterbaustein exponentiell mit dem Abstand $|x_r|$ vom Fremdatom abnimmt. Die Energie E_B des gebundenen Elektrons liegt unterhalb der unteren Kante des Energiebandes:

$$E_B < \varepsilon - \eta \quad . \qquad (12)$$

Je lockerer das Elektron gebunden ist, umso weiter kann es sich vom Fremdatom entfernen: die Ortsschwankung

$$\delta_X = \langle X^2 \rangle^{1/2} = \{\sum_r |c_r|^2 (ar)^2\}^{1/2} = \frac{a}{\sqrt{2}\ \mathrm{sh}\ \kappa a} \qquad (13)$$

geht für kleine κ wie $1/\sqrt{2}\ \kappa$, die Bindungsenergie

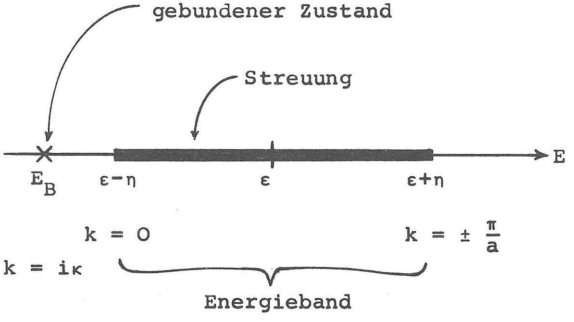
$$B = \varepsilon - \eta - E_B \quad \text{wie} \quad \frac{\eta \kappa^2 a^2}{2} = \frac{(\kappa \hbar)^2}{2 m_o^{**}} \quad , \quad \text{sodaß}$$

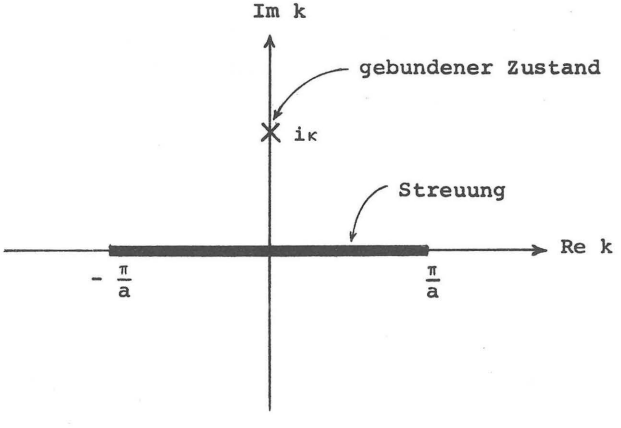
$$\delta_X \approx \frac{1}{2} \frac{\hbar}{\sqrt{m_o^{**} B}} \qquad (B << \eta) \qquad (14)$$

gilt. (Siehe Figuren).

Aufgabe

Man überprüfe durch Einsetzen der Koeffizienten c_r in (14.3), (14.4), daß (10) ein Energieeigenzustand des Hamiltonoperators (14.1) ist.





komplexe k-Ebene

§16. Tunnel-Effekt

Es soll jetzt die eindimensionale Bewegung eines Teilchens mit Masse m in einem Kastenpotential untersucht werden:

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{bei} \quad |x| < b \\ 0 & \text{bei} \quad |x| > b \end{cases} \quad . \tag{1}$$

Man findet ähnliche Effekte wie im Falle der quasifreien Bewegung im Kristall, jedoch kann der Einfluß der Breite 2b des Potentials studiert werden, und außerdem fällt die Beschränkung der Wellenzahl auf das Intervall $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$ fort.

Gesucht sind Lösungen der Gleichung

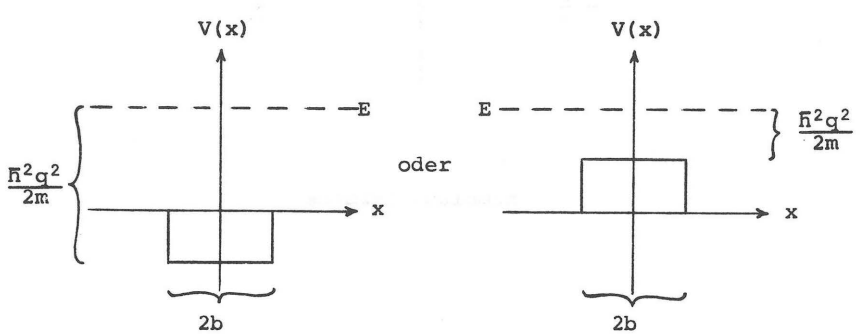
$$-\frac{\hbar^2}{2m} u''(x) + V(x)\, u(x) = E\, u(x) \quad , \tag{2}$$

die (im Falle der Streuung: idealisiert) ein Teilchen mit schwankungsfreier Energie E beschreiben.

Zuerst wird der Fall

$$V_0 < E = \frac{p^2}{2m} \quad \text{mit} \quad 0 < p = \hbar k \tag{3}$$

untersucht:



Mit

$$\sqrt{2m(E - V_o)} = \hbar q > 0 \tag{4}$$

hat man

$$\begin{aligned} 0 &= u''(x) + k^2\, u(x) \quad \text{bei} \quad |x| > b \\ 0 &= u''(x) + q^2\, u(x) \quad \text{bei} \quad |x| < b \end{aligned} \tag{5}$$

zu lösen.

Das Kastenpotential (1) ist als Grenzwert eines stetigen Potentials aufzufassen, und bei dem zu (1) führenden Grenzübergang bleiben u und u' stetig. Eine stetige und stetig differenzierbare Funktion u kann stets in einen geraden Anteil u_+ und in einen ungeraden Anteil u_- zerlegt werden:

$$u_+(x) = \tfrac{1}{2}(u(x) + u(-x)) \text{ und } u_-(x) = \tfrac{1}{2}(u(x) - u(-x)) \ , \tag{6}$$

und beide Anteile sind wieder stetig und stetig differenzierbar. Mit u lösen auch u_+ und u_- (5). Es genügt daher, diese Gleichung für $x > 0$ mit der Anfangsbedingung $u_+'(0) = 0$ und $u_-(0) = 0$ zu integrieren:

$$u_+(x) = A_+ \begin{cases} \cos qx & \text{für} \quad 0 \le x \le b \\ \cos qb \cos k(x-b) - \dfrac{q}{k} \sin qb \sin k(x-b) & \\ & \text{für} \quad x \ge b \end{cases} \tag{7}$$

$$u_-(x) = A_- \begin{cases} \sin qx & \text{für} \quad 0 \le x \le b \\ \sin qb \cos k(x-b) + \dfrac{q}{k} \cos qb \sin k(x-b) & \\ & \text{für} \quad x \ge b \end{cases} \tag{8}$$

A_+ und A_- werden zweckmäßig so bestimmt, daß im Gebiet $x \geq b$

$$u_+(x) = \cos kx + f_+ \, e^{ikx} \tag{9}$$

$$u_-(x) = i \sin kx + f_- \, e^{ikx} \tag{10}$$

gilt, woraus dann

$$f_+ = \frac{k \cos qb \sin kb - q \sin qb \cos kb}{q \sin qb \, e^{ikb} + ik \cos qb \, e^{ikb}} \tag{11}$$

$$f_- = \frac{q \cos qb \sin kb - k \sin qb \cos kb}{k \sin qb \, e^{ikb} + iq \cos qb \, e^{ikb}} \tag{12}$$

folgt.

Aus (9) und (10) kann man nämlich die Lösung (für $|x| \geq b$)

$$u(x) = e^{ikx} + f_+ \, e^{ik|x|} + f_- \, \mathrm{sgn}(x) \, e^{ik|x|} \tag{13}$$

zusammensetzen und folgendermaßen deuten: Die einfallende Welle e^{ikx} tritt stets zusammen mit einer geraden gestreuten "Kugelwelle" $f_+ \, e^{ik|x|}$ und mit einer ungeraden gestreuten "Kugelwelle" $f_- \, \mathrm{sgn}(x) \, e^{ik|x|}$ auf. Die Wahrscheinlichkeit W_V (das Teilchen fliegt vorwärts weiter) ist durch

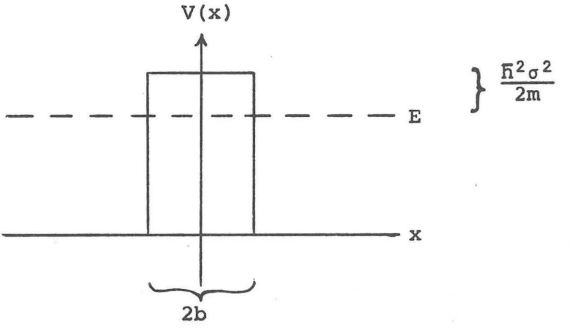
$$W_V = |1 + f_+ + f_-|^2 \tag{14}$$

gegeben, die Wahrscheinlichkeit, am Potential reflektiert zu werden, ist

$$W_R = |f_+ - f_-|^2 \quad . \tag{15}$$

Falls nun, anstatt (3), der Fall

$$V_o > E = \frac{p^2}{2m} \qquad \text{mit} \qquad 0 < p = \hbar k \tag{16}$$



betrachtet wird, braucht man nicht neu zu rechnen. Man führt

$$\hbar\sigma = \sqrt{2m(V_o - E)} > 0 \quad , \qquad q = i\sigma \tag{17}$$

ein und findet wieder die Lösung (13), mit

$$f_+ = \frac{k \text{ ch } \sigma b \text{ sin } kb + \sigma \text{ sh } \sigma b \text{ cos } kb}{-\sigma \text{ sh } \sigma b \, e^{ikb} + ik \text{ ch } \sigma b \, e^{ikb}} \tag{18}$$

und

$$f_- = \frac{\sigma \text{ ch } \sigma b \text{ sin } kb - k \text{ sh } \sigma b \text{ cos } kb}{k \text{ sh } \sigma b \, e^{ikb} + i\sigma \text{ ch } \sigma b \, e^{ikb}} \quad . \tag{19}$$

Bemerkenswert ist, daß $W_V > 0$ überhaupt möglich ist!

Für eine hohe oder breite Potentialbarriere ($\sigma b \gg 1$) gilt

$$W_V \simeq e^{-2 \frac{\sqrt{2m(V_o - E)}\, 2b}{\hbar}} \quad , \tag{20}$$

denn: ersetzt man $\text{ch } \sigma b = \frac{1}{2}(e^{\sigma b} + e^{-\sigma b})$ und $\text{sh } \sigma b = \frac{1}{2}(e^{\sigma b} - e^{-\sigma b})$ durch $\frac{1}{2} e^{\sigma b}$, erhält man $1 + f_+ + f_- = 0$.

Der folgende Term geht dann $\sim e^{-2\sigma b}$, sodaß $W_V \sim e^{-4\sigma b}$ folgt. Das ist auch zu erwarten:

Außerhalb des Potentials hat man eine ebene Welle

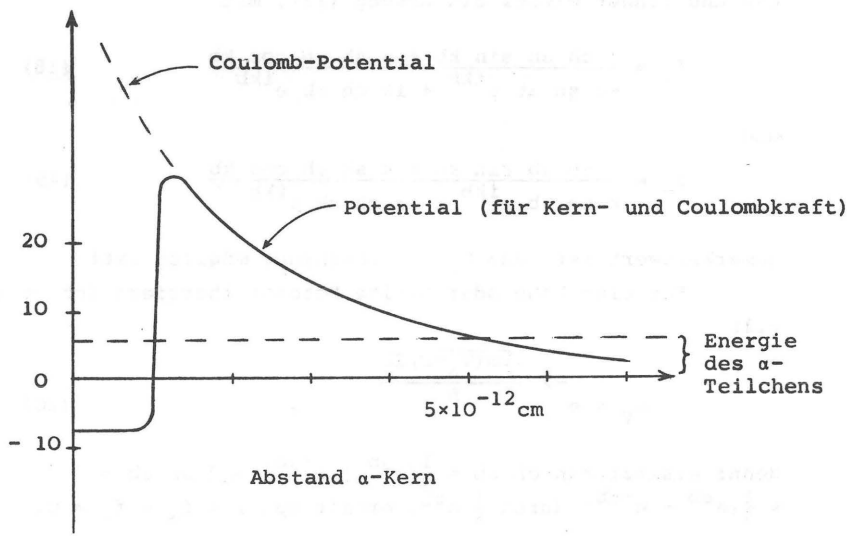
$$e^{i(\text{Impuls}\times\text{Ort})/\hbar} .$$

Im Potential ist der Impuls = $\sqrt{2m(E-V_o)}$ imaginär und führt zu einer Dämpfung der Amplitude

$$\sim e^{-\sqrt{2m(V_o-E)}\,2b/\hbar}$$

beim Durchqueren des Hindernisses.

Ein Teilchen kann also einen Potentialberg "durchtunneln", wenn der Durchgang nach der klassischen Vorstellung verboten wäre. Auf diesem Effekt beruht der α-Zerfall: Zwar sind manche Kerne instabil in bezug auf Emission eines α-Teilchens (He-Kern). Das α-Teilchen kann aber den Coulomb-Potentialberg, den der restliche Kern erzeugt, mit nur geringer Wahrscheinlichkeit durchtunneln.



Weil W_V so empfindlich von V_o-E abhängt, variieren auch die Werte für die Lebensdauer τ der α-aktiven Kerne enorm, z.B.

$$Th^{232} : E \approx 4 \text{ MeV} , \quad \tau \approx 10^{10} \text{ Jahre}$$

$$Po^{212} : E \approx 9 \text{ MeV} , \quad \tau \approx 3 \times 10^{-7} \text{ s}$$

Aufgabe

Ohne Coulomb-Barriere würden α-instabile Kerne etwa $\tau_o \sim 10^{-23}$ s leben. Die Rate $\Gamma_o = 1/\tau_o$ wird aber mit dem Durchlaß-Faktor W multipliziert, sodaß

$$\tau_\alpha \sim W^{-1} \times 10^{-23} \text{ s}$$

als Lebensdauer gegen α-Zerfall resultiert. Mit (20), Breite= $2b = 2 \times 10^{-12}$ cm, V_o = 20 MeV und E = 5 MeV schätze man die Größenordnung von τ_α ab.

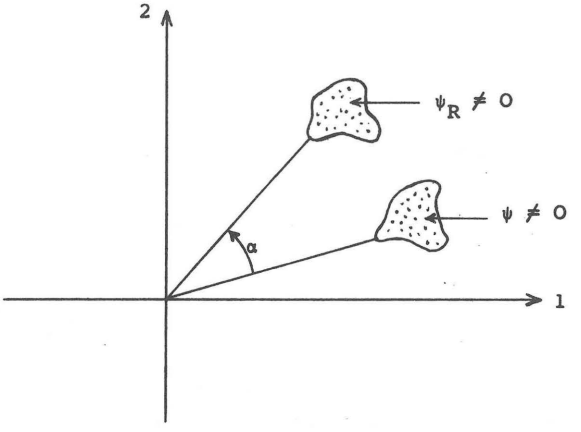
III. GEBUNDENE ZUSTÄNDE

Im II. Kapitel wurden Probleme behandelt, die auf die translatorische Bewegung in einer Dimension zurückgeführt werden können. Bei der Bewegung in drei Dimensionen kommt die Möglichkeit hinzu, das System zu drehen. In [17] wird die Theorie der Zerlegung des Zustandsraumes in Teilräume erörtert, die unter Drehungen invariant und irreduzibel sind. Diese allgemeine Theorie wird auf den Bahndrehimpuls [18] und auf den Spindrehimpuls [22] angewendet. Die gebundenen Zustände eines Teilchens im radialsymmetrischen Potential lassen sich numerisch einfach bestimmen [19]. Für die Bewegung im anziehenden Coulombfeld - Wasserstoffatom - gibt es auch eine analytische Lösung [20]. Die Entartung der Energieniveaus wird durch äußere elektrische [21] oder magnetische Felder [22] aufgehoben. Atome [24,25] und Moleküle [26] sind Vielteilchensysteme. Um diese behandeln zu können, muß die Frage geklärt werden: wie ist der Zustand mehrerer identischer Teilchen zu beschreiben [23]? Dafür ist wichtig, daß etwa Elektronen außer dem translatorischen noch den Spinfreiheitsgrad [22] besitzen. Als Methoden zur näherungsweisen Berechnung von Energieeigenwerten werden erläutert: Die Beschränkung auf endlich viele Basiszustände [21], das Variationsverfahren [24] und die Born-Oppenheimer-Näherung [26]. Letztere Methode erlaubt die Berechnung eines interatomaren Potentials und damit der van der Waals-Kraft. Molekülschwingungen wurden schon in [10], die Kreiselbewegung wird in [18], Aufgabe 4, behandelt. Kapitel III enthält damit einen Überblick über die Grundlagen der Atom- und Molekülphysik.

§17. Drehimpuls

Es wird zuerst ein Teilchen betrachtet, das sich im dreidimensionalen Raum bewegt. Man kann die Apparatur, die das Teilchen in einem gewissen Zustand ψ präpariert, etwa um die 3-Achse um den Winkel α drehen. Der gedrehte Zustand ψ_R ist dann

$$\psi_R(x_1,x_2,x_3) = \psi(x_1\cos\alpha+x_2\sin\alpha,\ -x_1\sin\alpha+x_2\cos\alpha,x_3) \quad . \quad (1)$$



Indem man entwickelt,

$$\psi_R(\vec{x}) = \psi(\vec{x}) + \alpha(x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial}{\partial x_2})\ \psi(\vec{x}) + \ldots$$

$$= \psi(\vec{x}) + \frac{i\alpha}{\hbar}(X_2P_1 - X_1P_2)\ \psi(\vec{x}) + \ldots \quad (2)$$

läßt sich der gedrehte Zustand auch als

$$\psi_R = e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha J_3}\ \psi \quad , \quad (3)$$

mit $J_3 = X_1P_2 - X_2P_1$ schreiben. Wird um die Achse $\vec{n}$ um den Winkel α gedreht, dann gilt

$$\psi_R = e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha\,\vec{n}\,\vec{J}}\,\psi \quad . \tag{4}$$

Wenn das System komplizierter ist (mehrere Teilchen, eventuell mit Spin, siehe §22), muß man den Zustand durch Wellenfunktionen $\psi(\sigma_1\vec{x}_1,\ \sigma_2\vec{x}_2, \ldots\ldots)$ mit mehreren Komponenten und Argumenten beschreiben. Statt

$$(\phi,\psi) = \int d^3x\ \phi^*(\vec{x})\ \psi(\vec{x}) \tag{5}$$

hat man dann einen komplizierteren Ausdruck für das Skalarprodukt. Trotzdem kann die Wirkung einer Drehung des Systems durch einen Ausdruck (4) beschrieben werden. Die Vertauschungsregeln

$$[J_1,J_2] = i\hbar J_3\ ,\quad [J_2,J_3] = i\hbar J_1\ ,\quad [J_3,J_1] = i\hbar J_2 \tag{6}$$

für die durch (4) definierten Komponenten J_k des Drehimpulses kann man im Falle eines spinlosen Teilchens leicht herleiten. Sie gelten aber ganz allgemein. Ebenso gilt allgemein, daß die Drehimpulsoperatoren hermitisch sind

$$(\phi,J_k\psi) = (J_k\phi,\psi) \quad . \tag{7}$$

Das Quadrat des Drehimpulses

$$J^2 = J_1^2 + J_2^2 + J_3^2 \tag{8}$$

kommutiert mit allen Komponenten,

$$[J^2,J_k] = 0 \quad . \tag{9}$$

Für die folgende Diskussion (bis (27)) wird $\hbar = 1$ gesetzt, um übersichtliche Formeln zu haben.

Es sei λ ein Eigenwert von J^2 und $\bar{\mathcal{D}}$ der lineare Raum der Eigenzustände von J^2 mit Eigenwert λ. Wegen

$$J_k \, \bar{\mathcal{D}} \subset \bar{\mathcal{D}} \tag{10}$$

kann man sich bei der Untersuchung der Drehimpulsoperatoren J_k auf $\bar{\mathcal{D}}$ beschränken. In $\bar{\mathcal{D}}$ ist J_3^2 durch λ beschränkt:

$$(\psi, J_3^2 \psi) = \lambda - (J_1\psi, J_1\psi) - (J_2\psi, J_2\psi) \leq \lambda \quad , \tag{11}$$

daher gibt es einen maximalen Eigenwert j von J_3. Es sei χ ein Eigenzustand von J_3 zum Eigenwert j:

$$J^2\chi = \lambda \, \chi \quad , \qquad J_3\chi = j \, \chi \quad . \tag{12}$$

Wir definieren

$$J_+ = J_1 + iJ_2 \qquad \text{und} \qquad J_- = J_1 - iJ_2 \tag{13}$$

und benützen die Vertauschungsregeln

$$[J_3, J_+] = J_+ \, , \quad [J_3, J_-] = -J_- \quad \text{und} \quad [J_+, J_-] = J_3 \, . \tag{14}$$

Es sei $\mathcal{D}$ der durch die Zustände

$$\chi_m \sim (J_-)^{j-m} \, \chi \qquad (m = j, j-1, \ldots) \tag{15}$$

aufgespannte lineare Teilraum von $\bar{\mathcal{D}}$. Es gilt

$$J_3 \, \chi_m = m \, \chi_m \tag{16}$$

$$J_+ \, \chi_m \sim \chi_{m+1} \tag{17}$$

$$J_- \chi_m \sim \chi_{m-1} \quad , \tag{18}$$

sodaß $J_k \mathcal{D} \subset \mathcal{D}$ und damit

$$\mathcal{D}_R = e^{-i\alpha \vec{n} \vec{J}} \mathcal{D} \subset \mathcal{D} \tag{19}$$

folgt. Mit anderen Worten: <u>durch Drehen kann man einen Zustand nicht aus $\mathcal{D}$ hinauswerfen, $\mathcal{D}$ ist drehinvariant</u>.

Weil j der größte Eigenwert von J_3 in $\bar{\mathcal{D}}$ (und damit in $\mathcal{D}$) ist, gilt

$$J_+ \chi_j = 0 \quad . \tag{20}$$

Mit

$$J^2 = J_+J_- + J_3^2 - J_3 = J_-J_+ + J_3^2 + J_3 \tag{21}$$

folgt daraus:

$$\lambda = j(j+1) \quad . \tag{22}$$

Weil die χ_m normiert sein sollen, gilt

$$(J_- \chi_m, J_- \chi_m) = (\chi_m, J_+J_- \chi_m) = j(j+1) - m(m-1) \quad , \tag{23}$$

also mit (18):

$$J_- \chi_m = \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}\ \chi_{m-1} \quad . \tag{24}$$

Daraus folgt

$$J_- \chi_{-j} = 0 \quad , \tag{25}$$

und daraus, daß für j nur die Werte

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \ldots \tag{26}$$

in Frage kommen. Die zu (25) analoge Formel ist

$$J_+ \chi_m = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}\ \chi_{m+1} \quad . \tag{27}$$

(24) oder (27) zeigen, daß $\mathcal{D}$ ein drehinvarianter irreduzibler linearer Raum ist: außer $\mathcal{D}' = \{0\}$ und $\mathcal{D}' = \mathcal{D}$ gibt es keinen linearen Teilraum $\mathcal{D}' \subset \mathcal{D}$ mit $\mathcal{D}'_R \subset \mathcal{D}'$. Durch Drehungen werden alle Zustände des irreduziblen Raumes vermischt.

Wir fassen zusammen:
Die drehinvarianten irreduziblen linearen Räume können 1-dimensional (j = 0), 2-dimensional (j = 1/2), 3-dimensional (j = 1) ... sein. Ein 2j+1-dimensionaler irreduzibler Raum $\mathcal{D} = \mathcal{D}_j$ wird durch ein Orthonormalsystem $\chi_{j,m}$ (m = -j,-j+1,... ...,j) aufgespannt, mit

$$J^2 \chi_{j,m} = j(j+1)\ \hbar^2\ \chi_{j,m} \tag{28}$$

$$J_3 \chi_{j,m} = m\ \hbar\ \chi_{j,m} \tag{29}$$

$$J_+ \chi_{j,m} = \hbar\ \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}\ \chi_{j,m+1} \tag{30}$$

$$J_- \chi_{j,m} = \hbar\ \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}\ \chi_{j,m-1} \tag{31}$$

$$(\chi_{j,m'}, \chi_{j,m}) = \delta_{m'm} \quad . \tag{32}$$

Aufgaben

1) Die Wellenfunktionen $\psi_{ik}(\vec{x}) = x_i x_k\ e^{-a^2x^2}$ $(1 \leq k \leq i \leq 3)$ spannen einen 6-dimensionalen linearen Raum $\mathcal{D}$ auf. Ist $\mathcal{D}$ unter Drehungen invariant? Ist $\mathcal{D}$ unter Drehungen irreduzibel?

2) Man zeige, daß ein Eigenzustand von J_3 gegenüber Drehungen um die 3-Achse invariant ist.

3) Warum folgt aus $\langle J^2 \rangle = 0$ auch $\langle J_k \rangle = 0$? Am Beispiel $\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{1,1} + \chi_{1,-1})$ zeige man, daß die Umkehrung nicht richtig ist.

§18. Bahndrehimpuls

Die soeben entwickelte Theorie wird nun auf die Bewegung eines spinlosen Teilchen angewendet. Alle Operatoren wirken auf Wellenfunktionen $\psi(\vec{x})$, sodaß der durch (17.4) definierte Drehimpuls gerade der Bahndrehimpuls ist:

$$\vec{J} = \vec{L} \qquad \text{mit} \qquad \vec{L} = \vec{X} \times \vec{P} \quad . \tag{1}$$

Mit

$$\begin{aligned} x_1 &= r \sin\theta \cos\phi \\ x_2 &= r \sin\theta \sin\phi \\ x_3 &= r \cos\theta \end{aligned} \tag{2}$$

sind die Operatoren L_+, L_-, L_3 gerade

$$L_+ = \hbar\, e^{i\phi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi}\right) \tag{3}$$

$$L_- = \hbar\, e^{-i\phi}\left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi}\right) \tag{4}$$

$$L_3 = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi} \quad . \tag{5}$$

Sie wirken nur auf die Winkelvariablen. Die Menge

$$\mathcal{D}(u) = \{\psi \,|\, \psi(\vec{x}) = u(r)\, Y(\theta,\phi) \qquad \text{mit}$$

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta |Y(\theta,\phi)|^2 < \infty\} \tag{6}$$

ist für eine festgehaltene, gemäß

$$\int_0^\infty dr\, r^2\, |u(r)|^2 = 1 \qquad (7)$$

normierte Funktion u ein unter Drehungen invarianter linearer Raum. Die unter Drehungen irreduziblen Teilräume $\mathcal{D}_\ell(u) \subset \mathcal{D}(u)$ sind $(2\ell+1)$-dimensional und durch

$$L^2 Y = \ell(\ell+1)\hbar^2 Y \quad \text{für} \quad \psi = uY \in \mathcal{D}_\ell(u) \qquad (8)$$

gekennzeichnet. Der lineare Raum $\mathcal{D}_\ell(u)$ wird durch

$$\chi_{\ell,m}(\vec{x}) = u(r)\, Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$$

aufgespannt, wobei

$$L^2 Y_{\ell,m}(\theta,\phi) = \ell(\ell+1)\,\hbar^2\, Y_{\ell,m}(\theta,\phi) \qquad (9)$$

und

$$L_3 Y_{\ell,m}(\theta,\phi) = m\,\hbar\, Y_{\ell,m}(\theta,\phi) \qquad (10)$$

gelten muß.

Wegen (17.1) und (17.4) gilt für eine Drehung um die 3-Achse um den Winkel 2π:

$$\chi_{\ell,m} = (\chi_{\ell,m})_R = e^{-\frac{i}{\hbar} 2\pi L_3}\, \chi_{\ell,m} = e^{-2\pi i m}\, \chi_{\ell,m} \quad , \qquad (11)$$

also muß m, und damit ℓ, <u>ganzzahlig</u> sein. Die für $\ell = 0,1,2,..$ und $m = -\ell,-\ell+1,\ldots,\ell$ definierten Funktionen $Y_{\ell m}$ heißen <u>Kugelfunktionen</u>. Sie lassen sich mit Hilfe von

$$L_+ Y_{\ell\ell} = 0 \qquad (12)$$

$$Y_{\ell m} \sim (L_-)^{\ell-m}\, Y_{\ell\ell} \qquad (13)$$

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \, |Y_{\ell m}(\theta,\phi)|^2 = 1 \qquad (14)$$

einfach berechnen. Wegen (10) gilt

$$Y_{\ell m}(\theta,\phi) \sim e^{im\phi} \quad , \qquad (15)$$

sodaß aus (12)

$$\left(\frac{\partial}{\partial\theta} - \ell \cot\theta\right) Y_{\ell\ell} = 0 \qquad (16)$$

wird. Die Lösung ist

$$Y_{\ell\ell}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \sqrt{\frac{1.3.5...(2\ell+1)}{2.4....\ 2\ell}} (-1)^{\ell} (\sin\theta)^{\ell} e^{i\ell\phi} \quad , \qquad (17)$$

und daraus lassen sich die übrigen Kugelfunktionen nach (17.31) berechnen. Der Faktor $(-1)^{\ell}$ ist eine Konvention. Man erhält:

$$Y_{2,2} = \sqrt{15/32\pi}\, \sin^2\theta e^{2i\phi}$$

$$Y_{1,1} = -\sqrt{3/8\pi}\, \sin\theta\, e^{i\phi} \qquad Y_{2,1} = -\sqrt{15/8\pi}\, \cos\theta \cdot \sin\theta\, e^{i\phi}$$

$$Y_{0,0} = \sqrt{1/4\pi} \qquad Y_{1,0} = \sqrt{3/4\pi}\, \cos\theta \qquad Y_{2,0} = \sqrt{5/16\pi}(3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_{1,-1} = \sqrt{3/8\pi}\, \sin\theta e^{-i\phi} \qquad Y_{2,-1} = \sqrt{15/8\pi}\, \cos\theta \cdot \sin\theta e^{-i\phi}$$

$$Y_{2,-2} = \sqrt{15/32\pi} \sin^2\theta \cdot e^{-2i\phi}$$

usw.

Die Kugelfunktionen sind ein vollständiges Orthonormalsystem für quadratintegrable Funktionen auf der Kugeloberfläche: eine beliebige Wellenfunktion $\psi(\vec{x})$ kann stets als

$$\psi(\vec{x}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} u_{\ell m}(r)\, Y_{\ell,m}(\theta,\phi) \tag{18}$$

geschrieben werden, mit

$$u_{\ell m}(r) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta\, Y^{*}_{\ell,m}(\theta,\phi)\, \psi(\vec{x}) \quad . \tag{19}$$

Die Wellenfunktionen mit wohldefiniertem Drehimpuls genügen einer einfachen Schrödingergleichung. Wegen

$$L^2 = \varepsilon_{ikj} X_k P_j \varepsilon_{irs} X_r P_s = X_k P_j X_k P_j - X_k P_j X_j P_k \quad ,$$

$$X_k P_j X_k P_j = X_k X_k P_j P_j + \frac{\hbar}{i} X_k P_k \quad ,$$

$$X_k P_j X_j P_k = X_k P_k P_j X_j - \frac{\hbar}{i} X_k P_k = (X_k P_k)^2 + 2\frac{\hbar}{i} X_k P_k$$

berechnet man

$$L^2 = \vec{X}^2 \cdot \vec{P}^2 - (\vec{X}\cdot\vec{P})^2 - \frac{\hbar}{i} \vec{X}\cdot\vec{P} \quad , \tag{20}$$

und weil $\vec{P}^2 = -\hbar^2\Delta$ und $\vec{X}\cdot\vec{P} = \frac{\hbar}{i} r \frac{\partial}{\partial r}$ gilt,

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2/\hbar^2}{r^2} \quad . \tag{21}$$

Der Zustand

$$\psi(\vec{x}) = u(r)\, Y_{\ell,m}(\theta,\phi) \tag{22}$$

ist ein Eigenzustand der Energie $H = \frac{1}{2M}\vec{P}^2 + V(\sqrt{\vec{X}^2})$, wenn

$$-\frac{\hbar^2}{2M}(u''(r) + \frac{2}{r}u'(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}u(r)) + V(r)\,u(r) = E\,u(r) \tag{23}$$

erfüllt ist. Es sind dann H, L^2 und L_3 schwankungsfrei, mit

$$\langle H\rangle = E \ , \quad \langle L^2\rangle = \ell(\ell+1)\hbar^2 \ , \quad \langle L_3\rangle = m\,\hbar \quad . \tag{24}$$

Man beachte, daß die Quantenzahl m überhaupt nicht in (23) auftritt und daß demzufolge gleich $2\ell+1$ verschiedene Zustände die Energie E haben. Mit anderen Worten, das Energieniveau E ist $(2\ell+1)$-fach entartet.

Aufgaben

1) Der Paritätsoperator Π ist durch

$$(\Pi\ \psi)(\vec{x}) = \psi(-\vec{x}) \tag{25}$$

definiert. Man zeige, daß Π hermitisch ist, $\Pi^2 = 1$ gilt und daß die Zustände

$$\psi(\vec{x}) = u(r)\ Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$$

Eigenzustände der Observablen "Parität" sind, mit Eigenwert $(-1)^{\ell}$.

2) Man zeige, daß die Parität Π eine Erhaltungsgröße ist,

$$\dot{\Pi} = 0 \quad , \tag{26}$$

wenn die Energie durch

$$H = \frac{1}{2M}\,\vec{p}^{\,2} + V(\sqrt{\vec{x}^2}) \tag{27}$$

gegeben ist (vgl. (13.19)).

3) Man zeige, daß die Komponenten $\vec{L}$ des Bahndrehimpulses Erhaltungsgrößen sind, falls die Energie durch (27) gegeben ist.

4) Die freie Drehbewegung eines Moleküls wird durch den Hamiltonoperator

$$H_{rot} = \sum_{j=1}^{3} K_j^2/2\theta_j \qquad (28)$$

beschrieben. Dabei sind θ_j die Hauptträgheitsmomente und K_j die Komponenten des Drehimpulses in bezug auf das mitrotierende Hauptachsenkoordinatensystem. Es gelten die Vertauschungsregeln

$$[K_1,K_2] = -i\hbar K_3 \qquad \text{(usw.)} , \qquad (29)$$

sodaß $-\vec{K}$ die algebraischen Eigenschaften des Drehimpulses besitzt.
Man berechne die Energieeigenwerte von (28) im Falle $\theta_1 = \theta_2$. (Zu berücksichtigen ist, daß $\vec{K}^2 = \vec{J}^2$ nur Eigenwerte $\ell(\ell+1)\hbar^2$ mit ganzzahligem ℓ haben kann). Man gebe die Energien der Zustände mit $\ell = 0$ und $\ell = 1$ des HCl-Moleküls (§10) in eV an.

§19. Numerische Behandlung der radialen Schrödingergleichung

Es sollen die gebundenen Zustände eines Teilchens untersucht werden, das sich in einem sphärisch symmetrischen Potential V bewegt. Falls u der sog. radialen Schrödingergleichung (18.23),

$$\{-\frac{\hbar^2}{2M}(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2})+V(r)\}\,u(r)=E\,u(r)\quad,\quad(1)$$

genügt und gemäß

$$\int_0^\infty dr\; r^2\;|u(r)|^2<\infty \qquad (2)$$

normierbar ist, hat man $2\ell+1$ verschiedene gebundene Zustände mit gleicher Energie E gefunden. Für die Wellenfunktionen

$$\psi(\vec{x})=u(r)\;Y_{\ell,m}(\theta,\phi) \qquad (3)$$

gilt dann nämlich

$$L^2\psi=\ell(\ell+1)\;\hbar^2\;\psi \qquad (4)$$

$$L_3\psi=m\,\hbar\,\psi\qquad(m=-\ell,-\ell+1,\ldots,\ell)\;, \qquad (5)$$

$$H\;\psi=E\;\psi\qquad. \qquad (6)$$

Für die numerische Analyse der Gleichungen (1) sollten dimensionslose Größen eingeführt werden: man wählt eine geeignete Referenzlänge a und definiert x, ε, W und v durch

$$r=xa\;,\quad E=\varepsilon\frac{\hbar^2}{Ma^2}\;,\quad V(r)=W(x)\frac{\hbar^2}{Ma^2}\;,\quad u(r)=a^{-3/2}\,v(x)\;. \qquad (7)$$

In diesen Größen schreiben sich (1) und (2) als

$$\{-\frac{1}{2}(\frac{d^2}{dx^2}+\frac{2}{x}\frac{d}{dx}-\frac{\ell(\ell+1)}{x^2})+W(x)\}\,v(x)=\varepsilon\,v(x) \qquad (8)$$

$$\int_0^\infty dx\,x^2\,|v(x)|^2<\infty\quad . \qquad (9)$$

Es werden nur solche Potentiale W betrachtet, die bei $x\to 0$ weniger singulär als $1/x^2$ sind und im Unendlichen verschwinden. Es gilt dann

<u>bei $x\to 0$</u>:

$$v''+\frac{2}{x}v'-\frac{\ell(\ell+1)}{x^2}v\simeq 0 \qquad (10)$$

$$v\simeq x^{\ell}\quad\text{oder}\quad v\simeq x^{-(\ell+1)}\quad . \qquad (11)$$

Die bei $x\to 0$ singuläre Lösung muß ausgeschlossen werden, weil entweder (9) nicht erfüllbar ist ($\ell>0$) oder weil $\Delta\frac{1}{x}=-4\pi\,\delta^3(\vec{x})$ nicht akzeptabel ist ($\ell=0$).

<u>bei $x\to\infty$</u>:

$$v''+2\varepsilon v\simeq 0 \qquad (12)$$

$$v\simeq e^{-\sqrt{-2\varepsilon}\,x}\quad\text{oder}\quad v\simeq e^{\sqrt{-2\varepsilon}\,x}\quad . \qquad (13)$$

Nur $\varepsilon<0$ kommt in Frage, da andernfalls oszillierende und nicht normierbare Lösungen auftreten. Im allgemeinen wird v den exponentiell anwachsenden Beitrag enthalten und dann nicht normierbar sein. Es gilt also $\varepsilon<0$ so zu bestimmen, daß eine wie $v\simeq x^{\ell}$ (bei $x\to 0$) beginnende Lösung der Differentialgleichung (8) bei $x\to\infty$ exponentiell abfällt.

Setzt man

$$z(x)=x\,v(x)\quad\text{und}\quad W_{eff}(x)=\frac{1}{2}\frac{\ell(\ell+1)}{x^2}+W(x)\quad , \qquad (14)$$

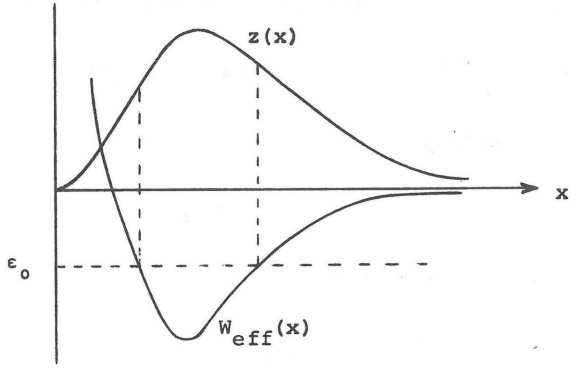
so kann man statt (8) auch

$$z''(x) = 2(W_{eff}(x) - \varepsilon)\, z(x) \qquad (15)$$

lösen, mit

$$z(x) = x^{\ell+1}(1 + \ldots) \quad \text{bei} \quad x \to 0 \quad . \qquad (16)$$

Wählt man ε nur genügend negativ, so wird z stets positiv sein und bei $x \to \infty$ gegen $+\infty$ streben. Läßt man ε wachsen, dann strebt z bei $x \to \infty$ immer schwächer gegen ∞. Falls W_{eff} in einem genügend großen Gebiet negativ ist, kann nun der Fall eintreten, daß z bei $x \to \infty$ verschwindet.



Man hat dann den gebundenen Zustand (zum vorgegebenen ℓ) mit der tiefsten Energie ε_0 gefunden.

Wird ε noch weiter erhöht, dann geht z durch Null und strebt bei $x \to \infty$ gegen $-\infty$. Läßt man nun ε weiter wachsen, dann kann der Fall eintreten, daß z schließlich von unten gegen 0 strebt. Man hat dann den ersten angeregten gebundenen Zustand (zum vorgegebenen ℓ) gefunden, dessen

Energie mit ε_1 bezeichnet werden soll. Man sieht:

Es sei z_{n_0} eine Lösung von (15), (16), mit $\varepsilon = \varepsilon_{n_0}$, die bei $x \to \infty$ gegen Null strebt und genau n_0 Nullstellen im Gebiet $0 < x < \infty$ besitzt. Die ε_{n_0} sind die (dimensionslosen) Energien der gebundenen Zustände, und es gilt

$$\varepsilon_0 < \varepsilon_1 < \varepsilon_2 \ldots < 0 \quad . \tag{17}$$

Man nennt die Anzahl n_0 der Nullstellen der radialen Wellenfunktion z oder v auch radiale Quantenzahl.

Für die numerische Behandlung ist die Funktion

$$y(x) = x^{-\ell}\, v(x) \tag{18}$$

am besten geeignet. Sie muß die Differentialgleichung

$$y''(x) = -\frac{2(\ell+1)}{x}\, y'(x) + 2(W(x) - \varepsilon)\, y(x) \tag{19}$$

erfüllen. Die Anfangswerte sind

$$y(0) = 1 \quad , \qquad y'(0) = -\frac{\alpha}{\ell+1} \quad , \tag{20}$$

wenn das Potential die Form

$$W(x) = -\frac{\alpha}{x} + W_{reg}(x) \tag{21}$$

(mit einer bei $x \to 0$ regulären Funktion W_{reg}) hat. Es ist dann

$$y''(0) = \frac{\frac{\alpha^2}{\ell+1} + W_{reg}(0) - \varepsilon}{\ell + \frac{3}{2}} \tag{22}$$

zu setzen. Will man für vorgegebenes ℓ den n_0. angeregten Zustand ermitteln, muß man so vorgehen:

Man wählt irgendein $\varepsilon < 0$. Dann integriert man (19)

mit (20) und zählt die Anzahl $n_0(x)$ der Nullstellen bis x. Falls $n_0(x) > n_0$ wird, bricht man ab und weiß: $\varepsilon_{n_0} < \varepsilon$. Sei $\bar{x}$ so, daß $W_{eff}(x)$ für $x > \bar{x}$ nur noch wächst. Falls simultan $x > \bar{x}$, $W_{eff}(x) > \varepsilon$ und $sgn(z(x)) = sgn(z'(x))$ eintritt, weiß man, daß für noch größere x keine Nullstelle von z mehr auftreten kann. Man bricht ab und weiß: $\varepsilon_{n_0} > \varepsilon$. Durch Intervallschachtelung läßt sich so ε_{n_0} beliebig genau berechnen.

Das folgende Programm ist für

$$W(x) = -\frac{1}{x} \tag{23}$$

geschrieben. Dann ist

$$\alpha = 1 \tag{24}$$

$$W_{reg}(0) = 0 \tag{25}$$

$$\bar{x} = \ell(\ell+1) \tag{26}$$

zu setzen. Es sind nur die den Gleichungen (23) bis (26) entsprechenden Befehle (im Programm durch 23 bis 26 numeriert) zu ändern, wenn ein anderes Potential behandelt werden soll.

Mit Hilfe des Unterprogramms

```
SUBROUTINE RK2(H,X,Y,YP)
A1=YP*H
B1=DIFF(X,Y,YP)*H
A2=(YP+B1/2.)*H
B2=DIFF(X+H/2.,Y+A1/2.,YP+B1/2.)*H
A3=(YP+B2/2.)*H
B3=DIFF(X+H/2.,Y+A2/2.,YP+B2/2.)*H
A4=(YP+B3)*H
B4=DIFF(X+H,Y+A3,YP+B3)*H
X=X+H
Y=Y+(A1+2.*A2+2.*A3+A4)/6.
YP=YP+(B1+2.*B2+2.*B3+B4)/6.
RETURN
END
```

wird die Differentialgleichung

$$y'' = \text{diff}(x,y,y')$$

integriert. Durch den Befehl

```
CALL RK2(H,X,Y,YP)
```

wird x durch x+h, y = y(x) durch y(x+h) und y' = y'(x) durch y'(x+h) ersetzt. Die Funktion diff(x,y,y') wird mit dem folgenden Unterprogramm berechnet:

```
      FUNCTION DIFF(X,Y,YP)
      REAL L
      COMMON L,EPS
      IF(X.GT.Ø.) GO TO 1
 24   ALPHA=1.
 25   WREGØ=Ø.
      DIFF=(ALPHA**2/(L+1.)+WREGØ-EPS)/(L+1.5)
      RETURN
  1   DIFF=-2.*((L+1.)/X)*YP+2.*(W(X)-EPS)*Y
      RETURN
      END
```

Das Unterprogramm

```
      FUNCTION W(X)
 23   W=-1./X
      RETURN
      END
```

liefert das Potential.

Die eigentliche Berechnung der Bindungsenergien ε_{n_o} besorgt das folgende Unterprogramm:

```
      SUBROUTINE BSE(NØ)
      REAL L
      COMMON L,EPS
26    XB=L*(L+1.)
      EU=Ø.
      EL=-1.Ø24
      DO 1 I=1,11
      EPS=.5*(EL+EU)
      X=Ø.
      Y=1.
24    ALPHA=1.
      YP=-ALPHA/(L+1.)
      YOLD=1.
      NØX=Ø
2     CALL RK2(.Ø2,X,Y,YP)
      IF(Y*YOLD.GT.Ø.) GO TO 3
      NØX=NØX+1
      IF(NØX.GT.NØ) GO TO 4
3     YOLD=Y
      IF(X.LE.XB) GO TO 2
      WEFF=W(X)+.5*L*(L+1.)/(X*X)
      IF(WEFF.LT.EPS) GO TO 2
      Z=Y*X
      ZP=(L+1.)*Y+X*YP
      IF(Z*ZP.LT.Ø.) GO TO 2
      EL=EPS
      GO TO 1
4     EU=EPS
1     CONTINUE
      EPS=.5*(EL+EU)
      RETURN
      END
```

Zur Stelle EL = EPS gelangt der Computer nur, wenn simultan $n_0(x) \leq n_0$, $x > \bar{x}$, $W_{eff} \geq \varepsilon$ und sgn(yx) = sgn((ℓ+1)y+y'x) erfüllt ist. Die letztere Bedingung ist mit sgn(z) = sgn(z') äquivalent. EL = EPS bewirkt, daß die folgende Integration von (19) mit einem größeren ε versucht wird. Zur Stelle EU = EPS gelangt der Computer nur, wenn $n_0(x) > n_0$ eingetreten ist. Die folgende Integration von (19) wird dann mit einem kleineren ε versucht.

Das Hauptprogramm

```
      REAL L
      COMMON L,EPS
      WRITE(1,700)
700   FORMAT( 12H NØ  L   EPS/)
      N=1
1     IL=Ø
2     NØ=N-IL-1
      L=FLOAT(IL)
      CALL BSE(NØ)
      WRITE(1,800) NØ,IL,EPS
800   FORMAT(2X,I1,2X,I1,2X,F6.3)
      IL=IL+1
      IF(IL.LT.N) GO TO 2
      N=N+1
      GO TO 1
      STOP
      END
```

erbrachte die folgenden (dimensionslosen) Energieeigenwerte für das Potential $W = -\frac{1}{x}$:

NØ	L	EPS
Ø	Ø	-Ø.5ØØ
1	Ø	-Ø.125
Ø	1	-Ø.125
2	Ø	-Ø.056
1	1	-Ø.056
Ø	2	-Ø.056
3	Ø	-Ø.Ø31
2	1	-Ø.Ø31
1	2	-Ø.Ø31
Ø	3	-Ø.Ø31

§20. Wasserstoffatom

Die gebundenen Zustände des Wasserstoffatoms kann man auch analytisch ermitteln. Wir setzen das Proton (wegen seiner großen Masse) als bei $\vec{x} = 0$ ruhend voraus, sodaß man für die Wellenfunktion $\psi(\vec{x})$ des Elektrons die Gleichungen

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{x}) - \frac{e^2}{|\vec{x}|}\psi(\vec{x}) = E\,\psi(\vec{x}) \tag{1}$$

$$\int d^3x\ |\psi(\vec{x})|^2 < \infty \tag{2}$$

zu lösen hat. Mit (2) ist durch Normieren natürlich auch $\int d^3x\ |\psi(\vec{x})|^2 = 1$ erreichbar. Die Zustände mit schwankungsfreiem L^2 und L_3 sind

$$\psi(\vec{x}) = u(r)\,Y_{\ell,m}(\theta,\phi) \quad , \tag{3}$$

und die radiale Wellenfunktion u genügt der radialen Schrödingergleichung (19.1) mit dem Coulombpotential

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \quad . \tag{4}$$

Als Referenzlänge wird der sog. Bohrsche Radius

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529\ \text{Å} \tag{5}$$

benützt. Energien werden dann in Einheiten von

$$\frac{\hbar^2}{ma^2} = \frac{me^4}{\hbar^2} = 27.2\ \text{eV} \tag{6}$$

gemessen,

$$E = \epsilon\,\frac{me^4}{\hbar^2} \quad , \tag{7}$$

und mit den durch (19.7) definierten Größen schreibt sich die radiale Schrödingergleichung als

$$-\frac{1}{2}\,v''(x) - \frac{1}{x}\,v'(x) + \{-\frac{1}{x} + \frac{1}{2}\,\frac{\ell(\ell+1)}{x^2} - \varepsilon\}\,v(x) = 0 \quad .(8)$$

Mit

$$\kappa = \sqrt{-2\varepsilon} \tag{9}$$

setzt man

$$v(x) = x^{\ell}\, e^{-\kappa x} \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu\, x^\nu \tag{10}$$

an (um zwischen (19.11) und (19.13) zu interpolieren). (10) in (8) eingesetzt, ergibt für den Koeffizienten vor $e^{-\kappa x}\, x^{\ell+\nu-1}$:

$$c_{\nu+1}\{-\frac{1}{2}(\ell+\nu+1)(\ell+\nu+2) + \frac{1}{2}\,\ell(\ell+1)\} +$$

$$+ c_\nu\{\kappa(\ell+\nu+1) - 1\} = 0 \quad , \tag{11}$$

also

$$\frac{c_{\nu+1}}{c_\nu} = \frac{2\{\kappa(\ell+\nu+1) - 1\}}{(\ell+\nu+1)(\ell+\nu+2) - \ell(\ell+1)} \quad . \tag{12}$$

Man beachte, daß der Nenner der rechten Seite von (12) stets positiv ist. Für große ν gilt

$$\frac{c_{\nu+1}}{c_\nu} \simeq \frac{2\kappa}{\nu} \tag{13}$$

woraus dann

$$c_\nu \simeq \frac{(2\kappa)^\nu}{\nu!} \quad , \tag{14}$$

$$v(x) \approx x^{\ell} e^{\kappa x} \tag{15}$$

folgt. Im allgemeinen ist (10) also nicht normierbar. Wenn allerdings ein Koeffizient verschwindet, dann verschwinden auch alle Koeffizienten mit höherem Index und v wird normierbar. Dieser Fall tritt genau dann ein, wenn κ^{-1} eine positive ganze Zahl n ist. Es sei n_o der Index, sodaß $c_{n_o} \neq 0$ und $c_\nu = 0$ für $\nu > n_o$ gilt. Für n_o kommen 0,1,... in Frage. Bei vorgegebenem ℓ und n_o gibt es eine normierbare Lösung genau dann, falls

$$\varepsilon = -\frac{\kappa^2}{2} = -\frac{1}{2n^2} \quad \text{mit} \quad n = n_o + \ell + 1 \tag{16}$$

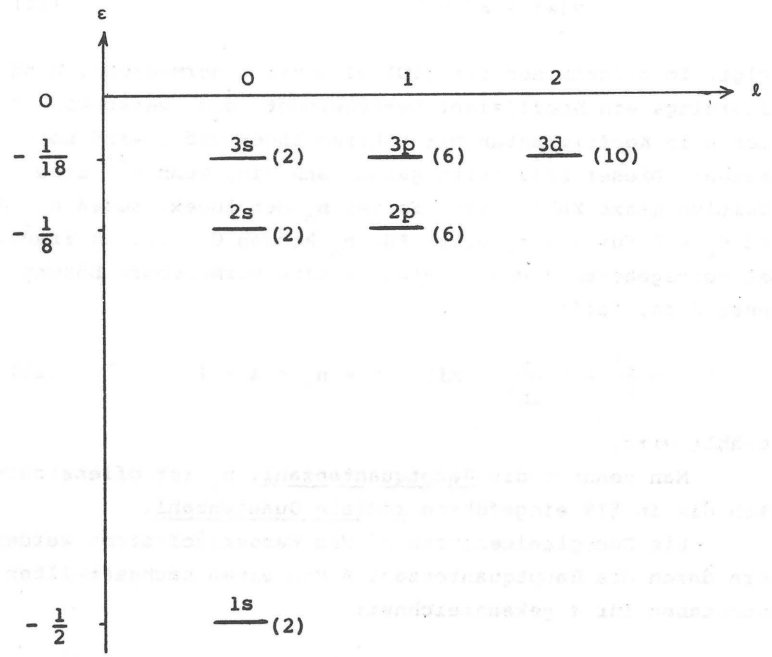
gewählt wird.

Man nennt n die <u>Hauptquantenzahl</u>. n_o ist offensichtlich die in §19 eingeführte <u>radiale Quantenzahl</u>.

Die Energieeigenzustände des Wasserstoffatoms werden gern durch die Hauptquantenzahl n und einen nachgestellten Buchstaben für ℓ gekennzeichnet:

ℓ	0	1	2	3	4	5	...
Symbol	s	p	d	f	g	h	...

In dieser Notation sind die Energieeigenwerte der tiefsten gebundenen Zustände



Die Zahl in Klammern gibt den Entartungsgrad $2(2\ell+1)$ an: die Zustände mit Elektronenspin ↑ und ↓ (siehe §22) und $m = -\ell, -\ell+1, \ldots, \ell$ haben die gleiche Energie.

Aus (12) lassen sich die Energieeigenfunktionen berechnen. Man findet

$$v_{1s}(x) = 2\, e^{-x}$$

$$v_{2s}(x) = \sqrt{1/2}\ (1 - \tfrac{x}{2})\ e^{-x/2}$$

$$v_{2p}(x) = \sqrt{1/24}\ x\ e^{-x/2}$$

$$v_{3s}(x) = \sqrt{4/27}\,(1 - \tfrac{2}{3}\,x + \tfrac{2}{27}\,x^2)\,e^{-x/3} \qquad (17)$$

$$v_{3p}(x) = \sqrt{32/2187}\,x\,(1 - \tfrac{x}{6})\,e^{-x/3}$$

$$v_{3d}(x) = \sqrt{8/98415}\,x^2\,e^{-x/3}$$

usw., sodaß man

$$\phi_{n\ell m}(\vec{x}) = a^{-3/2}\,v_{n\ell}(\tfrac{r}{a})\,Y_{\ell,m}(\theta,\phi) \qquad (18)$$

für die Energieeigenfunktionen des Wasserstoffatoms schreiben kann.

Man vergleiche das Ergebnis (16) mit den vom Computer berechneten Werten (§19)!

Aufgaben

1) Man überprüfe, daß die radialen Wellenfunktionen (17) im Gebiet $0 < x < \infty$ tatsächlich $n_o = n - \ell - 1$ Nullstellen haben.

2) Man gebe die Wellenlängen (in Å) der Spektrallinien $2p \to 1s$, $3p \to 1s$, $3s \to 2p$ an (vgl. die Diskussion nach (11.2)).

§21. Wasserstoffatom im elektrischen Feld

Man betrachtet ein Wasserstoffatom in einem äußeren elektrischen Feld. Die Feldstärke E sei homogen und weise in 3-Richtung. Mit $\vec{X}$ und $\vec{P}$ als Ort und Impuls des Elektrons ist dessen Energie nun

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} - \frac{e^2}{|\vec{X}|} + e\,E\,X_3 \quad . \tag{1}$$

Dieser Hamiltonoperator hat die Form

$$H = H_o + V \quad , \tag{2}$$

wobei

$$H_o = \frac{\vec{P}^2}{2m} - \frac{e^2}{|\vec{X}|} \tag{3}$$

das ungestörte Wasserstoffatom beschreibt und

$$V = e\,E\,X_3 \tag{4}$$

dessen Energieeigenzustände und -werte verändert. Es ist zweckmäßig, alle Größen in den aus $\hbar$, m = Elektronenmasse und e = Elementarladung gebildeten atomphysikalischen Einheiten auszudrücken:

Größe	atomphysikalische Einheit
Länge	$a = \hbar^2/me^2 = 0.529$ Å
Energie	$e^2/a = 27.2$ eV
Zeit	$\hbar^3/me^4 = 2.42\times10^{-17}$ s
el. Feldstärke	$e/a^2 = 5.15\times10^9$ V cm^{-1}
mag. Feldstärke	$e/a^2 = 1.72\times10^7$ Gauß

Aus (1), nämlich

$$\frac{H}{e^2/a} = \frac{1}{2}\left(\frac{\vec{p}}{\hbar/a}\right)^2 - \left|\frac{\vec{x}}{a}\right|^{-1} + \frac{E}{e/a^2}\,\frac{x_3}{a} \quad , \tag{5}$$

wird dann einfach

$$H = \frac{1}{2}\,\vec{p}^{\,2} - |\vec{x}|^{-1} + E\,x_3 \quad . \tag{6}$$

H, $\vec{p}$, $\vec{x}$, E in (6) sind Energie, Impuls, Ort bzw. elektrische Feldstärke in atomphysikalischen Einheiten. Man gelangt zu Gleichungen mit dimensionslosen Größen vom Typ (6), indem man $\hbar = e = m = 1$ setzt. Beispielsweise genügen Ort und Impuls in (6) den kanonischen Vertauschungsregeln

$$[X_k, P_j] = i\,\delta_{kj}\,I \quad . \tag{7}$$

Wir werden am Beispiel (6) ein wichtiges Näherungsverfahren zur Berechnung von Energieeigenwerten behandeln: die Beschränkung auf endlich viele Basiszustände.

Es sei ϕ_1, ϕ_2 ... ein vollständiges Orthonormalsystem von Wellenfunktionen. Es sei ψ ein Eigenzustand mit Eigenwert E von H. Dieser wird nach den ϕ_α entwickelt:

$$\psi = \sum_\alpha c_\alpha\,\phi_\alpha \qquad \text{mit} \qquad c_\alpha = (\phi_\alpha, \psi) \quad . \tag{8}$$

Indem man $(\phi_\beta, (H-E)\psi)$ ausschreibt, findet man

$$\sum_\alpha (H_{\beta\alpha} - E\,\delta_{\beta\alpha})\,c_\alpha = 0 \qquad \text{(alle } \beta\text{)} \tag{9}$$

als die zu

$$(H - E)\,\psi = 0 \tag{10}$$

äquivalente Gleichung. Dabei ist $H_{\beta\alpha}$ als

$$H_{\beta\alpha} = (\phi_\beta, H\phi_\alpha) = \int d^3x\, \phi_\beta^* H\, \phi_\alpha \qquad (11)$$

definiert. Mit anderen Worten: Es müssen die Eigenwerte E der $\infty\times\infty$-Matrix $H_{\beta\alpha}$ berechnet werden. Sie werden durch die Eigenwerte von N×N-Untermatrizen von $H_{\beta\alpha}$ approximiert. Wenn man die Basis ϕ_α geschickt wählt, ergeben sich schon für kleine N gute Näherungen.

Im Falle (6) ist $V = E\, X_3$ unter Laborbedingungen ($E \ll 1$, d.h. el. Feldstärke $\ll 10^{10}$ V cm^{-1}) eine kleine Störung zu $H_o = \frac{1}{2}\vec{P}^2 - |\vec{X}|^{-1}$. Man wählt daher für ϕ_α die Eigenfunktionen (20.18) von H_o, weil dann die Nichtdiagonalelemente

$$V_{\beta\alpha} = E(\phi_\beta, X_3\, \phi_\alpha)$$

klein sind. Es wird gemäß

α	1	2	3	4	5	6	...
$n\ell$	1s	2s	2p	3s	3p	3d	...

numeriert und m = 0 gewählt, denn $(\phi_\beta, H_o\, \phi_\alpha)$ und $(\phi_\beta, V\, \phi_\alpha)$ verschwinden nur dann nicht, wenn die L_3-Eigenwerte von ϕ_α und ϕ_β übereinstimmen (vgl. Aufgabe 1). Die Matrix $H_{\beta\alpha}$ sieht dann so aus:

β \ α =	1	2	3	4	5	6	
1	-1/2	0	0.74E	0	0.30E	0	...
2	0	-1/8	-3.00E	0	1.75E	0	...
3	0.74E	-3.00E	-1/8	0.54E	0	2.45E	...
4	0	0	0.54E	-1/18	-7.35E	0	...
5	0.30E	1.75E	0	-7.35E	-1/18	-5.20E	...
6	0	0	2.45E	0	-5.20E	-1/18	...
.	.	.	.	.	.	.	...

Beispielsweise entsteht die Eintragung H_{13} durch

$$H_{13} = V_{13} = (\Phi_{100}, V\,\Phi_{210}) =$$

$$E \int_0^\infty dx\, x^2\, v^{\ddot{}}_{1s}(x)\, x\, v_{2p}(x) \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{1} d\cos\theta\; Y^{\ddot{}}_{00}(\theta,\phi) \cos\theta\; Y_{10}(\theta,\phi) =$$

$$E\; 2\sqrt{1/24} \int_0^\infty dx\, x^4\, e^{-3x/2}\; 2\pi\; \sqrt{1/4\pi}\; \sqrt{3/4\pi} \int_{-1}^{1} d\cos\theta\; \cos^2\theta =$$

$$= \sqrt{2}\; 2^7\; 3^{-5}\; E = 0.7449\; E \quad . \qquad (12)$$

a) Die 1×1-Matrix H_{11} liefert den Eigenwert $E_1 = -1/2$, also keinen Einfluß von E.

b) Die 2×2-Matrix

$$\begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{vmatrix}$$

liefert die Eigenwerte $E_1 = -1/2$ und $E_2 = -1/8$, also auch keinen Einfluß von E.

c) Die 2×2-Matrix

$$\begin{vmatrix} H_{22} & H_{23} \\ H_{32} & H_{33} \end{vmatrix}$$

liefert zwei Eigenwerte als Lösungen der Gleichung

$$(-\tfrac{1}{8} - E)(-\tfrac{1}{8} - E) - 9E^2 = 0 \quad , \tag{13}$$

also

$$E_2 = -\tfrac{1}{8} - 3E \tag{14}$$

$$E_3 = -\tfrac{1}{8} + 3E \quad . \tag{15}$$

d) Die 2×2-Matrix

$$\begin{vmatrix} H_{11} & H_{13} \\ H_{31} & H_{33} \end{vmatrix}$$

liefert zwei Eigenwerte als Lösungen der Gleichung

$$(-\tfrac{1}{2} - E)(-\tfrac{1}{8} - E) - 0.55E^2 = 0 \quad , \tag{16}$$

also

$$E_1 = -\tfrac{1}{2} - 1.48E^2 + \ldots \tag{17}$$

$$E_2 = -\tfrac{1}{8} + 1.48E^2 + \ldots \tag{18}$$

e) Die 3×3-Matrix

$$\begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} \end{vmatrix}$$

liefert drei Eigenwerte als Lösungen der Gleichung

$$(-\tfrac{1}{2} - E)(-\tfrac{1}{8} - E)^2 - 0.55(-\tfrac{1}{8} - \bar{E})E^2 - 9(-\tfrac{1}{2} - \bar{E})E^2 = 0 \,, \tag{19}$$

also

$$E_1 = -\tfrac{1}{2} - 1.48E^2 + \ldots \tag{20}$$

$$E_2 = -\tfrac{1}{8} - 3E + \ldots \tag{21}$$

$$E_3 = -\tfrac{1}{8} + 3E + \ldots \quad . \tag{22}$$

Man sieht, daß das Hinzunehmen des 1s-Zustandes zu c) die Eigenwerte E_2 und E_3 in der E-linearen Näherung nicht mehr ändert. Ebenso ändert das Hinzunehmen des 2s-Zustandes zu d) nichts mehr an der E-quadratischen Näherung für E_1.

Wir brechen die näherungsweise Berechnung der Energieeigenwerte hier ab und diskutieren die Ergebnisse:

Bringt man ein Wasserstoffatom in ein elektrisches Feld, dann spalten die sonst entarteten Energieniveaus 2s, 2p auf, und zwar linear mit der Feldstärke. Die Kreisfrequenzen der Spektrallinien für den Übergang in das 1s-Niveau werden demzufolge linear mit der Feldstärke verschoben (linearer Stark-Effekt).

Bekanntlich ist die Ableitung der Energie eines Teilchens nach der elektrischen Feldstärke dessen Dipolmoment. Das Wasserstoffatom im Grundzustand E_1 hat daher das zum angelegten Feld E proportionale Dipolmoment

$$d = \alpha E \quad ,$$

wobei die Polarisierbarkeit α nach (20) näherungsweise $\alpha_{app} = 3.0 \; a^3 = 4.4\times10^{-25}$ cm^3 beträgt. (Die atomphysikalische Einheit der Polarisierbarkeit ist a^3). Nimmt man die Zustände 1s, 2p, 3p mit, erhält man $\alpha_{app} = 3.4a^3 = 5.0\times10^{-25}$ cm^3. Der experimentelle Wert ist $\alpha_{exp} = (6\pm2)\times10^{-25}$ cm^3, die genaue Rechnung ergibt $\alpha_{th} = 6.26\times10^{-25}$ cm^3.

Aufgaben

1) Es sei A ein mit H kommutierender hermitischer Operator, und ϕ_α seien Eigenzustände von A mit Eigenwerten a_α. Man zeige, daß $H_{\beta\alpha} = (\phi_\beta, H\,\phi_\alpha)$ verschwindet, falls $a_\beta \neq a_\alpha$ gilt.

2) Man zeige, daß $V = E\,X_3$ nur Matrixelemente zwischen Zuständen verschiedener Parität haben kann (vgl. §18, Aufgabe 1).

3) Man bestimme die Energieeigenwerte der 3×3-Matrix

$$\begin{vmatrix} H_{44} & H_{45} & H_{46} \\ H_{54} & H_{55} & H_{56} \\ H_{64} & H_{65} & H_{66} \end{vmatrix} \quad .$$

§22. Spin

Wenn H_0 die Bewegung eines Teilchens ohne äußeres elektrisches Feld beschreibt, dann ist die Observable H = = "Energie" bei Anwesenheit eines homogenen elektrischen Feldes $\vec{E}$ durch

$$H = H_0 - \vec{d}\,\vec{E} \tag{1}$$

gegeben. $\vec{d}$ sind die drei Komponenten der Observablen "elektrisches Dipolmoment". Sie werden durch

$$\vec{d} = q\,\vec{X} \tag{2}$$

definiert, mit q als Ladung des Teilchens und $\vec{X}$ als "Ort des Teilchens". (Man vergleiche (1) und (2) mit (21.2) und (21.4)). Bringt man das Teilchen in ein homogenes Magnetfeld $\vec{B}$, dann ist die Energie durch

$$H = H_0 - \vec{m}\,\vec{B} \tag{3}$$

gegeben. $\vec{m}$ sind die drei Komponenten der Observablen "magnetisches Dipolmoment". Was ist der zu (2) analoge Zusammenhang zwischen $\vec{m}$ und anderen Observablen?

Nach der klassischen (also Quanteneffekte vernachlässigenden) Theorie gilt $\vec{m} \sim \vec{L}$, d.h. magnetisches Moment und Bahndrehimpuls sind proportional. Daraus würde z.B. folgen, daß die Grundzustandsenergie des Wasserstoffatoms sich durch ein angelegtes Magnetfeld $\vec{B}$ nicht ändert, da in diesem Falle $\vec{m}$ den Eigenwert 0 hätte. Tatsächlich reagiert aber ein Wasserstoffatom im Grundzustand auf das Magnetfeld. Die Energie spaltet wie

$$\langle H \rangle = -\frac{1}{2}\frac{me^4}{\hbar^2} \pm \frac{1}{2}\mu_S B \qquad (4)$$

auf. $\vec{m}$ enthält demnach neben dem zu $\vec{L}$ porportionalen Term noch einen zweiten Anteil:

$$\vec{m} = \mu_L \frac{\vec{L}}{\hbar} + \mu_S \frac{\vec{S}}{\hbar} \quad . \qquad (5)$$

Jede Komponente von $\vec{S}$ hat (im Falle des Elektrons) die Eigenwerte $\pm \frac{1}{2}\hbar$.

Die Tatsache, daß unter Drehungen des Bezugssystems drei Observable $\vec{A}$ sich wie ein Vektor transformieren, drückt sich durch

$$[J_k, A_m] = i\hbar\, \varepsilon_{kmn}\, A_n \qquad (6)$$

aus (siehe Anhang). Die $\vec{J}$ sind dabei die in §17 eingeführten Komponenten der Observablen "Drehimpuls". $\vec{X}$, $\vec{P}$, $\vec{L}$ und $\vec{m}$ sind genau dann Vektoren, falls

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \qquad (7)$$

gilt, S_k mit $\vec{X}$, $\vec{P}$ (und daher mit $\vec{L}$) vertauscht und

$$[S_k, S_m] = i\hbar\, \varepsilon_{kmn}\, S_n \qquad (8)$$

erfüllt ist. Man nennt $\vec{S}$ den "Spin-Drehimpuls" (oder kürzer "Spin") des betreffenden Teilchens.

Nach der in §17 entwickelten Theorie sind die Eigenwerte von $S^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2$ durch $s(s+1)\hbar^2$ gegeben, wobei s ganz- oder halbzahlig sein kann. Jedes Teilchen besitzt eine charakteristische Spinquantenzahl s:

s	Teilchen (Beispiele)
0	Pion, He^4-Kern = α-Teilchen
1/2	Elektron, Positron, Proton, Neutron, He^3-Kern
1	ρ-Meson, H^2-Kern = Deuteron
3/2	Δ-Nukleon, Be^9-Kern
.	.
.	.
.	.
9/2	Kr^{83}-Kern

Weil $\langle\vec{S}\rangle$ durch $s\hbar$ beschränkt ist, $\langle\vec{L}\rangle$ aber beliebig groß werden kann, kommt im klassischen Grenzfall der Spin nicht vor.

In der Quantenphysik macht sich der Spin durch zwei Effekte bemerkbar:

1) Außer dem translatorischen Freiheitsgrad besitzen Elektron, Proton, Neutron, ... noch den Spin-Freiheitsgrad. Neben $\vec{X}$, oder $\vec{P}$ und daraus abgeleiteten Observablen muß auch der Spin gemessen werden, um einen Zustand festzulegen. Immer dann, wenn es darauf ankommt, ob zwei Zustände gleich oder verschieden sind (z.B. Pauli-Prinzip, siehe §23), spielt der Spin eine Rolle.
2) Der Spin ist, wegen (3) und (5), an das Magnetfeld gekoppelt. Die Konstante μ_L in (5) hat den klassischen Wert

$$\mu_L = \frac{q\hbar}{2Mc} \quad , \tag{9}$$

mit q als Ladung und M als Masse des Teilchens.
Die Konstante μ_S in (5) ist experimentell bestimmt worden:

Teilchen	magn. Moment $\mu = s \cdot \mu_S$
Elektron e	$-1.00\ e\hbar/2mc$ $\quad (m = M_e)$
Proton p	$+2.79\ e\hbar/2M_pc$
Neutron n	$-1.91\ e\hbar/2M_pc$
Deuteron D	$+0.85\ e\hbar/2M_pc$

Die folgenden Bemerkungen gelten für ein Teilchen mit Spinquantenzahl s = 1/2.

Der Zustand des Teilchens wird durch eine Wellenfunktion ψ festgelegt, die vom diskreten Argument $\sigma = \uparrow, \downarrow$ und von den kontinuierlichen Argumenten $\vec{x}$ abhängt. $\vec{X}$, $\vec{P}$, $\vec{L}$ ... wirken nur auf die Ortsvariable, etwa

$$(\vec{X}\ \psi)(\uparrow\vec{x}) = \vec{x}\ \psi(\uparrow\vec{x}) \quad ; \qquad (\vec{X}\ \psi)(\downarrow\vec{x}) = \vec{x}\ \psi(\downarrow\vec{x}) \quad . \tag{10}$$

Die Spinoperatoren bewirken

$$(S_3\ \psi)(\uparrow\vec{x}) = \frac{1}{2}\hbar\ \psi(\uparrow\vec{x}) \quad ; \quad (S_3\ \psi)(\downarrow\vec{x}) = -\frac{1}{2}\hbar\ \psi(\downarrow\vec{x}) \tag{11}$$

$$(S_+\ \psi)(\uparrow\vec{x}) = \hbar\ \psi(\downarrow\vec{x}) \quad ; \quad (S_+\ \psi)(\downarrow\vec{x}) = 0 \tag{12}$$

$$(S_-\ \psi)(\uparrow\vec{x}) = 0 \quad ; \qquad (S_-\ \psi)(\downarrow\vec{x}) = \hbar\ \psi(\uparrow\vec{x}) \quad , \tag{13}$$

wobei

$$S_+ = S_1 + iS_2 \tag{14}$$

$$S_- = S_1 - iS_2 \tag{15}$$

bedeutet.

Man sagt, das Teilchen sei $\uparrow$ polarisiert, wenn $\psi(\downarrow\vec{x})$ für alle $\vec{x}$ verschwindet.

Der Grundzustand eines Elektrons im Coulombpotential eines Protons ist zweifach entartet: der Fall der $\uparrow$-Polarisierung wird durch

$$\psi(\uparrow\vec{x}) = \Phi_{100}(\vec{x}) \quad , \qquad \psi(\downarrow\vec{x}) = 0 \quad , \tag{16}$$

der Fall der ↓-Polarisierung durch

$$\psi(\uparrow\vec{x}) = 0 \quad , \qquad \psi(\downarrow\vec{x}) = \Phi_{100}(\vec{x}) \tag{17}$$

beschrieben. Im Magnetfeld $\mathcal{B}$ (in 3-Richtung) findet man für die Energie

$$H = H_o - (-\frac{e}{2mc} L_3 - \frac{e}{mc} S_3)\, \mathcal{B} \tag{18}$$

die Erwartungswerte

$$\langle H\rangle_{\uparrow} = -\frac{1}{2}\frac{me^4}{\hbar^2} + \frac{e\hbar}{2mc}\mathcal{B} \qquad \text{im Zustand (16)}$$

$$\langle H\rangle_{\downarrow} = -\frac{1}{2}\frac{me^4}{\hbar^2} - \frac{e\hbar}{2mc}\mathcal{B} \qquad \text{im Zustand (17).}$$

Der Elektronenspin stellt sich also bevorzugt antiparallel zum Magnetfeld ein. Wegen $M_e/M_p \ll 1$ konnte der Protonenspin in guter Näherung unberücksichtigt bleiben.

Anhang

Es seien $\vec{A}$ drei Observable, die sich unter Drehungen des Koordinatensystems wie ein Vektor transformieren. Der Erwartungswert etwa von A_1 in einem beliebigen Zustand ψ kann auch als Erwartungswert des Operators $\cos\alpha A_1 + \sin\alpha A_2$ im Zustand ψ_R geschrieben werden, wenn ψ_R der ebenfalls um den Winkel α um die 3-Achse gedrehte Zustand ist:

$$\langle A_1\rangle = \int d^3x\ \psi\ A_1\ \psi = \int d^3x\ \psi_R(\cos\alpha A_1 + \sin\alpha A_2)\psi_R =$$

$$= \int d^3x\ \psi\ \{e^{\frac{i}{\hbar}\alpha J_3}(\cos\alpha A_1 + \sin\alpha A_2)\ e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha J_3}\}\psi \quad ,$$

wegen (17.3). Da ψ beliebig ist, folgt

$$A_1 = e^{\frac{i}{\hbar}\alpha J_3}(\cos\alpha A_1 + \sin\alpha A_2)\, e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha J_3} =$$

$$= A_1 + \alpha\{\frac{i}{\hbar}(J_3 A_1 - A_1 J_3) + A_2\} + \alpha^2 \ldots \quad ,$$

und daraus

$$[J_3, A_1] = i\hbar A_2 \quad .$$

Die Verallgemeinerung auf (6) bereitet keine Schwierigkeiten.

Aufgaben

1) Man zeige, daß

$$J^2 = L^2 + S^2 + L_+S_- + L_-S_+ + 2L_3S_3 \qquad (19)$$

gilt.

2) Man zeige, daß die Zustände (16) und (17) Eigenzustände auch von J^2 und J_3 sind. Mit welchen Eigenwerten?

3) Um wieviel eV spalten die Grundzustände des H-Atoms in einem Magnetfeld von 10 kGauß auf?

4) Man zeige, daß $\vec{X}$, $\vec{P}$, $\vec{L}$ und $\vec{S}$ Vektoren im Sinne von (6) sind.

5) Ein Skalar C ist durch

$$[J_k, C] = 0 \qquad (20)$$

definiert. Man zeige, daß $\vec{A}\cdot\vec{A} = A^2$ ein Skalar ist, wenn die Observablen $\vec{A}$ die Komponenten eines Vektors sind. Daraus folgt: Wenn die Energie H ein Skalar ist, sind die drei Komponenten $\vec{J}$ des Drehimpulses Erhaltungsgrößen.

§23. Identische Teilchen

Den Zustand eines Teilchens mit Spinquantenzahl s muß man durch die Wellenfunktion $\psi(\sigma\vec{x})$ beschreiben, wobei σ die Werte $-s,-s+1,\ldots,s$ durchläuft und $\vec{x}$ im dreidimensionalen Raum variiert. Es gilt

$$S_3\,\psi(\sigma\vec{x}) = \sigma\hbar\psi(\sigma\vec{x}) \quad \text{und} \quad \vec{X}\,\psi(\sigma\vec{x}) = \vec{x}\psi(\sigma\vec{x}) \tag{1}$$

sowie

$$\sum_{\sigma=-s}^{+s} \int d^3x\ |\psi(\sigma\vec{x})|^2 = 1 \quad . \tag{2}$$

(In §22 wurde $\uparrow$ für $\sigma = 1/2$ und $\downarrow$ für $\sigma = -1/2$ geschrieben, wenn $s = 1/2$ ist). Man nennt σ den Polarisationsindex, oder kürzer, die Polarisation des Teilchens.

Hat man zwei unterscheidbare Teilchen (etwa Elektron und Proton), dann muß man den Zustand dieses Systems durch eine Wellenfunktion $\psi(\sigma_1\vec{x}_1,\sigma_2\vec{x}_2)$ beschreiben.

Die Wahrscheinlichkeit dW_{12}, das Teilchen 1 im Volumen dV_1 bei $\vec{x}_1$ mit Polarisation σ_1 vorzufinden und das Teilchen 2 im Volumen dV_2 bei $\vec{x}_2$ mit Polarisation σ_2 vorzufinden, ist durch

$$dW_{12} = dV_1\,dV_2\ |\psi(\sigma_1\vec{x}_1,\sigma_2\vec{x}_2)|^2 \tag{3}$$

gegeben. Die Frage: mit welcher Wahrscheinlichkeit dW_1 befindet sich das Teilchen 1 im Volumen dV_1 bei $\vec{x}_1$ und hat die Polarisation σ_1? wird durch

$$dW_1 = dV_1 \sum_{\sigma_2} \int d^3x_2\ |\psi(\sigma_1\vec{x}_1,\sigma_2\vec{x}_2)|^2 \tag{4}$$

beantwortet, und da sich das Teilchen 1 irgendwo befinden und irgendeine Polarisation besitzen muß, gilt

$$\int dW_1 = 1 = \sum_{\sigma_1} \int d^3x_1 \sum_{\sigma_2} \int d^3x_2 |\psi(\sigma_1 \vec{x}_1, \sigma_2 \vec{x}_2)|^2 \quad . \qquad (5)$$

Die Situation wird komplizierter, wenn die beiden betrachteten Teilchen identisch sind.

Stellt man bei $\vec{x}_1$ einen Zähler mit Volumen dV_1 auf, der nur auf die Polarisation σ_1 anspricht, und bei $\vec{x}_2$ einen Zähler mit Volumen dV_2, der nur auf die Polarisation σ_2 anspricht, dann sprechen beiden Zähler simultan mit der Wahrscheinlichkeit

$$dW_{12} = dV_1 \, dV_2 \, |\psi(\sigma_1 \vec{x}_1, \sigma_2 \vec{x}_2)|^2 \qquad (6)$$

an. Man kann aber niemals feststellen, welches der beiden Teilchen in welchem Zähler nachgewiesen worden ist, weil sonst die Teilchen sich noch irgendwie unterscheiden müßten. Das bedeutet, daß

$$|\psi(\sigma_1 \vec{x}_1, \sigma_2 \vec{x}_2)|^2 = |\psi(\sigma_2 \vec{x}_2, \sigma_1 \vec{x}_1)|^2 \qquad (7)$$

zu gelten hat, um die Ununterscheidbarkeit der Teilchen zu garantieren. Das Vertauschen der Argumente $\sigma_1 \vec{x}_1 \leftrightarrow \sigma_2 \vec{x}_2$ wird durch den Permutationsoperator P dargestellt:

$$P\psi(\sigma_1 \vec{x}_1, \sigma_2 \vec{x}_2) = \psi(\sigma_2 \vec{x}_2, \sigma_1 \vec{x}_1) \quad . \qquad (8)$$

Im Falle identischer Teilchen müssen ψ und $P\psi$ den gleichen Zustand beschreiben, sich also nur um einen Faktor γ vom Betrag 1 unterscheiden. Wegen $P^2 = I$ muß auch $\gamma^2 = 1$ gelten, sodaß nur $\gamma = 1$ oder $\gamma = -1$ in Frage kommt. Die Natur realisiert (7) folgendermaßen:

Wenn die Spinquantenzahl ganzzahlig ist (solche Teilchen nennt man Bosonen), gilt

$$\psi(\sigma_1\vec{x}_1,\sigma_2\vec{x}_2) = +\psi(\sigma_2\vec{x}_2,\sigma_1\vec{x}_1) \quad . \tag{9}$$

Wenn die Spinquantenzahl s halbzahlig ist (solche Teilchen nennt man Fermionen), gilt

$$\psi(\sigma_1\vec{x}_1,\sigma_2\vec{x}_2) = -\psi(\sigma_2\vec{x}_2,\sigma_1\vec{x}_1) \quad . \tag{10}$$

Daß die Wellenfunktion von Fermionen (Elektron, Proton, Neutron) das Vorzeichen bei Vertauschung der Argumente $(\sigma_1\vec{x}_1) \leftrightarrow (\sigma_2\vec{x}_2)$ wechselt, diese Tatsache wird auch als Pauli-Prinzip oder Ausschließungsprinzip bezeichnet. Für Fermionen folgt nämlich

$$\psi(\sigma\vec{x},\sigma\vec{x}) = 0 \quad , \tag{11}$$

d.h. zwei Fermionen mit gleicher Polarisation können nicht am gleichen Ort sein. Bosonen können das. Für Fermionen gilt überhaupt ganz allgemein: Entwickelt man ψ nach einem vollständigen Orthonormalsystem von Einteilchenwellenfunktion χ_α,

$$\psi(\sigma_1\vec{x}_1,\sigma_2\vec{x}_2) = \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha\beta}\, \chi_\alpha(\sigma_1\vec{x}_1)\, \chi_\beta(\sigma_2\vec{x}_2) \tag{12}$$

dann folgt aus $P\psi = -\psi$ die Beziehung

$$c_{\alpha\beta} = -c_{\beta\alpha} \quad , \tag{13}$$

und insbesondere

$$c_{\alpha\alpha} = 0 \quad . \tag{14}$$

Mit anderen Worten, befindet sich ein Fermion im Zustand χ_α, dann ist derselbe Zustand für das zweite Fermion ausgeschlossen.

Wegen (9) bzw. (10) gibt es zwischen identischen Teilchen eine Korrelation auch dann, wenn gar keine Wechselwirkung vorhanden ist. Hat man beispielsweise ein würfelförmiges Gefäß mit Volumen $V = L^3$, $-L/2 \leq x_i \leq L/2$, dann sind die Energieeigenzustände eines Teilchens in diesem Gefäß durch die Wellenfunktionen

$$\phi_{\tau,\vec{n}}(\sigma\vec{x}) = \delta_{\tau\sigma}\left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \prod_{i=1}^{3} \cos \frac{\pi}{L} n_i x_i \qquad (15)$$

gegeben, mit $n_i = 1,2,\ldots$ und $\tau = -s,-s+1,\ldots,s$. Die zum Zustand $\phi_{\tau,\vec{n}}$ gehörende Energie ist

$$\varepsilon_{\tau,\vec{n}} = \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\pi^2 \vec{n}^2}{V^{2/3}} \quad . \qquad (16)$$

Bringt man N nicht wechselwirkende Teilchen in das Gefäß, dann ist im thermischen Gleichgewicht die mittlere Besetzungszahl $\langle \nu_{\tau,\vec{n}} \rangle_T$ des durch $\tau,\vec{n}$ numerierten Zustandes durch

$$\langle \nu_{\tau,\vec{n}} \rangle_T = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\tau,\vec{n}} - \mu}{k_B T}} \mp 1} \qquad (17)$$

gegeben. Hierbei ist k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und μ das chemische Potential. Es ist durch

$$\sum_{\tau,\vec{n}} \langle \nu_{\tau,\vec{n}} \rangle_T = N \qquad (18)$$

festgelegt. -/+ bezieht sich auf Bosonen/Fermionen. Man sieht, daß jeder Zustand $\tau,\vec{n}$ von Fermionen höchstens einfach besetzt sein kann, von Bosonen dagegen beliebig vielfach. Aus

$$\langle H\rangle_T = \sum_{\tau,\vec{n}} \langle \nu_{\tau,\vec{n}}\rangle_T \; \varepsilon_{\tau,\vec{n}} \tag{19}$$

berechnet man die thermodynamischen Zustandsfunktionen, und diese sind für Fermionen und Bosonen wegen des +/- -Zeichens in (9)/(10) gänzlich verschieden. Insbesondere ist (10) der Schlüssel zum Verständnis des Atomaufbaus.

Aufgaben

1) Man zeige, daß die 2-Elektronenzustände (20) - (23):

$$\begin{pmatrix} \psi(\uparrow\vec{x}_1,\uparrow\vec{x}_2) \\ \psi(\uparrow\vec{x}_1,\downarrow\vec{x}_2) \\ \psi(\downarrow\vec{x}_1,\uparrow\vec{x}_2) \\ \psi(\downarrow\vec{x}_1,\downarrow\vec{x}_2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \phi_u(\vec{x}_1,\vec{x}_2) \tag{20}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \phi_u(\vec{x}_1,\vec{x}_2) \tag{21}$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \phi_u(\vec{x}_1,\vec{x}_2) \tag{22}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \phi_g(\vec{x}_1,\vec{x}_2) \tag{23}$$

mit

$$\phi_u(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = -\phi_u(\vec{x}_2,\vec{x}_1) \quad \text{und} \quad \phi_g(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \phi_g(\vec{x}_2,\vec{x}_1)$$

die folgenden Eigenschaften haben:

a) Sie genügen dem Pauli-Prinzip

b) Sie sind Eigenzustände von S_3

c) Sie sind Eigenzustände von S^2.

Hierbei ist $\vec{S}^{(1)}$ der Spin des ersten, $\vec{S}^{(2)}$ der Spin des zweiten Teilchens, und $\vec{S} = \vec{S}^{(1)} + \vec{S}^{(2)}$ ist der Gesamtspin. Beispielsweise gilt

$$S_+^{(2)} \psi(\uparrow\vec{x}_1,\uparrow\vec{x}_2) = \psi(\uparrow\vec{x}_1,\uparrow\vec{x}_2) \quad .$$

Hinweis für c): Man kann auch

$$(21) \sim S_-(20) \quad , \quad (22) \sim S_-(21)$$

und

$$S_+(20) = 0 \quad , \quad S_+(23) = 0$$

zeigen.

2) Es sei $\vec{X}^{(1)}$ die Observable "Ort eines Teilchens" und $\vec{X}^{(2)}$ die Observable "Ort des anderen Teilchens". Man zeige, daß, wenn die Teilchen identisch sind, für die Erwartungswerte gilt: $\langle\vec{X}^{(1)}\rangle = \langle\vec{X}^{(2)}\rangle$. Damit ist die Frage: auf welches der beiden Teilchen bezieht sich $\vec{X}^{(1)}$? gegenstandslos. Hinweis: Die Wahrscheinlichkeit dW_1, ein Teilchen im Volumen dV_1 bei $\vec{x}_1$ nachzuweisen, ist durch

$$dW_1 = dV_1 \sum_{\sigma_1\sigma_2} \int d^3x_2 |\psi(\sigma_1\vec{x}_1,\sigma_2\vec{x}_2)|^2 \qquad (24)$$

gegeben. (Zwar werden σ_1,σ_2 und $\vec{x}_2$ nicht gemessen, sind aber meßbar). Der Erwartungswert von $\vec{X}^{(1)}$ ist dann $\langle\vec{X}^{(1)}\rangle = \int dW_1 \, \vec{x}_1$.

§24. Helium-Atom

Als typisches Mehrkörperproblem wird das He-Atom untersucht. Bei $\vec{X} = 0$ ruht ein He-Kern mit Ladung 2e. Die beiden Elektronenorte werden durch die Observablen $\vec{X}^{(1)}$ und $\vec{X}^{(2)}$ beschrieben, sodaß die Energie des 2-Elektronensystems durch

$$H = \frac{(\vec{P}^{(1)})^2}{2m} - \frac{2e^2}{|\vec{X}^{(1)}|} + \frac{(\vec{P}^{(2)})^2}{2m} - \frac{2e^2}{|\vec{X}^{(2)}|} + \frac{e^2}{|\vec{X}^{(2)}-\vec{X}^{(1)}|} \tag{1}$$

gegeben ist. Alle Operatoren wirken auf Wellenfunktionen $\psi(\sigma_1\vec{x}_1, \sigma_2\vec{x}_2)$, die dem Pauli-Prinzip (23.10) genügen. Damit sind Fragen wie: zu welchem der beiden Elektronen gehört $\vec{X}^{(1)}$? gegenstandslos (vgl. §23, Aufgabe 2).

Man beachte, daß $\vec{S}^{(1)}$ und $\vec{S}^{(2)}$ in (1) nicht auftreten. Man kann daher gleich mit den Zuständen (23.20) - (23.23) rechnen, die den Vorteil haben, daß der Ortsanteil ϕ entweder gerade oder ungerade unter $\vec{x}_1 \leftrightarrow \vec{x}_2$ ist. Die drei Zustände (23.20) - (23.22) sind sowohl Eigenzustände von $S^2 = (\vec{S}^{(1)} + \vec{S}^{(2)})^2$ mit Spinquantenzahl 1 als auch von S_3 mit Polarisation 1, 0, -1. Sie bilden ein Spin-Triplett, die zugehörige Ortswellenfunktion ist ungerade. Der Zustand (23.23) ist Eigenzustand von S^2 mit Spinquantenzahl 0. Zu diesem Spin-Singulett gehört eine gerade Ortswellenfunktion. Man hat also die Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{2e^2}{|\vec{x}_1|} - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{2e^2}{|\vec{x}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{x}_2-\vec{x}_1|} - E\right)\phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = 0 \tag{2}$$

und

$$\int d^3x_1 \int d^3x_2 \; |\phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2)|^2 < \infty \tag{3}$$

zu lösen mit der Nebenbedingung, daß $\phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2)$ entweder

gerade (Spin-Singulett) oder ungerade (Spin-Triplett) ist. (Dieses "gerade" oder "ungerade" hat nichts mit der Alternative Boson/Fermion zu tun!!). (2), (3) bilden ein noch immer unlösbares Mehrkörperproblem. Man ist auf Näherungsverfahren angewiesen.

Zur Bestimmung der Grundzustandsenergie E_o ist das Variationsverfahren geeignet. Es sei H ein Hamiltonoperator mit Eigenwerten $E_o \leq E_1 \leq E_2 \leq \ldots$ und zugehörigen Eigenfunktionen ϕ_o, ϕ_1, ϕ_2,... Ein beliebiger Zustand ψ kann als

$$\psi = \sum_{\alpha=0}^{\infty} c_\alpha \phi_\alpha \qquad \text{mit} \qquad \sum_{\alpha=0}^{\infty} |c_\alpha|^2 = 1$$

geschrieben werden. Für den Erwartungswert von H im Zustand ψ folgt dann

$$\langle H \rangle_\psi = \sum_{\alpha=0}^{\infty} |c_\alpha|^2 E_\alpha \geq \sum_{\alpha=0}^{\infty} |c_\alpha|^2 E_o = E_o \quad , \qquad (4)$$

und da $\langle H \rangle_{\phi_o} = E_o$ gilt, kann man die Grundzustandsenergie auch als

$$E_o = \min_{\text{alle } \psi} \langle H \rangle_\psi \qquad (5)$$

schreiben. (5) ist die Grundlage des Variationsverfahrens: Man setzt eine Wellenfunktion ψ mit einer gewissen Zahl von Parametern an, berechnet $\langle H \rangle_\psi = \int d^3x_1 \ldots \psi^* H \psi$ und variiert die Parameter, bis das Minimum von $\langle H \rangle_\psi$ gefunden ist. Dieses Minimum ist dann eine Approximation für E_o (genauer: eine obere Schranke, weil nicht alle ψ ausprobiert wurden). Als Einheit der Energie wird wieder die atomphysikalische Einheit (a.E.), also $me^4/\hbar^2 = 27.2$ eV verwendet.

1) Im Spin-Singulett-Fall setzt man beispielsweise

$$\psi \sim \{e^{-\kappa_1|\vec{x}_1|}\, e^{-\kappa_2|\vec{x}_2|} + e^{-\kappa_2|\vec{x}_1|}\, e^{-\kappa_1|\vec{x}_2|}\} \qquad (6)$$

an. Für das Minimum

$$\min_{\kappa_1,\kappa_2} \frac{\int d^3x_1 d^3x_2\ \psi^*(x_1,x_2)\ H\ \psi(x_1,x_2)}{\int d^3x_1 d^3x_2\ \psi^*(x_1,x_2)\ \psi(x_1,x_2)} \qquad (7)$$

ergibt sich - 2.876 a.E. Der experimentelle Wert für den Grundzustand des Helium-Atoms ist E_o = - 2.904 a.E.

2) Im Spin-Triplett-Fall setzt man beispielsweise

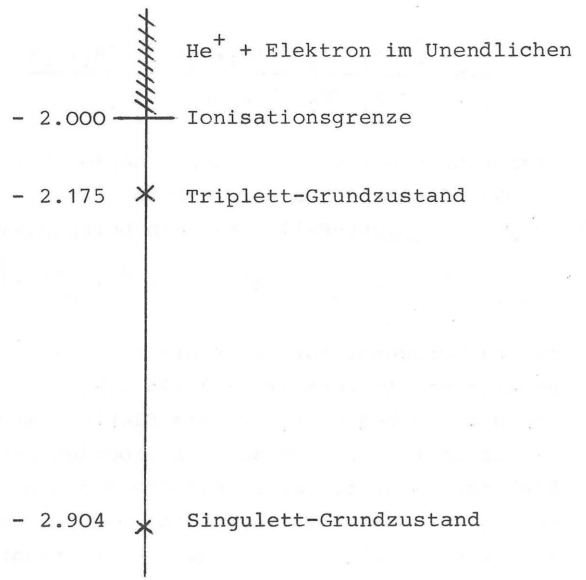
$$\psi \sim \{e^{-\kappa_1|\vec{x}_1|}\, e^{-\kappa_2|\vec{x}_2|} - e^{-\kappa_2|\vec{x}_1|}\, e^{-\kappa_1|\vec{x}_2|}\} \qquad (8)$$

an und berechnet für das Minimum (7) - 2.160 a.E. Der experimentelle Wert ist - 2.175 a.E.

3) Ionisierung bedeutet, daß ein Elektron sich in unendlicher Entfernung vom zurückbleibenden He-Kern + Elektron aufhält. Der Grundzustand des He^+-Ions ist analog zum H-Atom zu berechnen, mit der Änderung $e \to \sqrt{2}\, e$ in (20.1), sodaß sich eine Grundzustandsenergie von - 2 a.E. ergibt. Das He-Atom ist also sowohl im Singulett- als auch im Triplett-Zustand stabil gebunden, weil die Energien tiefer als - 2 a.E. liegen. (Siehe Skizze).

4) Kann ein Proton auch zwei Elektronen binden? Man muß lediglich in (2) die beiden Faktoren $2e^2$ in e^2 abändern und etwa mit (6) variieren. Man erhält dann $\min_{\kappa_1,\kappa_2} \langle H \rangle_\psi$ = - 0.513 a.E. Weil E_o < - 0.5 a.E. ist, kann das Proton also zwei Elektronen stabil binden. Die experimentelle Grundzustandsenergie dieses H^--Ions beträgt - 0.528 a.E.

Energie in Einheiten von $me^4/\hbar^2 = 27.2$ eV



Aufgaben

1) Das Minimum für $\langle H \rangle_\psi$ für (1) mit (6) wird bei $\kappa_1 = 2.18a^{-1}$ und $\kappa_2 = 1.20a^{-1}$ angenommen. Diese Werte kann man "verstehen": Das erste Elektron sieht eine Ladung 2e und geht in einen wasserstoffähnlichen 1s-Zustand $\sim \exp(-\kappa_1 |\vec{x}_1|$ (κ_1 = ?). Gibt man zu diesem He^+-Ion ein zweites Elektron, dann sieht dieses eine Gesamtladung e und geht ebenfalls in einen 1s-Zustand $\exp(-\kappa_2 |\vec{x}_2|$ (κ_2 = ?). Die Abweichungen bedeuten, daß sich die Elektronen wegen der Coulomb-Abstoßung etwas aus ihren Zuständen verdrängen.

2) Approximiert man die Grundzustandsenergie E_0 mit dem Verfahren des §21, dann erhält man ebenfalls eine obere Schranke. Man beweise diese Aussage, indem man das Variationsverfahren auf die Probefunktion

$\sum_{\alpha=1}^{M} c_\alpha \phi_\alpha$ anwendet, d.h. $\langle H \rangle = \frac{\sum_{\beta\alpha} c^*_\beta H_{\beta\alpha} c_\alpha}{\sum_\gamma c^*_\gamma c_\gamma}$

nach den c's variiert.

Hinweis: Da die c's komplexe Zahlen sind, ist ein stationärer Wert durch

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \mathrm{Re}\, c_\delta} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \mathrm{Im}\, c_\delta} = 0$$

gegeben. Die Bedingung

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial c^*_\delta} = 0$$

ist gleichwertig.

§25. Das periodische System

Ein Kern (mit Ladung Z) und Z Elektronen werden durch den Hamiltonoperator

$$H = \sum_{k=1}^{Z} H^{(k)} + V \qquad (1)$$

beschrieben, mit

$$H^{(k)} = \frac{(\vec{P}^{(k)})^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\vec{X}^{(k)}|} \qquad (2)$$

und

$$V = \sum_{k>j=1}^{Z} \frac{e^2}{|\vec{X}^{(k)} - \vec{X}^{(j)}|} \quad . \qquad (3)$$

Ein allererstes Verständnis über den Aufbau des Atoms der Ordnungszahl Z gewinnt man, wenn man V, die Coulomb-Abstoßung der Elektronen, unberücksichtigt läßt. Wir untersuchen daher zuerst den Grundzustand von

$$H_o = \sum_{k=1}^{Z} H^{(k)} \quad , \qquad (4)$$

das auf total antisymmetrische Wellenfunktionen $\psi(\sigma_1\vec{x}_1, \sigma_2\vec{x}_2, \ldots, \sigma_Z\vec{x}_Z)$ wirkt. Da (4) eine Summe kommutierender Terme ist, führt ein Produktansatz zum Ziel.

Die möglichen Einteilchenzustände irgendeines Beitrages zu (4) sind die des Wasserstoffatoms, allerdings mit folgender Modifikation: der durch die

Hauptquantenzahl	n $(n = 1,2,\ldots)$
Bahndrehimpulsquantenzahl	ℓ $(\ell = 0,1,\ldots,n-1)$
magnetische Quantenzahl	m $(m = -\ell,-\ell+1,\ldots,\ell)$
Elektronpolarisation	σ $(\sigma = \uparrow,\downarrow)$

charakterisierte Eigenzustand von $H^{(k)}$ hat den Energieeigenwert $-Z^2/2n^2$ a.E., denn $H^{(k)}$ geht aus (20.1) durch die Ersetzung $e \to \sqrt{Z}\, e$ hervor, sodaß $me^4/\hbar^2$ in $Z^2me^4/\hbar^2$ abzuändern ist. Wir führen für die vier Einteilchenquantenzahlen $(n\ell m\sigma)$ die Abkürzung α ein, sodaß

$$H^{(k)}\, \Phi_\alpha = \varepsilon_\alpha\, \Phi_\alpha \tag{5}$$

gilt, mit

$$\varepsilon_\alpha = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad \text{a.E.} \tag{6}$$

Natürlich ist

$$\Phi_\alpha(\sigma\vec{x}) = \Phi_{n\ell m}(\vec{x}) \ , \quad 0 \text{ sonst} \tag{7}$$

gemeint.

Gibt man Z Sätze α_k von Quantenzahlen vor, dann kann man die Z-Teilchenwellenfunktion als

$$\Psi_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_Z}(\sigma_1\vec{x}_1, \sigma_2\vec{x}_2, \ldots, \sigma_Z\vec{x}_Z) =$$

$$\det \begin{vmatrix} \Phi_{\alpha_1}(\sigma_1\vec{x}_1), & \Phi_{\alpha_1}(\sigma_2\vec{x}_2), & \ldots, & \Phi_{\alpha_1}(\sigma_Z\vec{x}_Z) \\ \Phi_{\alpha_2}(\sigma_1\vec{x}_1), & \Phi_{\alpha_2}(\sigma_2\vec{x}_2), & \ldots, & \Phi_{\alpha_2}(\sigma_Z\vec{x}_Z) \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \Phi_{\alpha_Z}(\sigma_1\vec{x}_1), & \Phi_{\alpha_Z}(\sigma_2\vec{x}_2), & \ldots, & \Phi_{\alpha_Z}(\sigma_Z\vec{x}_Z) \end{vmatrix} \tag{8}$$

konstruieren. Die Vertauschung $(\sigma_i\vec{x}_i) \leftrightarrow (\sigma_k\vec{x}_k)$ bedeutet eine Vertauschung zweier Spalten in der Matrix (8) und

bewirkt ein Minuszeichen vor $\Psi_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_Z}$, sodaß das Pauli-Prinzip erfüllt ist. Wenn zwei Sätze von Quantenzahlen gleich sind, $\alpha_i = (n_i,\ell_i,m_i,\sigma_i) \equiv (n_k,\ell_k,m_k,\sigma_k) = \alpha_k$, dann verschwindet die Determinante (8), also $\Psi_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_Z}$. Der durch (8) definierte Z-Elektronenzustand ist ein Eigenzustand von H_o mit Eigenwert $\sum_{k=1}^{Z} \varepsilon_{\alpha_k}$. Den Grundzustand von H_o bekommt man demnach, indem man Z <u>verschiedene</u> Sätze von Quantenzahlen $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_Z$ wählt und dabei $\varepsilon_{\alpha_1} \leq \varepsilon_{\alpha_2} \leq \leq \varepsilon_{\alpha_Z}$ beachtet.

Durch die Coulombabstoßung (3) werden allerdings die ε_α verändert. Eine Variationsrechnung zeigt, daß die Reihenfolge

$$n\ell = 1s,2s,2p,3s,3p,4s,3d,4p,5s,4d,5p,6s,4f,.... \qquad (9)$$

eingehalten wird. Die Konfiguration des <u>Grundzustandes</u> der Atome wird so verständlich.

Das Elektron des <u>H-Atoms</u> befindet sich im 1s-Zustand, $\Psi \sim e^{-\kappa|\vec{x}|}$. Die beiden Elektronen des <u>He-Atoms</u> befinden sich in Zuständen $(1sO\uparrow)$, $(1sO\downarrow)$. Der Grundzustand des <u>Li-Atoms</u> wird durch eine Determinante mit den Einteilchenzuständen $(1sO\uparrow)$, $(1sO\downarrow)$, $(2sO\uparrow)$ genähert, usw.

Beachtet man, daß m, σ gerade $2(2\ell+1)$ Werte durchläuft, dann ergibt sich die folgende Tabelle für die Atomgrundzustände bis zu 4p:

Anzahl der Elektronen im Zustand $n\ell$

Z	Symbol	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p
1	H	1							
2	He	2							
3	Li	2	1						
4	Be	2	2						
5	B	2	2	1					
6	C	2	2	2					
7	N	2	2	3					
8	O	2	2	4					
9	F	2	2	5					
10	Ne	2	2	6					
11	Na	2	2	6	1				
12	Mg	2	2	6	2				
13	Al	2	2	6	2	1			
14	Si	2	2	6	2	2			
15	P	2	2	6	2	3			
16	S	2	2	6	2	4			
17	Cl	2	2	6	2	5			
18	Ar	2	2	6	2	6			
19	K	2	2	6	2	6	1		
20	Ca	2	2	6	2	6	2		
21	Sc	2	2	6	2	6	2	1	
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2	
23	V	2	2	6	2	6	2	3	
24	Cr	2	2	6	2	6	1	5	
25	Mn	2	2	6	2	6	2	5	
26	Fe	2	2	6	2	6	2	6	

Z	Symbol	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p
27	Co	2	2	6	2	6	2	7	
28	Ni	2	2	6	2	6	2	8	
29	Cu	2	2	6	2	6	1	10	
30	Zn	2	2	6	2	6	2	10	
31	Ga	2	2	6	2	6	2	10	1
32	Ge	2	2	6	2	6	2	10	2
33	As	2	2	6	2	6	2	10	3
34	Se	2	2	6	2	6	2	10	4
35	Br	2	2	6	2	6	2	10	5
36	Kr	2	2	6	2	6	2	10	6

4s und 3d liegen energetisch nahe beisammen, daher die Anomalie bei Cr und Cu. Man beachte die Ähnlichkeit im Aufbau von Li ... Ne und Na ... Ar.

Auf eine ausführliche Diskussion des periodischen Systems muß hier verzichtet werden.

Aufgabe

Scharfe Röntgenlinien entstehen dadurch, daß aus einem schweren Atom durch Elektronenstoß ein inneres Elektron (im Zustand α) herausgeschleudert wird und dann ein äußeres Elektron (vom Zustand β) nach innen stürzt und dessen Platz einnimmt. Dabei wird ein Photon mit Energie $\hbar\omega_{\beta\to\alpha} = \varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha$ erzeugt. Die sogenannte K_α-Linie entspricht dem Fall α = (1s..) und β = (2p..).
Man begründe das Moseleysche Gesetz

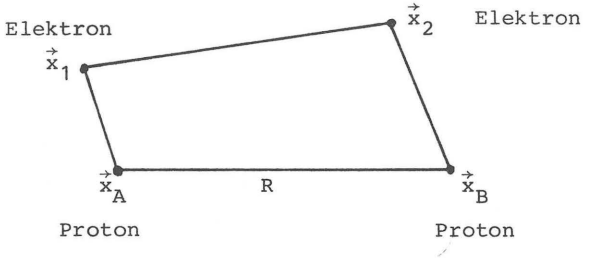
$$\hbar\omega_{2p\to 1s} \simeq \frac{me^4}{\hbar^2}\left(\frac{Z^2}{2} - \frac{(Z-2)^2}{8}\right)$$

und schätze die Wellenlänge λ der K_α-Linie für Kupfer (vgl. §1) ab.

§26. H_2-Molekül

Hier soll nur das allereinfachste, aber typische Molekül diskutiert werden, nämlich H_2.

Es sei $\vec{x}_A$ der Ort eines Protons, $\vec{x}_B$ der Ort des anderen Protons, $\vec{x}_1$ der Ort eines Elektrons und $\vec{x}_2$ der Ort des anderen Elektrons.



Mit T_A, T_B, T_1 und T_2 als kinetischer Energie der entsprechenden Teilchen und $R = |\vec{x}_A - \vec{x}_B| = r_{AB}$, $r_{A1} = |\vec{x}_A - \vec{x}_1|$, ... als Abstände zwischen den Teilchen schreibt sich die Gesamtenergie als

$$H = T_A + T_B + T_1 + T_2 + e^2\{\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{B2}}\} \tag{1}$$

Dieser Operator wirkt auf Wellenfunktionen $\psi(\sigma_A\vec{x}_A, \sigma_B\vec{x}_B, \sigma_1\vec{x}_1, \sigma_2\vec{x}_2)$, die sowohl unter $\sigma_A\vec{x}_A \leftrightarrow \sigma_B\vec{x}_B$ als auch $\sigma_1\vec{x}_1 \leftrightarrow \sigma_2\vec{x}_2$ das Vorzeichen wechseln müssen.

Um die Grundzustandsenergie E_o des H_2-Moleküls zu berechnen, geht man in folgenden Schritten vor:

1) $E_o = \min_{\psi} \langle H \rangle_\psi$ approximiert man durch das Minimum über solche Wellenfunktionen, die sich als Produkt

$\phi_{AB}(\sigma_A\vec{x}_A,\sigma_B\vec{x}_B)\cdot\phi_{12}(\sigma_1\vec{x}_1,\sigma_2\vec{x}_2)$ schreiben lassen. Für festgehaltenes $\vec{x}_A$ und $\vec{x}_B$ hängt

$$V(R) = \frac{e^2}{R} + \min_{\phi_{12}} \left\langle T_1 + T_2 + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{B2}} \right\rangle_{\phi_{12}} \tag{2}$$

nur vom Abstand R der beiden Protonen ab. Es gilt also

$$E_o \simeq \min_{\psi_{AB}} \{T_A + T_B + V(R)\} \tag{3}$$

(Born-Oppenheimer-Näherung).

2) Man macht für ϕ_{12} einen Ansatz mit mehreren Parametern und berechnet das Minimum (2) wenigstens über diese Parameter. Auf eine explizite näherungsweise Berechnung von V(R) wird hier verzichtet.

3) Man muß dann noch das Minimum (3) aufsuchen. T_A und T_B sind die kinetischen Energien der beiden Kerne, und V(R) ist ein effektives Potential für die Wechselwirkung zwischen den Kernen. Nach Abspalten der Schwerpunktbewegung hat man ein Einteilchenproblem zu behandeln und kann nach der Methode des §19 oder wie in §10 verfahren: Der mittlere Abstand R_o der Kerne ist näherungsweise durch

$$V(R_o) = \min_R V(R) \tag{4}$$

gegeben, und E_o durch

$$E_o \simeq V(R_o) + \frac{1}{2}\hbar\omega \quad , \tag{5}$$

mit

$$V(R) \simeq V(R_o) + \frac{m}{2}\omega^2(R - R_o)^2 \quad , \tag{6}$$

m ist die reduzierte Masse der beiden Kerne.

Für das H_2-Molekül ist

$$R_o = 0.74 \text{ Å}$$

$$V(R_o) = - 2\times13.6 \text{ eV} - 4.75 \text{ eV}$$

$$\hbar\omega = 0.54 \text{ eV}$$

(berechnet und experimentell verifiziert).
Bei $R \to \infty$ geht $V(R)$ gegen $- 2\times13.6$ eV, denn dann hat man zwei weit entfernte Wasserstoffatome vorliegen. Die zusätzliche Energie von $(- 4.75 + 0.54/2)$ eV bedeutet, daß zwei H-Atome mit einer Bindungsenergie von 4.48 eV zu einem H_2-Molekül gebunden werden. Wie beim He-Atom gibt eine räumlich symmetrische Wellenfunktion ϕ_{12} die niedrigste Energie, die beiden Elektronen im H_2-Molekül bilden also einen Spin-Singulett-Zustand. Das qualitative Verhalten des interatomaren Potentials $V(R) - V(\infty)$ ist in §10 skizziert. Es geht bei $R \to 0$ wie R^{-1} (abstoßend) und bei $R \to \infty$ wie R^{-6} (anziehend). Die van der Waals-Kraft zwischen H-Atomen ist also proportional zu R^{-7}.

IV. ANREGUNG UND ZERFALL, STREUUNG

Wenn auf ein System eine zeitlich veränderliche Störung einwirkt, finden zwischen den sonst stationären Zuständen Übergänge statt. Variiert die Störung zeitlich periodisch, dann ist die Übergangswahrscheinlichkeit im Falle der Resonanz besonders groß[27]. Durchgerechnet wird der Fall einer Störung durch ein inkohärentes Gemisch elektromagnetischer Strahlung[28]. Der spontane Zerfall angeregter Zustände unter Aussendung von Photonen[29] kann jedoch hier nur mit einem Trick behandelt werden: es wird benützt, daß das Strahlungsfeld im thermodynamischen Gleichgewicht als ideales Gas von Bose-Teilchen aufzufassen ist.

Für die Beschreibung des Übergangs von diskreten Zuständen (angeregtes Atom) in kontinuierliche Zustände (weniger angeregtes Atom + Photon) ist die Zerfallsrate Γ der relevante Begriff. Der Übergang von kontinuierlichen Zuständen (zwei anfänglich freie Teilchen) in kontinuierliche Zustände (die gestreuten Teilchen) wird durch den Wirkungsquerschnitt σ beschrieben[30]. Die Rutherford-Formel für die Streuung elektrisch geladener Teilchen aneinander[31] sowie die Streuung thermischer Neutronen an Molekülen[32] können in Bornscher Näherung (31, Anhang) behandelt werden. Am Beispiel der Streuung von Elektronen am neutralen Wasserstoffatom wird der Formfaktor[33] als vom Impulsübertrag abhängige effektive Ladungszahl eingeführt. Bei niedrigen Energien sieht ein Elektron das Atom als Scheibe endlichen Durchmessers. Bei hohem Impulsübertrag ist der Kern nicht mehr durch die Elektronenhülle abgeschirmt.

§27. Zeitlich periodische Störung

In §21 war der Fall behandelt worden, daß ein System (mit dem Hamiltonoperator H_o beschrieben) durch ein äußeres Feld gestört wird. Hier soll nun die Wirkung einer zeitlich veränderlichen Störung V(t) studiert werden. Da man V(t) in Fourierkomponenten zerlegen kann, genügt es, eine periodische Störung zu betrachten.

Es ist also die Schrödingergleichung

$$i\hbar\,\dot{\psi}(t) = (H_o + V\cos\omega t)\,\psi(t) \qquad (1)$$

zu lösen. Um die Rechnung so einfach wie möglich zu halten, soll angenommen werden, daß nur zwei Eigenzustände von H_o wesentlich sind:

$$H_o\,\Phi_1 = E_1\,\Phi_1 \quad \text{und} \quad H_o\,\Phi_2 = E_2\,\Phi_2 \quad , \qquad (2)$$

und daß die Matrix $V_{\beta\alpha} = (\Phi_\beta, V\Phi_\alpha)$ keine Diagonalelemente hat:

$$\begin{vmatrix} V_{11} & V_{21} \\ V_{12} & V_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & \eta \\ \eta & 0 \end{vmatrix} \quad . \qquad (3)$$

(Durch Multiplizieren etwa von Φ_2 mit einer Phase kann man erreichen, daß V_{12} reell und damit gleich V_{21} wird).

Wenn das System ein Wasserstoffatom ist, Φ_1 für den $(1s0\uparrow)$-Zustand, Φ_2 für den $(2p0\uparrow)$-Zustand steht und die Störung durch ein zeitlich periodisches elektrisches Feld mit Kreisfrequenz $\omega \simeq (E_2 - E_1)/\hbar$ verursacht wird - dann sind die oben gemachten Voraussetzungen erfüllt.

Wir rechnen also mit

$$V\,\Phi_1 = \eta\,\Phi_2 \quad \text{und} \quad V\,\Phi_2 = \eta\,\Phi_1 \quad . \tag{4}$$

(Man beachte, daß V ein Operator und $\eta = (\Phi_2, V\Phi_1) = (\Phi_1, V\Phi_2)$ eine reelle Zahl ist).

Die Lösung der Schrödingergleichung (1) kann in der Form

$$\psi(t) = c_1(t)\, e^{-i\omega_1 t}\, \Phi_1 + c_2(t)\, e^{-i\omega_2 t}\, \Phi_2 \quad , \tag{5}$$

mit

$$\hbar\,\omega_1 = E_1 \quad \text{und} \quad \hbar\,\omega_2 = E_2 \tag{6}$$

geschrieben werden. Mit $\eta = 0$ wäre (5) bereits für konstante c_α eine Lösung von (1). Aus

$$\begin{aligned} 0 &= i\hbar\,\dot{\psi} - H_0\,\psi - \cos\omega t\, V\,\psi = \\ &= i\hbar\,\dot{c}_1\, e^{-i\omega_1 t}\,\Phi_1 - \eta\cos\omega t\, e^{-i\omega_1 t}\, c_1\,\Phi_2 + \\ &+ i\hbar\,\dot{c}_2\, e^{-i\omega_2 t}\,\Phi_2 - \eta\cos\omega t\, e^{-i\omega_2 t}\, c_2\,\Phi_1 \end{aligned} \tag{7}$$

folgt, mit $\hbar\omega_0 = \hbar\omega_2 - \hbar\omega_1 = E_2 - E_1$,

$$\begin{aligned} i\hbar\,\dot{c}_1 &= \frac{1}{2}\,\eta\,\{e^{i(-\omega_0+\omega)t} + e^{i(-\omega_0-\omega)t}\}\, c_2 \\ i\hbar\,\dot{c}_2 &= \frac{1}{2}\,\eta\,\{e^{i(\omega_0+\omega)t} + e^{i(\omega_0-\omega)t}\}\, c_1 \quad . \end{aligned} \tag{8}$$

Angenommen, zur Zeit $t = 0$ sei das System im Zustand Φ_1, d.h. $c_1(0) = 1$, $c_2(0) = 0$. Es folgt dann

$$c_2(t) \simeq \frac{\eta}{2\hbar}\left\{\frac{1 - e^{i(\omega_0+\omega)t}}{\omega_0+\omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_0-\omega)t}}{\omega_0-\omega}\right\} \tag{9}$$

Nur bei $\omega \simeq \omega_o$ gibt es einen nennenswerten Beitrag, sodaß man

$$|c_2(t)|^2 \simeq \frac{|\eta|^2}{\hbar^2(\omega_o-\omega)^2} \sin^2 \frac{\omega_o-\omega}{2} t \qquad (10)$$

berechnet. $|c_2(t)|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß das System nach der Zeit t vom Zustand Φ_1 in den Zustand Φ_2 übergegangen ist. (10) ist natürlich nur richtig, solange $|c_2(t)|^2 << 1$ gilt, da andernfalls (8) nicht mit $c_1 = 1$ gelöst werden darf (siehe Aufgabe 1).

Wir fassen zusammen:

Es sei Φ_1 ein stationärer Zustand des ungestörten Systems. Eine periodische Störung $V(t) = \cos\omega t\, V$ bewirkt, daß das System mit der Wahrscheinlichkeit

$$W_{1\to2}(t) = \frac{|(\Phi_2, V\Phi_1)|^2}{\hbar^2(\omega_o-\omega)^2} \sin^2 \frac{\omega_o-\omega}{2} t \qquad (11)$$

nach der Zeit t von Φ_1 in den stationären Zustand Φ_2 des ungestörten Systems übergeht. Dabei ist die Übergangskreisfrequenz ω_o durch $\hbar\omega_o = E_2 - E_1$ definiert, und Übergänge finden nur dann mit nennenswerter Wahrscheinlichkeit statt, falls die Kreisfrequenz ω der Störung ungefähr mit der Übergangskreisfrequenz ω_o übereinstimmt (Resonanz!). (11) ist eine gute Näherung, solange $W_{1\to2}(t) << 1$ bleibt.

Aufgaben

1) Man zeige, daß für die Koeffizienten $c_1(t)$ und $c_2(t)$ in (5) für alle Zeiten t

$$|c_1(t)|^2 + |c_2(t)|^2 = 1 \qquad (12)$$

gilt.

Hinweis: (12) nach t differenzieren.

2) Falls die Observable A(t) explizit von der Zeit abhängt, ist (13.20) in

$$\frac{d}{dt} \langle A(t) \rangle_t = \langle \frac{\partial A(t)}{\partial t} - \frac{i}{\hbar} [A(t),H] \rangle_t$$

abzuändern. Für eine zeitabhängige Energie gilt also

$$\frac{d}{dt} \langle H(t) \rangle_t = \langle \frac{\partial H(t)}{\partial t} \rangle_t \quad .$$

Man berechne die von der Störung V(t) dem System zugeführte Energie

$$\int_0^\tau dt \, \frac{d}{dt} \langle H(t) \rangle_t$$

im Zustand (5) für den Fall $\omega = \omega_0$. (Man rechne mit der Näherung $c_1(t) = 1$, $c_2(t) = \eta t/2i\hbar$ und ersetze $\sin^2 \omega_0 t$ durch den Zeitmittelwert = 1/2). Das Ergebnis kann als $(E_2 - E_1) W_{1 \to 2}(\tau)$ interpretiert werden!

§28. Übergänge durch inkohärente Strahlung

Die in §27 abgeleitete Formel für die Übergangswahrscheinlichkeit $W_{1\to 2}(t)$ wird jetzt für den Fall ausgewertet, daß die Störung des Systems (etwa eines Atoms) von einem Strahlungfeld herrührt.

Eine ebene, monochromatische elektromagnetische Welle wird durch

$$E_1 = 0\ ,\quad E_2 = 0\ ,\quad E_3(t,\vec{x}) = E\cos(\omega t - \tfrac{\omega}{c}x_1)$$
$$B_1 = 0\ ,\quad B_2 = -E\cos(\omega t - \tfrac{\omega}{c}x_1)\ ,\quad B_3 = 0 \qquad (1)$$

dargestellt. Die Welle läuft in 1-Richtung und ist in 3-Richtung linear polarisiert. Im optischen Bereich ($\lambda = 2\pi c/\omega >> a \simeq$ Atomradius) ist die Ausdehnung des Atoms vernachlässigbar. Das bestrahlte Atom fühlt also die Felder an einem festen Punkt, etwa bei $\vec{x} = 0$. Die Störung hat daher die Form

$$V(t) = \cos\omega t\, V \quad \text{mit} \quad V = -E\, d_3 + E\, m_2\ , \qquad (2)$$

mit $\vec{d}$ und $\vec{m}$ als elektrischem bzw. magnetischem Dipolmoment des Atoms.

Wenn immer ein Strahlungsübergang durch $\vec{d}$ möglich ist, gibt $\vec{m}$ keinen Beitrag, und umgekehrt (siehe Aufgabe 1). Es wird der Fall weiterverfolgt, daß nur $\vec{d}$ einen Strahlungsübergang zuläßt.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Atom durch eine Bestrahlung der Dauer t vom stationären Zustand Φ_1 in den stationären Zustand Φ_2 übergeht, ist nach (27.11) als

$$W_{1\to 2}(t) = E^2 \frac{|(\Phi_2, d_3\Phi_1)|^2}{\hbar^2(\omega-\omega_o)^2} \sin^2 \frac{\omega-\omega_o}{2} t \qquad (3)$$

gegeben. Die Intensität der einfallenden Strahlung ist

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} (\vec{E} \times \vec{B}) \quad , \qquad (4)$$

der zeitgemittelte Betrag

$$\bar{S} = \frac{c}{8\pi} E^2 \quad , \qquad (5)$$

sodaß man für (3) auch

$$W_{1\to 2}(t) = \frac{8\pi}{\hbar^2 c} \bar{S} \, |(\Phi_2, d_3\Phi_1)|^2 \frac{\sin^2 \frac{\omega-\omega_o}{2} t}{(\omega - \omega_o)^2} \qquad (6)$$

schreiben kann.

Nun besteht jede direkt oder indirekt thermisch erzeugte Strahlung aus einem inkohärenten Gemisch verschiedener Frequenzen. Die Intensität $\bar{S}$ läßt sich dann mit Hilfe der spektralen Intensität $\bar{S}(\omega)$ als $\bar{S} = \int d\omega \, \bar{S}(\omega)$ schreiben. Auch (6) ist dann über ω zu mitteln. Weil $x^{-2} \sin^2 x$ bei $x = 0$ einen scharfen Peak hat, kann man

$$\int d\omega \, \bar{S}(\omega) \frac{\sin^2 \frac{\omega-\omega_o}{2} t}{(\omega - \omega_o)^2} \simeq$$

$$\simeq \bar{S}(\omega_o) \, t \, \frac{1}{2} \int dx \, x^{-2} \sin^2 x = \bar{S}(\omega_o) \, t \, \frac{\pi}{2} \qquad (7)$$

umformen. Die über ω gemittelte Wahrscheinlichkeit ist also zur Bestrahlungszeit t proportional, und die Wahrscheinlichkeitsrate

$$\Gamma_{1\to 2} = \left. \frac{dW_{1\to 2}(t)}{dt} \right|_{t=0}$$

ist der relevante Begriff.

Folgende Modifikation ist noch erforderlich: man muß über die beiden Polarisationen der Strahlung und über die Orientierungen der Atome mitteln. Das bedeutet

$$|(\Phi_2, d_3 \Phi_1)|^2 \to \frac{1}{3} \sum_{k=1}^{3} |(\Phi_2, d_k \Phi_1)|^2 \quad ,$$

und damit erhält man

$$\Gamma_{1\to 2} = \frac{4}{3} \frac{\pi^2}{\hbar^2 c} \bar{S}(\omega_o) \sum_{k=1}^{3} |(\Phi_2, d_k \Phi_1)|^2 \quad . \qquad (8)$$

Wir fassen zusammen:
Bestrahlt man zufällig orientierte Atome,... mit inkohärenter unpolarisierter elektromagnetischer Strahlung, dann ist die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit $\Gamma_{1\to 2}$, daß ein Atom einen Übergang vom Zustand Φ_1 in den Zustand Φ_2 ausführt, durch (8) gegeben. Das Dipolmoment eines Atoms ist

$$\vec{d} = -e \sum_{k=1}^{Z} \vec{x}^{(k)} \quad , \qquad (9)$$

wenn der Kern bei $\vec{x} = 0$ ruht. $\Gamma_{1\to 2}$ ist proportional zur spektralen Intensität $\bar{S}(\omega_o)$ bei der durch $\hbar\omega_o = E_2 - E_1$ definierten Übergangskreisfrequenz. $\bar{S}(\omega)$ hat die Dimension Energie/(Fläche × Zeit × Frequenz). Da niemals $E_2 > E_1$ oder $E_2 < E_1$ benutzt wurde, gilt (8) für die induzierte Absorption und die induzierte Emission von inkohärenter Strahlung. Es sei bemerkt, daß (8) nicht für Übergänge gilt, die durch Laserlicht induziert werden.

Ein Beispiel zur Auswertung von (8):
Man betrachtet H-Atome im Grundzustand. Da durch $\vec{d}$ die Elektronenpolarisation nicht geändert wird, kann man den Spin aus dem Spiel lassen. Bietet man Strahlung mit Kreisfrequenz $\omega \simeq \omega_o = (-\frac{1}{8} + \frac{1}{2})\, me^4/\hbar^3 = 1.55\times 10^{16}\ s^{-1}$ an, dann sind Übergänge zum 2p-Niveau möglich. Der Zustand

$\Phi_2 = \Phi_{2p0}$ wird mit folgender Rate erzeugt:

$$(\Phi_2, d_1\Phi_1) = (\Phi_2, d_2\Phi_1) = 0$$

$$(\Phi_2, d_3\Phi_1) = -\sqrt{2}\ 2^7\ 3^{-5}\ e\ a$$

(siehe (21.12)), sodaß

$$\sum_{k=1}^{3} |(\Phi_2, d_k\Phi_1)|^2 = 0.55\ e^2\ a^2$$

resultiert. Damit erhält man

$$\Gamma_{1s\to 2p0} = 1.41\times 10^9\ s^{-1}\ \frac{\bar{S}(\omega_o)}{erg\ cm^{-2}} \quad .$$

Die Zustände Φ_{2pm} entsprechen verschiedenen Orientierungen des Atoms. Weil darüber gemittelt wurde, sind die Übergangsraten von m unabhängig:

$$\Gamma_{1s\to 2p} = \sum_{m=-1}^{+1} \Gamma_{1s\to 2pm} = 4.2\times 10^9\ s^{-1}\ \frac{\bar{S}(\omega_o)}{erg\ cm^{-2}} \quad .$$

Ist beispielsweise die Intensität

$$\bar{S} = 10\ Watt/cm^2 = 10^8\ erg\ cm^{-2}\ s^{-1}$$

gleichmäßig auf das Intervall $1.0\times 10^{16}\ s^{-1} \leq \omega \leq 2.0\times 10^{16}\ s^{-1}$ verteilt, dann hat die spektrale Intensität den Wert $\bar{S}(\omega_o) = 10^{-8}\ erg\ cm^{-2}$. Damit ist $\Gamma_{1s\to 2p} = 42\ s^{-1}$. Während eines Blitzes von 10^{-3} s Dauer wird ein Atom also mit der Wahrscheinlichkeit 0.042 angeregt. Dauert der Blitz länger, muß man berücksichtigen, daß wegen der Anregung die Zahl der anregbaren Atome abnimmt.

Aufgaben

1) Unter Spiegelung ist $\vec{\mathcal{E}}$ ein Vektor und $\vec{\mathcal{B}}$ ein Pseudovektor. Folglich ist auch $\vec{d}$ ein Vektor und $\vec{m}$ ein Pseudovektor. Das bedeutet:

$$\Pi\, \vec{d} = -\vec{d}\, \Pi \qquad \text{und} \qquad \Pi\, \vec{m} = \vec{m}\, \Pi \quad , \tag{10}$$

mit Π als Paritätsoperator. Man zeige, daß entweder $(\Phi_2, \vec{d}\Phi_1)$ oder $(\Phi_2, \vec{m}\Phi_1)$ verschwindet, wenn Φ_1 und Φ_2 Eigenzustände von Π sind. Da in (27.11) die Zustände Φ_1 und Φ_2 Eigenzustände von H_o (Hamiltonoperator des ungestörten Problems) sind und $\Pi\, H_o = H_o\, \Pi$ gilt, sind diese Zustände in der Tat stets Eigenzustände der Parität.

2) Man zeige, daß $\vec{m}$ überhaupt keinen Übergang vom Grundzustand des H-Atoms ($\Phi_1 = \Phi_{1s\uparrow}$) in irgendeinen angeregten Zustand $\Phi_{n\ell m\sigma}$ ($n = 2,3,\ldots$) bewirken kann.

§29. Spontane Emission von Strahlung

Es sei Φ_2 ein Eigenzustand von H_0, dessen Energie E_2 größer ist als die Energie E_1 eines anderen stationären Zustandes Φ_1. Es kann dann auch einen spontanen Übergang $\Phi_2 \to \Phi_1$ geben. Dabei wird ein Photon mit Energie $\hbar\omega_0 = E_2 - E_1$ emittiert. Das heißt: auch ohne äußeres elektromagnetisches Feld ist zu H_0 eine Störung V_{QE} zu addieren, die einen solchen Zerfall des angeregten Zustandes ermöglicht. Der Zusatz V_{QE} ist ein Effekt der Quantenelektrodynamik: auch das elektromagnetische Feld muß quantentheoretisch behandelt werden. Hier soll lediglich untersucht werden: Wie muß die durch V_{QE} bewirkte Rate $\Gamma^{sp}_{2\to1}$ für den spontanen Zerfall beschaffen sein, damit Gleichgewichtsthermodynamik möglich ist?

Man betrachtet einen Hohlraum und darin ein Atom. Wenn die Wände des Hohlraumes die Temperatur T haben, gibt es im Inneren ein Photonengas der Temperatur T. Photonen haben keine direkte Wechselwirkung miteinander und sind Bosonen, daher ist (23.17) anwendbar. Die Auswertung ergibt die Plancksche Formel für die spektrale Intensität:

$$\bar{S}(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^2} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad . \tag{1}$$

(1) folgt allein aus der Vorstellung, daß Photonen als Teilchen mit ganzzahligem Spin zu behandeln sind, deren Zahl aber nicht festgehalten werden kann, weil Erzeugung und Absorption möglich sind (deswegen: $\mu = 0$ in (23.17)).

Das Atom befindet sich mit der Wahrscheinlichkeit W_1 im Zustand Φ_1, mit der Wahrscheinlichkeit W_2 im Zustand Φ_2. Da sich auch das Atom im Gleichgewicht mit einer Umgebung der Temperatur T befindet, gilt, mit $\hbar\omega_0 = E_2 - E_1 > 0$:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{e^{-E_1/k_BT}}{e^{-E_2/k_BT}} = e^{\hbar\omega_o/k_BT} \quad . \tag{2}$$

Wir bezeichnen jetzt die in §28 berechneten Raten für induzierte Übergänge mit Γ^{ind}. Für die Änderung der Wahrscheinlichkeiten gilt:

$$\begin{aligned} \dot{W}_1 &= W_2(\Gamma^{sp}_{2\to1} + \Gamma^{ind}_{2\to1}) - W_1\,\Gamma^{ind}_{1\to2} = 0 \\ \dot{W}_2 &= W_1\,\Gamma^{ind}_{1\to2} - W_2(\Gamma^{sp}_{2\to1} + \Gamma^{ind}_{2\to1}) = 0 \quad , \end{aligned} \tag{3}$$

weil sich das Atom im Gleichgewicht befindet. Daraus folgt, wegen

$$\Gamma^{ind}_{2\to1} = \Gamma^{ind}_{1\to2} \tag{4}$$

und mit (2) die Beziehung

$$e^{\hbar\omega_o/k_BT} = 1 + \Gamma^{sp}_{2\to1}/\Gamma^{ind}_{2\to1} \quad , \tag{5}$$

und daraus mit (1):

$$\Gamma^{sp}_{2\to1} = \frac{\hbar\omega_o^3}{\pi^2c^2}\,\frac{\Gamma^{ind}_{2\,1}}{\bar{S}(\omega_o)} \quad .$$

Setzt man nun noch (28.8) ein, so ergibt sich

$$\Gamma^{sp}_{2\to1} = \frac{4}{3}\,\frac{\omega_o^3}{\hbar c^3}\sum_{k=1}^{3} |(\Phi_1, d_k\Phi_2)|^2 \tag{6}$$

als Rate für den spontanen Zerfall eines angeregten Zustandes Φ_2 in einen Zustand Φ_1 mit tieferer Energie. Die vom System beim Übergang $\Phi_i \to \Phi_f$ (i für initial, f für final) abgegebene Energie pro Zeiteinheit ist

$$(E_i - E_f)\Gamma^{sp}_{i\to f} = \frac{4}{3}\frac{\omega_{if}^4}{c^3}\,(\Phi_i, \vec{d}\Phi_f)(\Phi_f, \vec{d}\Phi_i) \quad , \tag{7}$$

mit $\hbar\omega_{if} = E_i - E_f$. Wegen

$$(\Phi_f, \dot{A}\Phi_i) = -\frac{i}{\hbar}(\Phi_f, (A\,H_o - H_o\,A)\Phi_i) = -i\omega_{if}(\Phi_f, A\Phi_i) \tag{9}$$

ist die rechte Seite von (7) gleich

$$\frac{4}{3}\frac{1}{c^3}(\Phi_i, \ddot{\vec{d}}\Phi_f)(\Phi_f, \ddot{\vec{d}}\Phi_i) \quad . \tag{10}$$

Den totalen Energieverlust pro Zeiteinheit erhält man durch Summieren von (10) über alle Eigenzustände Φ_f von H_o, deren Energie E_f niedriger als E_i liegt. Wenn man stattdessen über <u>alle</u> Zustände Φ_f summiert, erhält man, wenigstens bei hoch angeregten Zuständen Φ_i, gerade den doppelten Beitrag (leicht nachzurechnen für einen harmonischen Oszillator). Wegen

$$\sum_{\Phi_f} (\Phi_i, \ddot{\vec{d}}\Phi_f)(\Phi_f, \ddot{\vec{d}}\Phi_i) = (\Phi_i, \ddot{\vec{d}}^2\Phi_i) \tag{11}$$

(siehe Aufgabe 2) findet man

$$\frac{2}{3}\frac{1}{c^3}\,\langle\ddot{\vec{d}}^2\rangle_{\Phi_i} \tag{12}$$

als Energieverlust pro Zeiteinheit für hochangeregte Zustände Φ_i. (12) ist der in der klassischen Elektrodynamik berechnete Ausdruck für die Strahlungsleistung einer Quelle in Dipolnäherung.

<u>Aufgaben</u>

1) Man berechne die durch

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{\substack{\Phi_f \\ E_f<E_i}} \Gamma^{sp}_{i\to f} \tag{13}$$

definierte Lebensdauer τ des Zustandes $\Phi_i = \Phi_{2pO\uparrow}$ eines Wasserstoffatoms.

2) $W_i(t)$ sei die Wahrscheinlichkeit, daß das System zur Zeit $t \geq O$ noch im Zustand Φ_i ist, wenn es zur Zeit $t = O$ mit Sicherheit im Zustand Φ_i war. Man leite die Formel

$$W_i(t) = e^{-t/\tau} \tag{14}$$

ab. (Daher der Name "Lebensdauer" für τ).

3) Der "klassische" Ausdruck (12) für die Energieverlustrate kann nur bei hohem Drehimpuls brauchbar sein: Man zeige, daß für das H-Atom

$$\ddot{\vec{d}}^2 = \frac{e^6}{m^2} |\vec{x}|^{-4}$$

gilt und demzufolge ein s-Zustand (insbesondere der Grundzustand!) pro Zeiteinheit unendlich viel Energie verlieren würde.

4) Zur Begründung von (11): Es sei χ_α ein vollständiges Orthonormalsystem. Man beweise

$$(\psi', AB\psi) = \sum_\alpha (\psi', A\chi_\alpha)(\chi_\alpha, B\psi) \tag{15}$$

für beliebige Zustände ψ, ψ' und beliebige lineare Operatoren A, B.

§30. Wirkungsquerschnitt und Streuamplitude

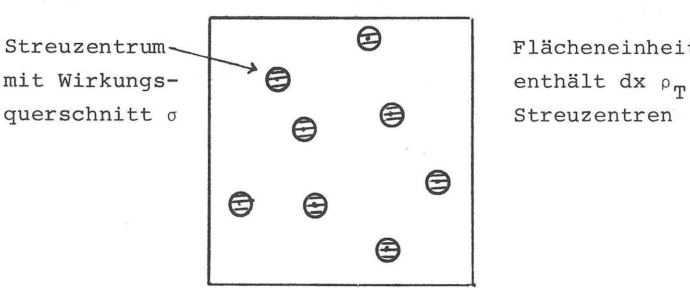
Bei einem Streuexperiment läßt man Teilchen (etwa Neutronen) auf eine dünne Folie von Streuzentren (etwa Pb-Kerne), das Target, aufprallen. Wenn das Target die Dicke dx hat und pro Volumeneinheit ρ_T Streuzentren enthält, ist die Anzahl der Streuzentren pro Flächeneinheit gerade dx ρ_T. Die Wahrscheinlichkeit W(dx) dafür, daß ein Teilchen das Target unbehindert passiert, wird als

$$W(dx) = 1 - dx\ \rho_T\ \sigma \tag{1}$$

geschrieben. Ein Target der Dicke x wird daher vom Teilchen mit der Wahrscheinlichkeit

$$W(x) = e^{-x\ \rho_T\ \sigma} \tag{2}$$

ungehindert durchquert. Der Wirkungsquerschnitt σ ist charakteristisch für die Wechselwirkung zwischen Teilchen und Targetteilchen. σ ist als die Fläche eines Streuzentrums aufzufassen, welche das Teilchen "sieht".

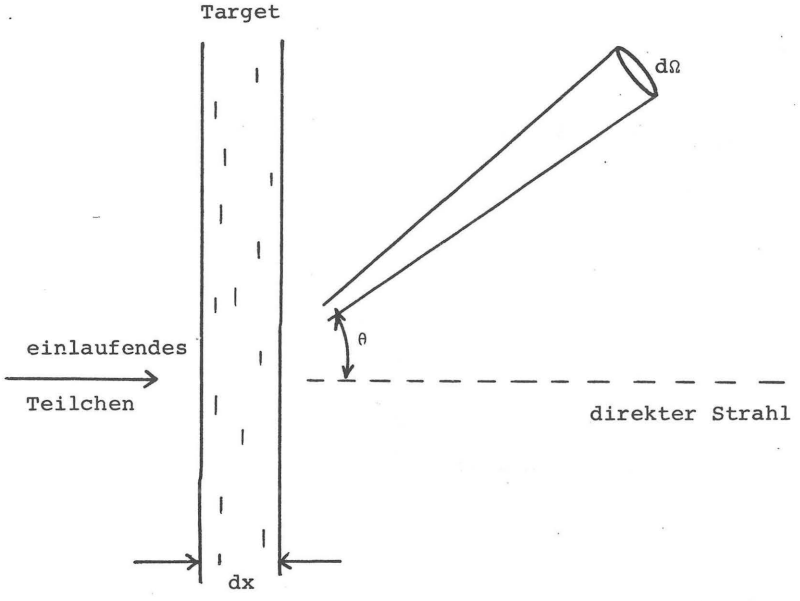


Allerdings ist diese Fläche (also σ) im allgemeinen vom Impuls der aufprallenden Teilchen abhängig.

Das Teilchen fehlt mit der Wahrscheinlichkeit $dx\ \rho_T\ \sigma$ im direkten Strahl nach der Folie, weil es aus seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt wurde. Mit der Wahrscheinlichkeit

$$dW(\theta) = dx\ \rho_T\ d\Omega\ \sigma_{diff}(\theta) \qquad (3)$$

wird es um den Winkel θ abgelenkt und in den Raumwinkel $d\Omega$ gestreut.



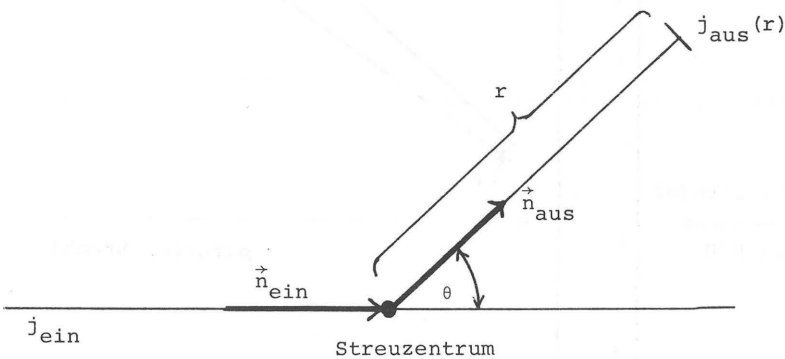
Das Raumintegral über den differentiellen Wirkungsquerschnitt $\sigma_{diff}(\theta)$ ist natürlich der Wirkungsquerschnitt:

$$\sigma = \int d\Omega \; \sigma_{diff}(\theta) = 4\pi \; \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} d \cos\theta \; \sigma_{diff}(\theta) \quad . \qquad (4)$$

Man kann sich die Bedeutung des differentiellen Wirkungsquerschnittes auch so klarmachen:
Bei $\vec{x} = 0$ ruhe das Streuzentrum. Darüber geht in Richtung $\vec{n}_{ein}$ ein Strom (Stromdichte = Anzahl der Teilchen pro Flächen- und Zeiteinheit = j_{ein}) von Teilchen hinweg. Pro Zeiteinheit werden $\sigma \; j_{ein}$ Teilchen gestreut. Im Abstand r vom Streuzentrum findet man in Richtung $\vec{n}_{aus}$ einen Strom von gestreuten Teilchen. Dessen Stromdichte ist

$$j_{aus}(r) = \frac{\sigma_{diff}(\theta)}{r^2} \; j_{ein} \quad , \qquad (5)$$

wenn $\vec{n}_{aus}$ und $\vec{n}_{ein}$ den Winkel θ einschließen.



Integriert man nämlich (5) über die Oberfläche einer Kugel mit Radius r um das Streuzentrum, dann erhält man die Streurate $\sigma \; j_{ein}$.

Wie ist der differentielle Wirkungsquerschnitt σ_{diff} zu berechnen?

Der Strom der einlaufenden Teilchen wird durch die Wellenfunktion

$$\psi_{ein}(\vec{x}) = e^{ik\vec{n}_{ein}\vec{x}} \tag{6}$$

beschrieben, mit $k = p/\hbar$ als Wellenzahl. Bei der Streuung am Potential $V(\vec{x})$ ändert sich aber die Energie $E = p^2/2m = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$ nicht. Zu (6) muß es daher einen Zusatz ψ_{aus} geben, damit $\psi = \psi_{ein} + \psi_{aus}$ die Schrödingergleichung

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta + k^2)\ \psi(\vec{x}) = \quad V(\vec{x})\ \psi(\vec{x}) \tag{7}$$

erfüllt. Man beachte, daß auf der linken Seite von (7) ψ durch ψ_{aus} ersetzt werden darf. Die Gleichung

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta + k^2)\ G(\vec{x}) = \delta^3(\vec{x}) \tag{8}$$

wird durch die Greenfunktion

$$G(\vec{x}) = -\frac{2m}{\hbar^2}\frac{e^{ikr}}{4\pi r} \qquad (r = |\vec{x}|) \tag{9}$$

gelöst - siehe Aufgabe 1 -, sodaß (7) in die Integralgleichung

$$\psi(\vec{x}) = \psi_{ein}(\vec{x}) - \frac{2m}{\hbar^2}\int d^3\xi\ \frac{e^{ik|\vec{x}-\vec{\xi}|}}{4\pi|\vec{x}-\vec{\xi}|}\ V(\vec{\xi})\ \psi(\vec{\xi}) \tag{10}$$

umgeschrieben werden kann. Für <u>große</u> r gilt in Richtung $\vec{x} = r\,\vec{n}_{aus}$:

$$\psi(\vec{x}) - e^{ik\vec{n}_{ein}\vec{x}} \simeq f(\theta)\ \frac{e^{ikr}}{r} \quad . \tag{11}$$

Die Streuamplitude f enthält die Wellenfunktion in der Nahzone (also im Gebiet mit $V(\vec{x}) \neq 0$):

$$f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2}\frac{1}{4\pi}\int d^3\xi \; e^{-ik\vec{n}_{aus}\vec{\xi}} \; V(\vec{\xi}) \; \psi(\vec{\xi}) \quad . \qquad (12)$$

Über ψ hängt f auch von $\vec{n}_{ein}$ ab, und bei sphärisch symmetrischem Potential nur vom Winkel θ zwischen $\vec{n}_{ein}$ und $\vec{n}_{aus}$.

Offensichtlich gilt $j_{aus}(r) : j_{ein} = \left|\frac{f(\theta)}{r}\right|^2 : 1$, sodaß

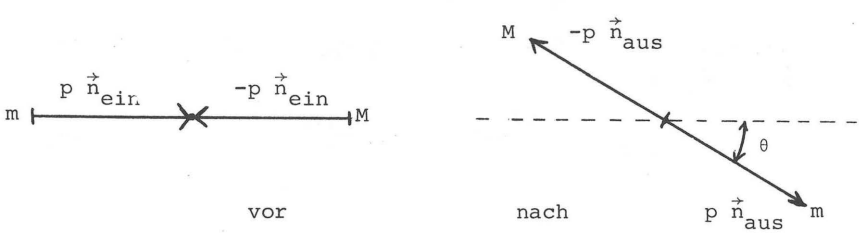
$$\sigma_{diff}(\theta) = |f(\theta)|^2 \qquad (13)$$

folgt. Wir fassen zusammen:

Man suche eine Lösung der Schrödingergleichung (7), die asymptotisch die Bedingung (11) erfüllt. Das Absolutquadrat der Streuamplitude f ist genau der durch (5) oder (3) definierte differentielle Wirkungsquerschnitt.

Es war bisher angenommen worden, daß das Streuzentrum bei $\vec{x} = 0$ ruht. Das ist natürlich nur dann richtig, falls m sehr viel kleiner als die Masse M des Targetteilchens ist. Wenn das nicht der Fall ist, sind folgende Modifikationen vorzunehmen:

In (7) ist statt m die reduzierte Masse $\mu = \frac{mM}{m+M}$ einzusetzen und $p = \hbar k$ ist der Impuls jedes der beiden Teilchen im Schwerpunktsystem:



(13) bezieht sich dann auf den differentiellen Wirkungsquerschnitt $\sigma_{diff}(\theta)$ im Schwerpunktsystem. Im Laborsystem ruht das M-Teilchen vor der Streuung. Impuls p^L des einlaufenden m-Teilchens, Streuwinkel θ^L und differentieller Wirkungsquerschnitt $\sigma^L_{diff}(\theta^L)$ im Laborsystem sind nach einfachen Vorschriften aus p, θ und $\sigma_{diff}(\theta)$ zu berechnen. Der Wirkungsquerschnitt allerdings ist eine vom Bezugssystem unabhängige Größe:

$$\sigma = \int d\Omega\ \sigma_{diff}(\theta) = \int d\Omega^L\ \sigma^L_{diff}(\theta^L) \quad . \qquad (14)$$

Aufgaben

1) Man zeige (8), indem $\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta + k^2)\ G(\vec{x}) = 0$ für $|\vec{x}| > 0$ und $\lim_{R\to 0} \frac{\hbar^2}{2m} \int_{|\vec{x}|\leq R} d^3x(\Delta + k^2)\ G(\vec{x}) = 1$ (letzteres mit dem Gaußschen Satz) nachgewiesen wird.

2) Der Wirkungsquerschnitt für n-Pb-Streuung beträgt $\sigma = 11\times10^{-24}$ cm^2 (thermische Neutronen). Wie dick muß eine Abschirmung ausgelegt werden, damit die Durchlaßwahrscheinlichkeit W(x) gerade 10^{-3} ist?
Pb: Atomgewicht = 207.2, Massendichte = 11.3 g cm^{-3}.

§31. Coulombstreuung in Bornscher Näherung

Man betrachtet zwei Teilchen mit Massen m_1 und m_2. $V(\vec{x})$ sei die nur vom Abstand $r = |\vec{x}|$ der Teilchen abhängige potentielle Energie. Mit μ als reduzierter Masse ist die Streuamplitude durch

$$f(p,\theta) = -\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{1}{4\pi}\int d^3\xi\; e^{-ik\vec{n}_{aus}\vec{\xi}}\; V(\vec{\xi})\;\psi(\vec{\xi}) \qquad (1)$$

gegeben. ψ löst die Schrödingergleichung

$$\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(\vec{x})\}\;\psi(\vec{x}) = E\;\psi(\vec{x}) \qquad (2)$$

mit der Bedingung

$$\psi(\vec{x}) = e^{ik\vec{n}_{ein}\vec{x}} + \{\text{bei } |\vec{x}| \to \infty \text{ abfallender Term}\}\ . \qquad (3)$$

Die Energie E im Schwerpunktsystem ist

$$E = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{p^2}{2m_1} + \frac{p^2}{2m_2}\ , \qquad p = \hbar k \qquad (4)$$

und θ ist der Winkel zwischen $\vec{n}_{ein}$ und $\vec{n}_{aus}$. Den differentiellen Wirkungsquerschnitt im Schwerpunktsystem berechnet man als

$$\sigma_{diff}(p,\theta) = |f(p,\theta)|^2\ , \qquad (5)$$

den Wirkungsquerschnitt als

$$\sigma(p) = 2\pi\int_0^\pi d\theta\;\sin\theta\;\sigma_{diff}(p,\theta)\ . \qquad (6)$$

Wenn V nicht zu groß ist, wird ψ sich auch in der Nahzone wenig von

$$e^{ik\,\vec{n}_{ein}\,\vec{x}}$$

unterscheiden. Man kann daher (1) mit

$$\psi(\vec{x}) \to e^{ik\,\vec{n}_{ein}\,\vec{x}}$$

auswerten (Bornsche Näherung, siehe Anhang).

Der vom Teilchen 1 auf das Teilchen 2 übertragene Impuls ist

$$\vec{\Delta} = p(\vec{n}_{aus} - \vec{n}_{ein}) \quad , \tag{7}$$

mit

$$\Delta = |\vec{\Delta}| = 2p \sin\frac{\theta}{2} \quad . \tag{8}$$

In Bornscher Näherung,

$$f(p,\theta) \simeq -\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{1}{4\pi}\int d^3\xi\; e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\Delta}\vec{\xi}}\; V(\vec{\xi}) \quad , \tag{9}$$

hängt die Streuamplitude (und damit der differentielle Wirkungsquerschnitt) nur vom Impulsübertrag Δ ab. Wenn $\hat{V}$ die Fouriertransformierte des Potentials bedeutet, gilt also

$$f(p,\theta) \simeq -\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{1}{4\pi}\hat{V}\left(\frac{\vec{\Delta}}{\hbar}\right) \quad . \tag{10}$$

Falls die Wechselwirkung zwischen den Teilchen durch das Coulombpotential beschrieben wird,

$$V(\vec{x}) = \frac{q_1\,q_2}{|\vec{x}_1-\vec{x}_2|} \quad , \tag{11}$$

erhält man

$$f^C(p,\theta) \simeq -\frac{2\mu\, q_1\, q_2}{\Delta^2} \qquad (12)$$

(siehe Aufgabe 1). Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt im Schwerpunktsystem folgt damit

$$\sigma^C_{\text{diff}}(p,\theta) \simeq \frac{1}{4}(\mu q_1 q_2)^2 \frac{1}{p^4 \sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad . \qquad (13)$$

Das ist die bekannte Rutherford-Formel, die sich auch aus der klassischen Rechnung ergibt. (Man beachte, daß $\hbar$ in (13) nicht auftritt!).

Die Streuung punktförmiger Teilchen durch Coulombwechselwirkung ist allerdings ein pathologischer Fall, denn der aus (13) berechnete Wirkungsquerschnitt σ^C ist unendlich groß. Das bedeutet, daß ein Teilchen vom anderen mit Sicherheit abgelenkt wird, weil die Coulombkraft eine unendliche Reichweite hat. Tatsächlich streut man aber etwa Elektronen nicht an Kernen, sondern an den neutralen Atomen im Target. In §33 wird erörtert, wie (12) dann zu modifizieren ist.

Anhang

Man definiert den linearen Operator G durch

$$(G\phi)(\vec{x}) = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \int d^3\xi \, \frac{e^{ik|\vec{x}-\vec{\xi}|}}{4\pi|\vec{x}-\vec{\xi}|} \phi(\vec{\xi}) \quad . \qquad (14)$$

(1) läßt sich dann komprimiert als

$$\psi = \psi_{\text{ein}} + G\, V\, \psi \qquad (15)$$

schreiben. Durch Iterieren dieser Gleichung:

$$\psi = \psi_{ein} + G\,V\,\psi_{ein} + G\,V\,G\,V\,\psi = \ldots$$

$$= \psi_{ein} + G(V + V\,G\,V + V\,G\,V\,G\,V + \ldots)\,\psi_{ein} \qquad (16)$$

gewinnt man

$$\psi = \psi_{ein} - 4\pi\,\frac{\hbar^2}{2\mu}\,G\,T\,\psi_{ein} \quad , \qquad (17)$$

mit dem durch

$$T = -\,\frac{2\mu}{\hbar^2}\,\frac{1}{4\pi}(V + V\,G\,V + V\,G\,V\,G\,V + \ldots) \qquad (18)$$

definierten T-Operator. (Diese Bezeichnung ist üblich. T hat nichts mit der kinetischen Energie zu tun!). Da die Streuamplitude als

$$f = \lim_{r\to\infty}\,[\psi(r\,\vec{n}_{aus}) - \psi_{ein}(r\,\vec{n}_{aus})]\,\frac{r}{e^{ikr}} \qquad (19)$$

geschrieben werden kann, erhält man

$$f = \int d^3\xi\;\psi^{::}_{aus}(\vec{x})\;T\;\psi_{ein}(\vec{x}) = (\psi_{aus},\,T\,\psi_{ein}) \quad , \qquad (20)$$

mit

$$\psi_{ein}(\vec{x}) = e^{ik\,\vec{n}_{ein}\,\vec{x}} \qquad \text{und} \qquad \psi_{aus}(\vec{x}) = e^{ik\,\vec{n}_{aus}\,\vec{x}} \; . \qquad (21)$$

Die Streuamplitude ist also ein Matrixelement des T-Operators. (18) ist gerade eine Entwicklung nach Potenzen der potentiellen Energie von

$$T = -\,\frac{1}{4\pi}\,\frac{2\mu}{\hbar^2}\,[V^{-1} - G]^{-1} \quad , \qquad (22)$$

denn es gilt

$$[V^{-1} - G]^{-1} = V[1 - GV]^{-1} = V(1 + G\,V + G\,V\,G\,V + \ldots). \tag{23}$$

Man nennt (18) die Bornsche Reihe. Diese konvergiert für solche Potentiale, die rasch genug abfallen und bei $\vec{x} = 0$ nicht zu singulär sind. Die Bornsche Näherung besteht offensichtlich darin, nur den ersten Term der Bornschen Reihe mitzunehmen.

Formal wird das Streuproblem so gelöst: Man invertiere

$$T^{-1} = 4\pi \frac{\hbar^2}{2\mu} (G - V^{-1}) \tag{24}$$

und berechne $f = (\psi_{aus}, T\,\psi_{ein})$. Aus (24) läßt sich - mit etwas mathematischem Aufwand - das sog. optische Theorem

$$\mathrm{Im}\, f(\theta = 0) = \frac{k}{4\pi}\,\sigma \tag{25}$$

herleiten. Die Streuamplitude ist in Bornscher Näherung reell und verletzt (25). Falls die Streuung isotrop ist, kann der Wirkungsquerschnitt den Wert $4\pi/k^2$ nicht übersteigen. Nur wenn die Bornsche Näherung einen sehr viel kleineren Wert liefert, darf man sich darauf verlassen.

Aufgaben

1) Es ist die Fouriertransformierte $\int d^3\xi\; e^{i\vec{q}\vec{\xi}}\,\frac{1}{|\vec{\xi}|}$ zu berechnen. Man rechne zuerst mit $e^{-\lambda\xi}/\xi$ statt $1/\xi$ und setze dann $\lambda = 0$.

2) Aus technischen Gründen kann man sowieso nur

$$\sigma(p,\theta > \theta_o) = 2\pi \int_{\theta_o}^{\pi} d\theta\, \sin\theta\, \sigma_{diff}(p,\theta)$$

messen (also die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen

um mehr als den Winkel θ_o abgelenkt wird). Man berechne $\sigma^C(p,\theta > \theta_o)$ für die Streuung von Elektronen mit Energie E = 10 keV an Bleikernen (Z = 82) für $\theta_o = 5^o$. Man kann daran sehen, daß erst bei sehr hohen Energien die starke Wechselwirkung (etwa zwischen Neutronen und Kernen, $\sigma \sim 10^{-24}$ cm^2) stärker als die elektromagnetische wird.

3) Mit dem optischen Theorem zeige man für den Fall der isotropen Streuung, daß

$$\sigma \leq \frac{4\pi}{k^2} \qquad (26)$$

gelten muß. Welche obere Grenze erhält man für die Streuung thermischer Neutronen ($E \sim \frac{1}{30}$ eV)?

§32. Streuung thermischer Neutronen an Molekülen

Bei einem Streuprozeß spielen zwei Längen eine Rolle: die Reichweite b des Potentials ($V(\vec{x})$ ist nur bei $|\vec{x}| \leq b$ nennenswert von Null verschieden) und die de Broglie-Wellenlänge $\lambda = 2\pi\hbar/p$. Falls $\lambda >> b$ gilt, wenn also die Teilchen genügend langsam sind, darf man $V(\vec{x})$ durch $\delta^3(\vec{x})\int d^3\xi\ V(\vec{\xi})$ ersetzen. Geht man damit in (31.9) ein, so findet man

$$f \simeq -\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{1}{4\pi}\int d^3\xi\ V(\vec{\xi}) \quad . \tag{1}$$

Bei niedrigen Energien ist also die Streuamplitude weder vom Impuls noch vom Streuwinkel abhängig.

Die Streuung thermischer Neutronen (λ im Å-Bereich) an Kernen (Reichweite der Kernkräfte $b < 10^{-12}$ cm) ist im Schwerpunktsystem tatsächlich isotrop. Z.B. werden thermische Neutronen an O-Atomen (also an O-Kernen, denn Elektronen werden von langsamen Neutronen völlig ignoriert) isotrop mit Wirkungsquerschnitt $\sigma^A = 4.2\times10^{-24}$ cm^2 gestreut (vgl. §31, Aufgabe 3). Die Streuamplitude f^A hat also den Wert $f^A = 0.58\times10^{-12}$ cm. Mit welcher Amplitude f^M werden Neutronen dann an O_2-Molekülen gestreut?

Die gemeinsame Elektronenhülle bewirkt, daß sich ein Kern am Ort $-\frac{R_o}{2}\vec{n}$ befindet, wenn sich der andere Kern am Ort $\frac{R_o}{2}\vec{n}$ aufhält ($R_o = 1.2$ Å). Daher ist jetzt mit dem Potential

$$V^M(\vec{x}) = \lambda\delta^3(\vec{x} + \frac{R_o}{2}\vec{n}) + \lambda\delta^3(\vec{x} - \frac{R_o}{2}\vec{n}) \tag{2}$$

zu rechnen, wenn vorher mit

$$V^A(\vec{x}) = \lambda\ \delta^3(\vec{x}) \tag{3}$$

gerechnet wurde. Geht man mit V^M in (31.1) ein, erhält man

$$f^M = -\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{1}{4\pi}\lambda\left(e^{\frac{i}{\hbar}\frac{R_o}{2}\vec{\Delta}\vec{n}} + e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{R_o}{2}\vec{\Delta}\vec{n}}\right) = f^A\, 2\cos\frac{R_o\vec{\Delta}\vec{n}}{2\hbar} \quad . \tag{4}$$

Den differentiellen Wirkungsquerschnitt $\sigma^M_{diff} = |f^M|^2$ muß man noch über alle Orientierungen $\vec{n}$ der Moleküle mitteln (weil man O_2 auch im elektrischen Feld nicht ausrichten kann) und erhält dann

$$\overline{\sigma^M_{diff}}(p,\theta) = 2\,\sigma^A_{diff}\left(1 + \frac{\sin R_o\Delta/\hbar}{R_o\Delta/\hbar}\right) \quad . \tag{5}$$

Das ist ein bemerkenswertes Ergebnis:

Bei großem Impulsübertrag $\Delta = 2p\sin\frac{\theta}{2}$ ist $\overline{\sigma^M_{diff}}$ doppelt so groß wie σ^A_{diff} und ebenfalls winkelunabhängig. Die Streuung an den Kernen geschieht also unabhängig voneinander. Bei kleinerem Impulsübertrag ($R_o\Delta \sim \hbar$) ist $\overline{\sigma^M_{diff}}$ vom Streuwinkel und vom Impuls abhängig. In Vorwärtsrichtung ($\theta = 0$ und damit $\Delta = 0$) ist $\overline{\sigma^M_{diff}}$ viermal so groß wie σ^A_{diff}, d.h. die Streuamplituden für die Streuung an den beiden Kernen interferieren maximal konstruktiv.

Das Molekül hat auch für Neutronen eine Struktur (durch R_o bestimmt), und diese Struktur spiegelt sich in der Winkelabhängigkeit des differentiellen Wirkungsquerschnitts wider - obgleich über alle Orientierungen des Moleküls gemittelt wurde und die Streuung an den Kernen einzeln isotrop ist! Mit thermischen Neutronen lassen sich Strukturen im Å-Bereich erforschen, wie das schon in §4 behandelt wurde.

Aufgabe

Man führe die zu (5) führende Mittelung von σ^M_{diff} durch.

§33. Formfaktor

In Bornscher Näherung läßt sich auch die Streuung geladener Teilchen an neutralen Atomen oder Molekülen berechnen. Wir behandeln den Fall der Streuung von Elektronen an Wasserstoffatomen im Grundzustand

$$\Phi_{1s0}(\vec{x}) = a^{-3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-|\vec{x}|/a} \quad . \tag{1}$$

Man hat dann mit der Ladungsdichte

$$\rho(\vec{x}) = e\, \delta^3(\vec{x}) - e|\Phi_{1s0}(\vec{x})|^2 \tag{2}$$

des Protons und des Elektrons die potentielle Energie

$$V(\vec{x}) = -e \int d^3\xi \frac{\rho(\vec{\xi})}{|\vec{x}-\vec{\xi}|} \tag{3}$$

zu berechnen und diese in (31.9) einzusetzen. Wegen

$$\int d^3\xi\, e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\Delta}\vec{\xi}} \int d^3\xi' \frac{\rho(\vec{\xi}')}{|\vec{\xi}-\vec{\xi}'|} = \int d^3\xi'\, \rho(\vec{\xi}')\, e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\Delta}\vec{\xi}'} \int d^3\xi'' \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\Delta}\vec{\xi}''}}{|\vec{\xi}''|} \tag{4}$$

folgt aber sofort

$$f(p,\theta) = + \frac{2me^2}{\Delta^2} g(\Delta) \quad , \tag{5}$$

mit

$$g(\Delta) = 1 - \int d^3\xi\, e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\Delta}\vec{\xi}} |\Phi_{1s0}(\vec{\xi})|^2 \tag{6}$$

als Formfaktor.

Der Vergleich von (5) mit (31.12) zeigt: die Streuamplitude stimmt mit der Coulombstreuamplitude überein

bis auf die Modifikation, daß das Atom eine Δ-abhängige effektive Ladungszahl $g(\vec{\Delta})$ besitzt.

Der Formfaktor des H-Atoms im Grundzustand ist

$$g(\Delta) = 1 - \frac{2}{a^3} \int_0^\infty dr\, r^2\, e^{-2r/a} \int_{-1}^{+1} dz\, e^{-i \frac{\Delta}{\hbar} r z} =$$

$$= 1 - \frac{2\hbar}{\Delta a^3} \int_0^\infty dr\, r\, e^{-2r/a} \sin \Delta r/\hbar =$$

$$= 1 - \frac{1}{[1 + (\frac{\Delta a}{2\hbar})^2]^2} \quad . \tag{7}$$

Bei großem Impulsübertrag ($\Delta a >> \hbar$) trägt nur der Kern zur Streuung bei. Bei kleinem Impulsübertrag dagegen gilt

$$g(\Delta) \simeq \frac{1}{2} (\frac{\Delta a}{\hbar})^2 \quad , \tag{8}$$

und die Singularität bei $\Delta = 0$ in (5) hebt sich weg:

$$f(p,\theta) \simeq a \quad . \tag{9}$$

Bei sehr niedrigen Elektronenenergien (im eV-Bereich also) wird der differentielle Wirkungsquerschnitt winkelunabhängig und ein Elektron sieht das Wasserstoffatom als Scheibe mit Fläche $\sigma = 4\pi a^2$. In diesem Sinne hat das Wasserstoffatom den Durchmesser $4a = 2.1$ Å.

Die Abweichung des Formfaktors von 1 ist gerade die Fouriertransformierte von $|\Phi_{1s0}(\vec{x})|^2$. Das Absolutquadrat der Wellenfunktion kann also tatsächlich gemessen werden!

Es sei erwähnt, daß auch die stark wechselwirkenden Elementarteilchen (Pion, Proton, Neutron ...) eine Δ-abhängige effektive Ladungszahl $g(\Delta)$ besitzen. Allerdings macht sich eine Abweichung von der Punktstruktur

erst bei $\Delta b \sim \bar{\lambda}$ bemerkbar, mit $b \sim 10^{-13}$ cm. Sind diese Elementarteilchen deswegen auch gebundene Zustände anderer, noch elementarerer Teilchen?