

Die Phänomene der Quantenmechanik

W.-D. Stohrer und O. Koch

Studiengang Chemie der
Universität Bremen



1. Version 1994
- 2., korrigierte und erweiterte Version 1995
- 3., korrigierte und erweiterte Version 1996
- 4., korrigierte und leicht veränderte Version 1998
- 5., korrigierte und leicht veränderte Version 1999
- 6., korrigierte und leicht veränderte Version 2002

Vorwort

Das vorliegende Manuskript ist als Begleitmaterial zur Veranstaltung „Grundlagen und Phänomene der Quantenmechanik“ gedacht. Das Ziel dieser Veranstaltung ist nicht so sehr, die Grundlagen der Quantenmechanik in puristisch strenger Form darzulegen, sondern vielmehr, ein Verständnis für die Phänomene der Quantenmechanik zu wecken und die Scheu vor der fremdartigen und angeblich schwierigen Quantenmechanik abzubauen.

In diesem Sinne werden an der einen oder anderen Stelle mathematische Formulierungen benutzt, die aus der Sicht des puristischen Mathematikers vielleicht nicht zu rechtfertigen sind, wohl aber aus der Sicht des methodisch-didaktisch orientierten Chemikers.

Dieses Skript ist das Ergebnis einer vollständigen redaktionellen, graphischen und inhaltlichen Überarbeitung eines Skriptes aus dem Jahre 1991. Der Text wurde mit dem Textsatzsystem \LaTeX verarbeitet. Für die Anfertigung der Graphiken (mit dem Makropaket \Pictex und dem Graphikprogramm \Gnuplot) danken wir Herrn O. Bartels recht herzlich.

Trotz aller versuchter Gründlichkeit der Beteiligten ist dieses Skript sicher nicht fehlerfrei. Für Hinweise auf inhaltliche und/oder redaktionelle Fehler sind wir dankbar.

Bremen, im Oktober 1998.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis wichtiger Symbole	IX
1 Einleitung	1
1.1 Mögliche didaktische Zugänge zur Quantenmechanik	3
1.2 Die Klassische Physik am Ende des 19. Jahrhunderts	4
1.2.1 Die NEWTONSchen Bewegungsgleichungen	4
1.2.1.1 Eindimensional	4
1.2.1.2 Dreidimensional	5
1.2.1.3 Der Phasenraum	5
1.2.2 Schwingungen und Wellen	6
1.2.2.1 Schwingungen	6
1.2.2.2 Wellen	9
1.2.2.3 FOURIER-Summe	12
1.2.2.4 FOURIER-Integral	14
1.3 Der Teilchen-Welle-Dualismus	16
1.3.1 Drei Experimente am Doppelspalt	16
1.3.1.1 Der Doppelspaltversuch mit klassischen Teilchen	16
1.3.1.2 Der Doppelspaltversuch mit klassischen Wellen	17
1.3.1.3 Der Doppelspaltversuch mit Elektronen	17
1.3.2 Die Interpretation der Doppelspaltexperimente	18
1.4 Die DE BROGLIE-Beziehung	19
1.5 Die Messung	20
1.5.1 Die nicht zufallsverteilte Messung	20
1.5.2 Die zufallsverteilte Messung	20
1.5.2.1 Diskrete Meßgrößen	21
1.5.2.2 Stetige Meßgrößen	21
1.6 Die komplexen Zahlen	25
1.6.1 Der reelle Zahlenbereich	25
1.6.2 Der imaginäre Zahlenbereich	25
1.6.3 Der komplexe Zahlenbereich	25
1.6.4 Die EULERSche Formel	26
1.6.5 Komplexe Funktionen	27
1.7 Der Quantenmechaniker im Zoo	28
2 Axiomatik der Quantenmechanik	30
2.1 Die Postulate der Quantenmechanik	30
2.2 Die Lösung einer eindimensionalen SCHRÖDINGER-Gleichung	33
2.3 Die HEISENBERGSche Unschärferelation	38
2.4 Die Separation der SCHRÖDINGER-Gleichung	43

3	Anwendungen der Axiomatik der Quantenmechanik	45
3.1	Ein Masseteilchen im rechteckigen Potentialtopf	45
3.1.1	Ein Masseteilchen im endlich tiefen eindimensionalen Potentialtopf	45
3.1.2	Ein Masseteilchen im unendlich tiefen eindimensionalen Potentialtopf	47
3.1.2.1	Das Symmetrieverhalten der Zustandsfunktionen	53
3.1.3	Ein Masseteilchen im unendlich tiefen zweidimensionalen Potentialtopf	54
3.1.3.1	Der Spezialfall des quadratischen Potentials	55
3.1.3.2	Korrelationsdiagramm für den Übergang zweier Potentialtopfformen	57
3.1.3.3	Wechselwirkungsdiagramm für die Vereinigung zweier Einzelpotentiale	61
3.1.4	Ein Masseteilchen im unendlich tiefen dreidimensionalen Potentialtopf	65
3.1.5	Der Tunneleffekt	68
3.2	Der eindimensionale Oszillator	73
3.2.1	Der eindimensionale harmonische Oszillator	73
3.2.2	Der anharmonische Oszillator	80
3.2.3	Die BORN-OPPENHEIMER-Approximation	82
3.2.3.1	Elektronenzustände	83
3.2.3.2	Schwingungszustände	84
3.2.3.3	Die Bedeutung der BORN-OPPENHEIMER-Approximation	85
3.2.4	Der Isotopieeffekt	86
3.3	Der starre Rotator <i>oder</i> Der Drehimpuls	88
3.4	Das wasserstoffähnliche Atom	113
3.5	Nichtstationäre Zustände und elektromagnetische Strahlung	115
4	Das Pauli-Prinzip <i>oder</i> Der Spin	118
4.1	Zwei ununterscheidbare Teilchen im potentialfreien Raum	118
4.2	Ein weiteres Postulat der Quantenmechanik	119
4.3	Zwei identische FERMI-Teilchen im potentialfreien Raum	119
4.4	Die SLATER-Determinante	120
4.5	Der Spin	120
4.6	Das FERMI-Loch	125
5	Drehimpuls und magnetischer Dipol	127
5.1	Klassische Behandlung	127
5.2	Quantenmechanische Behandlung	128
5.3	Das Elektron im Magnetfeld	129
5.4	Der Gesamtdrehimpuls eines Atoms	131
5.4.1	Das Vektormodell der RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung	131
5.4.1.1	Kopplung der Einzelbahndrehimpulse $\vec{\ell}_i$ zum Gesamtbahndrehimpuls \vec{L}	131
5.4.1.2	Kopplung der Eigendrehimpulse \vec{s}_i zum Gesamtspin \vec{S}	132
5.4.1.3	Kopplung von \vec{L} und \vec{S} zum Gesamtdrehimpuls \vec{J}	132
6	Ausgewählte mathematische Grundlagen der Quantenmechanik	135
6.1	Der HILBERT-Raum	135
6.2	Einige Theoreme	137
6.2.1	Hermitesche Operatoren und reelle Eigenwerte	137
6.2.2	Orthogonalität von Eigenfunktionen	137
6.2.3	Linearkombination entarteter Eigenfunktionen	138
6.2.4	Eigenfunktionen als vollständige Basis	138
6.2.5	Superpositionsprinzip	139

INHALTSVERZEICHNIS

7 Näherungsverfahren	142
7.1 Näherungsverfahren für Zustandsenergien	142
7.1.1 Die Variationsmethode	142
7.1.2 Störungstheorie	147
7.1.2.1 Störung 1. Ordnung nichtentarteter Zustände	148
7.1.2.2 Störung 1. Ordnung entarteter Zustände	150
Literaturverzeichnis	151

Abbildungsverzeichnis

1.1	Planeten- und Atommodell	1
1.2	Ein Körper im zweidimensionalen Phasenraum	6
1.3	Projektionen einer Kreisbewegung	7
1.4	Modell einer harmonischen Schwingung	7
1.5	Zeitliches Verhalten von Ort und Impuls eines harmonischen Oszillators	8
1.6	Phasenraum eines harmonischen Oszillators	9
1.7	Beispiel zur Fortpflanzung einer mechanischen Welle	10
1.8	Bild einer stehenden Welle zu vier verschiedenen Zeitpunkten	12
1.9	Beispiel einer idealen Rechteckfunktion	12
1.10	Annäherung einer Rechteckfunktion durch eine FOURIER-Summe	13
1.11	FOURIER-Spektrum der fourier-transformierten Rechteckfunktion	14
1.12	Beispiele für FOURIER-Spektren	15
1.13	Das Experiment am Doppelspalt mit klassischen Teilchen	16
1.14	Das Experiment am Doppelspalt mit klassischen Wellen	17
1.15	Das Experiment am Doppelspalt mit Elektronen	18
1.16	Verteilungsdiagramm einer Meßgröße bei einer scharfen Messung	20
1.17	Verteilungsfunktion einer diskreten Meßgröße bei einer unscharfen Messung	22
1.18	Häufigkeitsverteilung einer diskreten Meßgröße bei einer unscharfen Messung	22
1.19	Wahrscheinlichkeitsverteilung einer diskreten Meßgröße bei einer unscharfen Messung	23
1.20	Verteilungsfunktion einer kontinuierlichen Meßgröße bei einer unscharfen Messung	23
1.21	Dichtefunktion einer kontinuierlichen Meßgröße bei einer unscharfen Messung	24
1.22	GAUSSsche Glockenkurve als Dichtefunktion einer Meßgröße bei einer unscharfen Messung	24
1.23	Darstellung komplexer Zahlen in der GAUSSschen Zahlenebene	26
2.1	Bewegung eines als Wellenpaket dargestellten Teilchens	38
2.2	FOURIER-Spektrum eines Wellenpaketes	39
2.3	Korrelation zwischen dem FOURIER-Integral und dem FOURIER-Spektrum	40
2.4	Vergleich der experimentellen und der HEISENBERGsehen Unschärfe	41
2.5	Unschärfe der Lebensdauer von nichtstationären Zuständen	41
3.1	Ein Masseteilchen im rechteckigen eindimensionalen Potentialtopf	46
3.2	Gültige Funktionsverläufe von eindimensionalen Zustandsfunktion	47
3.3	Amplitudenfunktionen in Kombination mit den korrelierenden Energien	50
3.4	Die Symmetrieelemente des eindimensionalen Potentialtopfes	53
3.5	Profil des unendlich tiefen zweidimensionalen Potentialtopfes	54
3.6	Zweidimensionale Amplitudenfunktion in drei Zuständen	56
3.7	Vereinfachte Projektionen der Amplitudenfunktionszustände	56
3.8	Die Amplitudenfunktionen der tiefsten Energiezustände	57
3.9	Symmetrieelemente des zweidimensionalen quadratischen Potentialtopfes	58

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

3.10	Die Verzerrung des quadratischen Potentials zum rechteckigen Potential	59
3.11	Korrelationsdiagramm für die Änderung der Potentialform	60
3.12	Kontinuierliche Energiediagramme für die Quantenzahlen $n_x = 1$ und $n_y = 1, 2, 3, 4$	62
3.13	Kontinuierliche Energiediagramme für die Quantenzahlen $n_x = 2$ und $n_y = 1, 2, 3, 4$	62
3.14	Kontinuierliche Energiediagramme für die Quantenzahlen $n_x = 3$ und $n_y = 1, 2, 3, 4$	63
3.15	Kontinuierliche Energiediagramme für die Quantenzahlen $n_x = 4$ und $n_y = 1, 2, 3, 4$	63
3.16	Vereinigung zweier quadratischer Potentiale zum Rechteckpotential	64
3.17	Energiekorrelationsdiagramm zweier quadratischer Potentiale	66
3.18	Unendlich tiefer dreidimensionaler Potentialtopf	67
3.19	Energiediagramm der sieben tiefsten Würfelpotentiale	68
3.20	Energiekorrelationsdiagramm zweier würfelförmiger Potentiale	69
3.21	Energieabsenkung durch Vergrößerung des Bewegungsraumes eines Teilchens	70
3.22	Beispielskizze für den Tunneleffekt eines Teilchens	70
3.23	Tunneleffekt für ein Teilchen durch einen Potentialwall	71
3.24	Reflexion eines Teilchens an einem Potentialabsatz	72
3.25	Quantenmechanischer harmonischer Oszillator	80
3.26	Quantenmechanischer anharmonischer Oszillator	81
3.27	Vier Elektronenzustände des Wasserstoffmoleküls	84
3.28	Klassische und quantenmechanische Schwingung auf einer Potentialfläche	85
3.29	Vergrößerung der Dissoziationsenergie beim Isotopieeffekt	87
3.30	Der starre Rotator	88
3.31	Ein Vektor im orthogonalen dreidimensionalen Raum	91
3.32	Mögliche Breitengrade des Drehimpulsvektors bei $l = 1$	97
3.33	Mögliche Breitengrade des Drehimpulsvektors bei $l = 2$	98
3.34	Kugelflächenfunktion und sein Quadrat für $l = 1$ und $m = 0$	99
3.35	Spezialdarstellungen der Kugelflächenfunktion für $l = 1$ und $m = 0$	100
3.36	Spezialdarstellung der Kugelflächenfunktionen für $l = 1$ und $m = \pm 1$	101
3.37	Wahrscheinlichkeitsverteilung der Funktion $[\mathcal{S}_{0,0}(\vartheta, \varphi)]^2$	102
3.38	Wahrscheinlichkeitsverteilung der Funktion $[\mathcal{S}_{1,0}(\vartheta, \varphi)]^2$	103
3.39	Spezialdarstellung des ϑ -abhängigen Teils der Funktionen $\mathcal{S}_{1,1}^{\pm}(\vartheta, \varphi)$	103
3.40	Spezialdarstellung der Funktion $\mathcal{S}_{1,1}^+(\vartheta, \varphi)$	104
3.41	Wahrscheinlichkeitsverteilung der Funktion $[\mathcal{S}_{1,1}^+(\vartheta, \varphi)]^2$	104
3.42	Spezialdarstellung der Funktion $\mathcal{S}_{1,1}^-(\vartheta, \varphi)$	105
3.43	Wahrscheinlichkeitsverteilung der Funktion $[\mathcal{S}_{1,1}^-(\vartheta, \varphi)]^2$	106
3.44	Darstellung der charakteristischen Funktionseigenschaften von $\mathcal{S}_{1, m }^{\pm}(\vartheta, \varphi)$	106
3.45	Darstellung der charakteristischen Funktionseigenschaften von $\mathcal{S}_{2, m }^{\pm}(\vartheta, \varphi)$	107
3.46	Wahrscheinlichkeitsverteilung der Funktion $[\mathcal{S}_{2,0}(\vartheta, \varphi)]^2$	107
3.47	Wahrscheinlichkeitsverteilung der Funktion $[\mathcal{S}_{2,1}^+(\vartheta, \varphi)]^2$	108
3.48	Wahrscheinlichkeitsverteilung der Funktion $[\mathcal{S}_{2,1}^-(\vartheta, \varphi)]^2$	108
3.49	Wahrscheinlichkeitsverteilung der Funktion $[\mathcal{S}_{2,2}^+(\vartheta, \varphi)]^2$	109
3.50	Wahrscheinlichkeitsverteilung der Funktion $[\mathcal{S}_{2,2}^-(\vartheta, \varphi)]^2$	109
3.51	Niveaus der kinetischen Energie des starren Rotators	110
3.52	Energiedifferenzen zweier benachbarter Niveaus	111
3.53	Die Rotation eines CO-Moleküls im elektrischen Feld	112
4.1	„Klassische“ Darstellungsweise des Elektronenspins	122
4.2	Funktionsverlauf beim Phänomen des FERMI-Lochs	125
5.1	Der magnetische Dipol verursacht durch einen Kreisstrom	127

5.2	Ein magnetischer Dipol im homogenen Magnetfeld	129
5.3	Spin- und magnetische Dipolausrichtung eines Elektrons im Magnetfeld	129
5.4	Energieaufspaltung des Spins eines Elektrons im äußeren Magnetfeld	130
5.5	RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung für das Heliumatom mit dem Termschema 3P_1	133
7.1	Aufhebung der Entartung durch die Anwendung einer Störung 1. Ordnung	150

Tabellenverzeichnis

2.1	Korrespondenz zwischen Observablen und quantenmechanischen Operatoren	31
2.2	Wahrscheinlichkeitsdichten und Eigenwertgleichungen	36
3.1	Symmetrieverhalten der Amplitudenfunktion $u(x)$ bezüglich der Quantenzahl	54
3.2	Symmetrieverhalten der Amplitudenfunktion $u(x, y)$ bezüglich der Quantenzahlen	58
3.3	Potentialenergien in Abhängigkeit von den Quantenzahlen	59
3.4	Energieminima und Verzerrungsfaktoren rechteckiger Potentiale	64
3.5	Potentialenergien in Abhängigkeit von der Fläche	65
3.6	Potentialenergien eines würfelförmigen Potentialtopfes	67
3.7	Eigenwerte ℓ^2 und ℓ_z in Abhängigkeit zu den Quantenzahlen	96

Verzeichnis wichtiger Symbole

Mathematische Symbole

\forall	„für alle“
\in	„ist Element von“
\emptyset	leere Menge
\mathbb{C}	Definitionsbereich der komplexen Zahlen
\mathbb{H}^∞	Definitionsbereich des unendlichdimensionalen HILBERT-Raumes
\mathbb{I}	Definitionsbereich der imaginären Zahlen
\mathbb{N}	Definitionsbereich der natürlichen Zahlen (ohne Null)
\mathbb{R}	Definitionsbereich der reellen Zahlen
\mathbb{R}^3	Definitionsbereich des dreidimensionalen Raumes
$\langle \square $	Bra-Vektor nach DIRAC
$ \square\rangle$	Ket-Vektor nach DIRAC
$\langle \square \circ \rangle$	bracket-Notation nach DIRAC ($\equiv \int \square \circ dV$)
∇	„Nabla“: Ableitung nach dem Ortsvektor ($\equiv \frac{d}{d\vec{r}} \equiv \left(\vec{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \right)$)

Symbole mit griechischen Buchstaben

α	Spinfunktion mit „paralleler“ Ausrichtung zum äußeren Magnetfeld
α	Winkel in Radiant
β	Spinfunktion mit „antiparalleler“ Ausrichtung zum äußeren Magnetfeld
Δ	zweifache Ableitung nach dem Ortsvektor ($\equiv \nabla^2$)
δ_{ij}	KRONECKER-Symbol
ϵ_0	Influenzkonstante ($\approx 8.854188 \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$)
Θ	Trägheitsmoment
ϑ	Polarwinkel der Polarkoordinaten
λ	Wellenlänge
μ	reduzierte Masse
$\vec{\mu}$	Dipolvektor
μ_B	BOHRsches Magneton ($\approx 9.27408 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$)
μ_P	Kernmagneton ($\approx 5.05082 \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$)
ν	Frequenz
π	Kreiszahl (≈ 3.141593)
σ	Spiegelebene
σ	Spinquantenzahl
τ	Periodendauer
ϕ	Zustandsfunktion der Elektronenzustände
φ	Öffnungswinkel der Polarkoordinaten
χ	Zustandsfunktion der Kernzustände
χ_{m_s}	allgemeine Spinfunktion
Ψ	zeitlich abhängige Zustandsfunktion
ψ	zeitlich unabhängige Zustandsfunktion
ω	Kreisfrequenz

Verzeichnis wichtiger Symbole

Symbole mit lateinischen Buchstaben

A	Fläche
a_0	BOHRscher Radius ($\equiv 1$ at. E. ≈ 52.92 pm)
C_n	n -zählige Drehachse
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum (≈ 300000 km s $^{-1}$)
D	Federkonstante
E	Energie
E_{Diss}	Dissoziationsenergie
E_{ges}	Gesamtenergie (kinetische und potentielle Energie)
E_{kin}	kinetische Energie
E_{pot}	potentielle Energie
\vec{E}	elektrischer Feldvektor
e	Basis des natürlichen Logarithmus (≈ 2.718282)
e_0	Elementarladung ($\approx 1.6021829 \cdot 10^{-19}$ C)
\vec{e}_x	Einheitsvektor in x -Richtung
\vec{e}_y	Einheitsvektor in y -Richtung
\vec{e}_z	Einheitsvektor in z -Richtung
\vec{F}	Kraftvektor
\vec{H}	magnetischer Feldvektor
\overline{H}	HAMILTON-Operator
H_{ij}	Element der Energiematrix
h	PLANCKsches Wirkungsquantum ($\approx 6.62618 \cdot 10^{-34}$ J s)
\hbar	PLANCKsches Wirkungsquantum ($\equiv h/2\pi \approx 1.05459 \cdot 10^{-34}$ J s)
I	Stromstärke
i	Einheit der imaginären Zahlen ($\equiv \sqrt{-1}$)
i	Inversionszentrum
J	Quantenzahl zum Gesamtdrehimpulsvektor
\vec{J}	Gesamtdrehimpulsvektor
j	Quantenzahl zum Drehimpulsvektor eines Teilchens
\vec{j}	Gesamtdrehimpulsvektor eines Teilchens
\vec{k}	Wellenvektor
L	Quantenzahl zum Gesamtbahndrehimpulsvektor
${}^M L_J$	Termsymbol
\vec{L}	Gesamtbahndrehimpulsvektor
l	Nebenquantenzahl
l	Quantenzahl zum Drehimpulsvektor eines Teilchens
\vec{l}	Drehimpulsvektor eines Teilchens
M	Kernmasse
m	Masse
m_J	Magnetquantenzahl zum Gesamtdrehimpulsvektor
m_L	Magnetquantenzahl zum Gesamtbahndrehimpulsvektor
m_S	Magnetquantenzahl zum Gesamtspinvektor
m_e	Elektronenmasse ($\approx 9.109463 \cdot 10^{-31}$ kg)
m_j	Magnetquantenzahl zum Drehimpulsvektor eines Teilchens
m_l	Magnetquantenzahl zum Bahndrehimpulsvektor eines Teilchens
m_s	Magnetquantenzahl zum Spinvektor eines Teilchens
m_s	Spinquantenzahl
n	Hauptquantenzahl
O	beliebige physikalische Observable O
ΔO	Differenz der physikalischen Observable O
$\langle O \rangle$	Erwartungswert der Observable O
\overline{O}	Operator zur Observablen O

\underline{o}	Eigenwert der Observablen O
$\overline{P_{i \leftrightarrow j}}$	Vertauschungsoperator
\vec{p}	Impulsvektor
Q	Ladung
\mathcal{R}	Radialwellenfunktion
\vec{R}	Kernkoordinate
r	Radius der Polarkoordinaten
\vec{r}	Elektronenkoordinate
\vec{r}	Ortsvektor
S	Entropie
S	Quantenzahl zum Gesamtspinvektor
\mathcal{S}	Kugelflächenfunktion
\vec{S}	Gesamtspinvektor
S_{ij}	Element der Überlappungsmatrix
s	Quantenzahl zum Spinvektor eines Teilchens
\vec{s}	Spinvektor eines Teilchens
T	Temperatur
t	Zeit
U	innere Energie
V	Potential
V	Volumen
\vec{v}	Geschwindigkeitsvektor
W	Wahrscheinlichkeit
x, y, z	linear unabhängige Komponenten des dreidimensionalen Raumes
\mathcal{Y}	Kugelflächenfunktion
Z	Kernladungszahl

Kapitel 1

Einleitung

Nachdem Anfang des 20. Jahrhunderts klar geworden war, daß Atome und Moleküle aus Atomkernen und Elektronen aufgebaut sind und daß den Bindungsstrichen des klassischen Strukturmodells jeweils ein Elektronenpaar entspricht, lag es nahe, die im täglichen Leben außer Frage stehenden Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik auch auf die Bewegung der Elektronen und der vergleichsweise schweren Atomkerne anzuwenden, um damit die Frage nach dem „Verhalten“ der Elektronen und Kerne und insbesondere die Frage nach der Natur der chemischen Bindung zu beantworten.

Insbesondere die fast vollständige Analogie zwischen dem heliozentrischen Planetensystem nach KOPERNIKUS und dem RUTHERFORDSchen Atommodell — vergleichsweise schwere Sonne, um die sich aufgrund der Gravitationskraft die leichten Planeten bewegen hie, vergleichsweise schwerer Atomkern, um den sich aufgrund der COULOMB-Anziehung die leichteren Elektronen bewegen da — zwangen geradezu, die für das Sonnensystem so erfolgreichen Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik — die minutengenauen Vorausberechnungen von Sonnen- bzw. Mondfinsternissen legen beredetes Zeugnis darüber ab — auch auf die Elektronen um den Atomkern herum anwenden zu wollen. Die Abbildung 1.1 zeigt schematisch die Analogien der beiden Modelle auf.

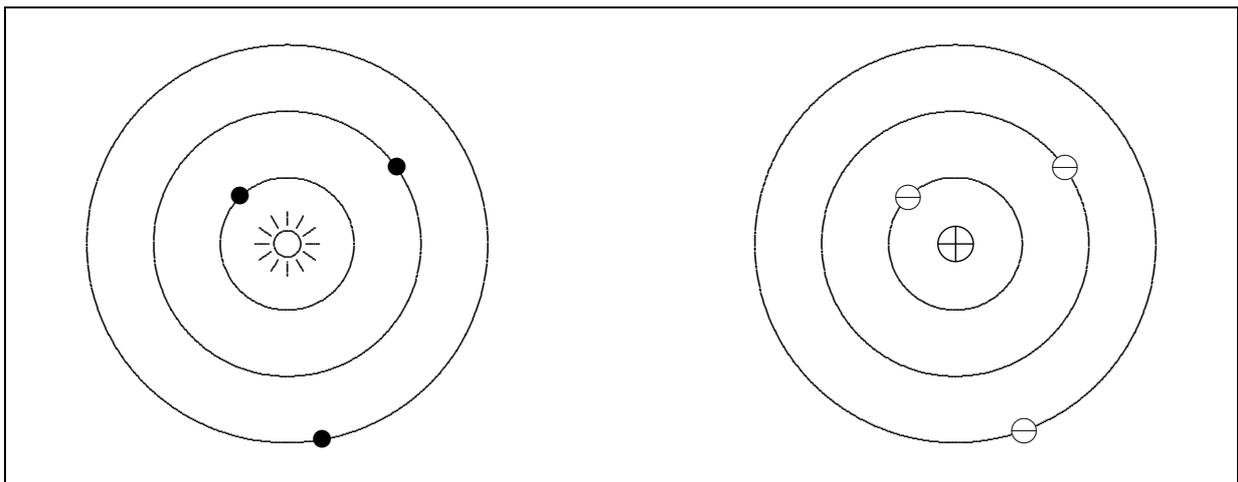


Abbildung 1.1: Korrespondierendes Erscheinungsbild zwischen kopernikanischem Planetenmodell und RUTHERFORDSchem Atommodell.

Diese Versuche scheiterten aber — trotz anfänglicher Erfolge mit Hilfe zusätzlicher *ad hoc*-Annahmen durch BOHR und SOMMERFELD — gründlich und zwangen — nebst anderen experimentellen Phänomenen — zu einem völligen Umdenken in der Physik:

Kapitel 1 Einleitung

Satz 1.1 *Bei Teilchen sehr kleiner Masse muß an Stelle der klassischen Mechanik die Quantenmechanik treten; es kommt der sogenannte Teilchen-Welle-Dualismus zur Auswirkung.*

Dieser Dualismus stellt üblicherweise enorme Anforderungen an die Vorstellungskraft, da er häufig jeglicher Alltagserfahrungen zuwider läuft.

Wichtig ist die Einsicht, daß der Teilchen-Welle-Dualismus nicht verstanden werden kann, sondern lediglich aufgrund experimenteller Fakten zur Kenntnis genommen, d. h. geglaubt werden muß, so wie etwa in der klassischen Physik NEWTON die Gravitationskraft, die ihm den Apfel auf den Kopf fallen ließ, auch nicht verstehen konnte, sondern ihre Existenz einfach als Faktum zur Kenntnis nehmen mußte.

Gleichermaßen muß der Teilchen-Welle-Dualismus als naturgegebenes, experimentell manifestes Phänomen eben zur Kenntnis genommen, d. h. geglaubt werden.

Das Problem liegt darin, daß wir mit den Phänomenen der klassischen Physik — etwa dem vom Baum fallenden Apfel — von Kindesbeinen an vertraut sind, die Gesetze der klassischen Mechanik folglich für uns gewohnt und einsichtig und damit leicht zu akzeptieren, zu glauben sind. Die Phänomene der Quantenmechanik aber werden erst in Dimensionen wirksam, die jenseits unserer Alltagserfahrung als — im Sinne der Physik — makroskopische Wesen liegen. Die Gesetze der Quantenmechanik und deren Konsequenzen sind deshalb nicht einsichtig, ja sie widersprechen häufig unserer Alltagserfahrung, unserem „gesunden Menschenverstand“ und sind deshalb sehr schwer zu akzeptieren oder zu glauben. Darin liegt wohl die größte Barriere beim Eindringen in die Quantenmechanik. Wären wir — im Sinne der Physik — mikroskopische Wesen, etwa 10^{-30} kg schwer und etwa 10^{-10} m groß, so hätten wir keinerlei Schwierigkeiten mit der Quantenmechanik. Ihre Phänomene wären uns von Kindesbeinen an vertraut und entsprechend einsichtig!

Versuchen wir es trotzdem!

1.1 Mögliche didaktische Zugänge zur Quantenmechanik

Für das Eindringen in die Quantenmechanik bieten sich folgende didaktische Wege an:

1. Der historische Weg, der die Entwicklung einschließlich aller Irrungen und Wirrungen vom Jahre 1900 bis zum Jahre 1928 nachvollzieht.
2. Der empirische Weg, der von Schlüsselexperimenten ausgeht, welche die Ablösung der klassischen Mechanik durch etwas „Neues“, eben durch die Quantenmechanik, besonders transparent und zwingend fordert.
3. Der axiomatische Weg, der bestimmte Axiome postuliert, die dadurch gerechtfertigt sind, daß die Folgerungen aus den Axiomen mit den Experimenten übereinstimmen.
4. Der Weg, ausgehend von der klassischen HAMILTON-Mechanik, der häufig in der theoretischen Physik beschritten wird.

Die Einteilung in diese vier Zugänge ist mit einer gewissen Willkür behaftet. Natürlich treffen sich die verschiedenen Wege letztendlich alle. Sie überkreuzen sich zum Teil, und über manche Strecken fallen sie auch zusammen.

Für den Chemiker ist der axiomatische Weg der schnellste, der empirische Weg der einsichtigste.

Im folgenden wird auf dem empirischen Weg begonnen, um dann auf den axiomatischen überzuwechseln. Ausgangspunkt dieses Weges ist eine Beschreibung der Situation in der Physik gegen Ende des 19. Jahrhunderts. Dann wird ein Schlüssel(Gedanken-)experiment betrachtet werden, das den Teilchen-Welle-Dualismus transparent verstehen läßt. Letztendlich soll die Frage beantwortet werden:

Wie sieht diese neue Quantenmechanik aus, die mit dem Teilchen-Welle-Dualismus — anders als die klassische Mechanik — vereinbar ist?

1.2 Die Klassische Physik am Ende des 19. Jahrhunderts

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts waren physikalische „Phänomene“ eindeutig charakterisierbar

- entweder als lokalisierbare Masseteilchen, die den NEWTONSchen Bewegungsgleichungen gehorchen
- oder als räumlich-zeitlich kontinuierliche elektromagnetische Wellen, die den MAXWELLSchen Gleichungen gehorchen.

Ein bestimmtes „Phänomen“ war *entweder* Masse *oder* (elektromagnetische) Welle, nicht aber beides zugleich!

1.2.1 Die Newtonschen Bewegungsgleichungen

Ein Teilchen der Masse m unter dem Einfluß der Kraft \vec{F} gehorcht dem NEWTONSchen Kraftgesetz, der „*Lex secunda*“.

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} \tag{1.1}$$

wobei $\vec{p} = m\vec{v} = m\frac{d\vec{r}}{dt}$ (1.2)

$$\vec{F} = -\nabla E_{pot}(\vec{r}) = -\left(\vec{e}_x \frac{\partial E_{pot}(\vec{r})}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial E_{pot}(\vec{r})}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial E_{pot}(\vec{r})}{\partial z}\right) \tag{1.3}$$

Dabei stellt $E_{pot}(\vec{r})$ die potentielle Energie, die nur von der Lage abhängig ist, und $\nabla = \vec{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z}$ den sogenannten Nabla-Operator dar. Das NEWTONSche Kraftgesetz läßt sich — wie im folgenden für den eindimensionalen Fall gezeigt — zweimal integrieren.

1.2.1.1 Eindimensional

1. Integration

$$\frac{dp_x}{dt} = F_x \tag{1.4}$$

$$\int dp_x = \int F_x dt \tag{1.5}$$

$$p_x = F_x t + C_1 \tag{1.6}$$

für $t = 0$ $p_x = C_1 \Rightarrow p_{x_0} := C_1$ (1.7)

$$p_x = F_x t + p_{x_0} \tag{1.8}$$

Also: Der Impuls p_x eines Masseteilchens ist zur Zeit t eindeutig determiniert, sofern der Impuls p_{x_0} zur Zeit $t = 0$ und die Kraft F_x bzw. die potentielle Energie $E_{pot}(x)$ bekannt sind.

2. Integration

$$p_x = m \frac{dx}{dt} = F_x t + p_{x_0} \tag{1.9}$$

$$dx = \frac{F_x}{m} t dt + \frac{p_{x_0}}{m} dt \tag{1.10}$$

$$\int dx = \int \frac{F_x}{m} t dt + \int \frac{p_{x_0}}{m} dt \quad (1.11)$$

$$x = \frac{1}{2} \frac{F_x}{m} t^2 + \frac{p_{x_0}}{m} t + C_2 \quad (1.12)$$

$$\text{für } t = 0 \quad x = C_2 \quad \Rightarrow \quad x_0 := C_2 \quad (1.13)$$

$$x = \frac{1}{2} \frac{F_x}{m} t^2 + \frac{p_{x_0}}{m} t + x_0 \quad (1.14)$$

$$x = \frac{1}{2} a_x t^2 + v_{x_0} t + x_0 \quad (1.15)$$

Die neu eingeführten Variablen a_x und v_{x_0} stellen die x -Komponente der Beschleunigung \vec{a} sowie die x -Komponente der Geschwindigkeit \vec{v} zur Zeit $t = 0$ dar. Die Beschleunigung \vec{a} und die Geschwindigkeit \vec{v} sind dabei folgendermaßen definiert.

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} \quad (1.16)$$

$$\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} \quad (1.17)$$

Also: Der Ort x eines Teilchens mit der Masse m ist zur Zeit t determiniert, sofern der Impuls p_{x_0} und der Ort x_0 zur Zeit $t = 0$ und die Kraft F_x bzw. die potentielle Energie $E_{pot}(x)$ bekannt sind.

1.2.1.2 Dreidimensional

$$\boxed{\vec{p}(t) = \vec{F}t + \vec{p}_0} \quad (1.18)$$

$$\boxed{\vec{r}(t) = \frac{1}{2} \vec{a}t^2 + \vec{v}_0 t + \vec{r}_0} \quad (1.19)$$

Also: Der Impuls \vec{p} und der Ort \vec{r} eines Teilchens mit der Masse m sind für jeden Zeitpunkt t eindeutig determiniert, sofern

- die Kraft \vec{F} bzw. die potentielle Energie $E_{pot}(\vec{r})$ bekannt ist und
- die Anfangsbedingungen \vec{r}_0 und \vec{p}_0 zur Zeit $t = 0$ bekannt sind, d. h. die Werte von \vec{r}_0 und \vec{p}_0 zur Zeit $t = 0$ *gleichzeitig* exakt meßbar sind.

1.2.1.3 Der Phasenraum

Das zeitliche „Verhalten“ des Teilchens (\vec{p} und \vec{r} als Funktion der Zeit) läßt sich im Phasenraum^a darstellen.

Eindimensional

Die Abbildung 1.2 zeigt ein Teilchen, das sich in einer räumlichen Dimension im zweidimensionalen Phasenraum bewegt. Zu jedem Zeitpunkt t gehört ein eindeutig determinierbarer Punkt im zweidimensionalen Phasenraum.

^aPhysikalische Definition des Phasenraumes:

Als Phasenraum wird der „Raum“ bezeichnet, der durch die Ortskoordinate $\vec{r}(t)$ und die Impulskoordinate $\vec{p}(t)$ aufgespannt wird. Der Phasenraum ist sechsdimensional (drei Ortskoordinaten x, y, z und drei Impulskoordinaten p_x, p_y, p_z). Die Anwendung dieser Definition ergibt im Prinzip ein \vec{r} - \vec{p} -Diagramm. Bei eindimensionaler Betrachtung ergibt sich ein zweidimensionaler Phasenraum (x - p_x -Diagramm).

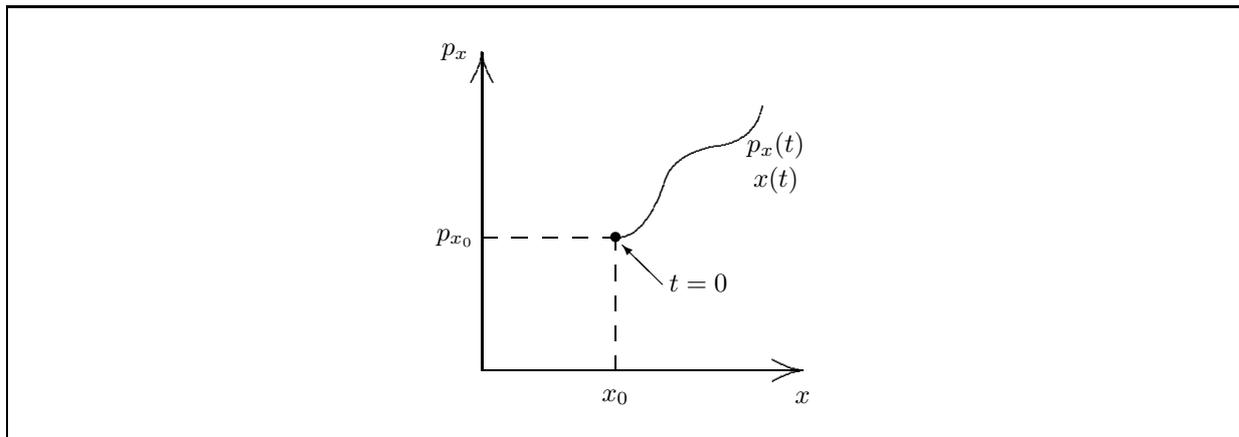


Abbildung 1.2: Beispiel eines zweidimensionalen Phasenraumes (p_x - x -Diagramm), in dem die (scheinbar regellose) Bewegung eines Körpers in einer Dimension dargestellt ist.

Dreidimensional

Zu jedem Zeitpunkt t gehört ein eindeutig determinierbarer Punkt im (graphisch nicht einheitlich darstellbaren) sechsdimensionalen Phasenraum.

1.2.2 Schwingungen und Wellen

1.2.2.1 Schwingungen

Ein Vektor der Länge \vec{r} rotiere mit der zeitlich konstanten Winkelgeschwindigkeit $\omega = d\alpha/dt$ im Gegenurzeigersinn, d. h. im mathematisch positiven Sinn, um seinen festen Ursprung. Für die Projektionen des Vektors \vec{r} auf die x - und die y -Achse ergeben sich dann harmonische Funktionen (Abbildung 1.3).

Die gleiche harmonische Funktion der Zeit beschreibt eine Masse m , die sich unter dem Einfluß einer linear-rückstellenden Kraft $F_x = -Dx$ entlang der x -Achse bewegt (harmonische Schwingung). Die Abbildung 1.4 zeigt dieses Modell für eine harmonische Schwingung.

Es läßt sich dann nach NEWTON folgende Beziehung aufstellen:

$$F_x = -Dx(t) = m \frac{d^2x(t)}{dt^2} = ma_x \quad (1.20)$$

$$\frac{d^2x(t)}{dt^2} = -\frac{D}{m}x(t) \quad (1.21)$$

Es handelt sich bei der Gleichung (1.21) um

- eine lineare Differentialgleichung 2. Ordnung, die in der Physik und Chemie allgemein sehr wichtig ist, da bei fast allen Systemen (im Gleichgewicht) auf eine hinreichend kleine Störung eine dazu proportionale Gegenreaktion folgt (Reaktion \sim - Aktion). Es gibt als Lösungen einer linearen Differentialgleichung 2. Ordnung immer zwei und nur zwei voneinander linear unabhängige Lösungen $f(t)$ und $g(t)$, deren Superposition $Af(t) + Bg(t)$ die allgemeine Lösung ist;
- ein Eigenwertproblem $\bar{O}f = of$; die Wirkung eines Operators \bar{O} , hier d^2/dt^2 , auf eine Funktion f , hier $x(t)$, ergibt die unveränderte Funktion, multipliziert mit einer Konstanten o , hier $-D/m$; man sagt, die Funktion f sei Eigenfunktion zum Operator \bar{O} und die Konstante o sei der Eigenwert zum Operator \bar{O} .^b

^bDas Thema der Eigenwertgleichungen wird eingehender im Abschnitt 1.7 auf Seite 28 behandelt.

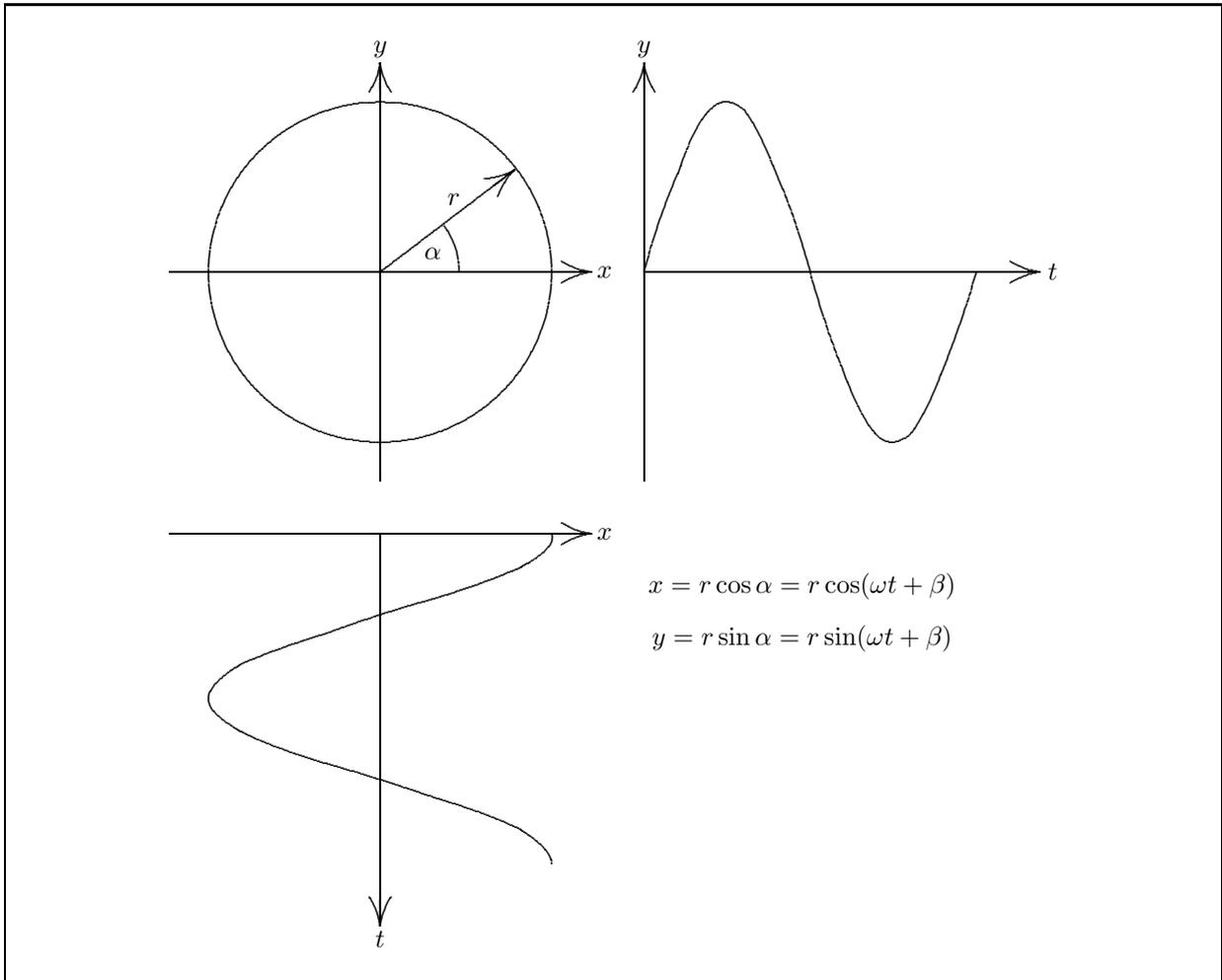


Abbildung 1.3: Projektionen einer Kreisbewegung in x - und y -Richtung. Der x -Anteil ist gegeben durch $x = r \cos \alpha = r \cos(\omega t + \beta)$, der y -Anteil durch $y = r \sin \alpha = r \sin(\omega t + \beta)$ und der Radius r durch $r = \sqrt{x^2 + y^2}$. Die Konstante β ergibt sich aus den Anfangsbedingungen und bezeichnet den Winkel zum Zeitpunkt $t = 0$; es gilt: $\beta = \alpha_{t=0}$.

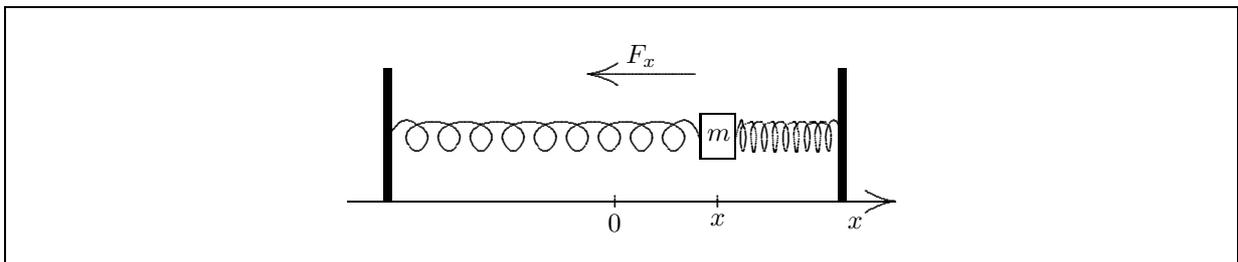


Abbildung 1.4: Mechanisches Federmodell für die harmonische Schwingung einer Masse zwischen zwei festen Wänden.

Die vorliegende Differentialgleichung für die eindimensionale Bewegung der schwingenden Masse m hat die beiden unabhängigen Lösungen (1.22) und (1.23).

$$x(t) = a \sin(\omega t) \tag{1.22}$$

$$x(t) = b \cos(\omega t) \tag{1.23}$$

$$\text{mit } \omega = \sqrt{\frac{D}{m}} \quad (1.24)$$

Daraus ergibt sich, daß die allgemeine Lösung der vorgegebenen Bewegungsgleichung lautet:

$$x(t) = Aa \sin(\omega t) + Bb \cos(\omega t) \quad (1.25)$$

Unter Zusammenfassung der Konstanten Aa und Bb zu C und D erhält man eine vereinfachte Gleichung.

$$x(t) = C \sin(\omega t) + D \cos(\omega t) \quad (1.26)$$

Die Addition (1.26) zweier harmonischer Funktionen mit gleichem Argument ergibt wieder eine harmonische Funktion (1.27), wobei die Amplitude E und die Phasenverschiebung β in hier nicht unmittelbar interessierender Weise von den beiden Amplituden C und D abhängen.^c Experimentell ergeben sich E und β aus den Anfangsbedingungen.

$$x(t) = E \sin(\omega t + \beta) \quad (1.27)$$

Werden die Randbedingungen so gewählt, daß β in Gleichung 1.27 gleich null wird^d, dann gelten für den Ort x und den korrespondierenden Impuls p_x die folgenden Funktionen:

$$x(t) = E \sin \omega t \quad (1.28)$$

$$p_x(t) = m \frac{dx(t)}{dt} = mE\omega \cos \omega t = F \cos \omega t \quad (1.29)$$

Abbildung 1.5 zeigt den zeitlichen Verlauf dieser beiden Funktionen.

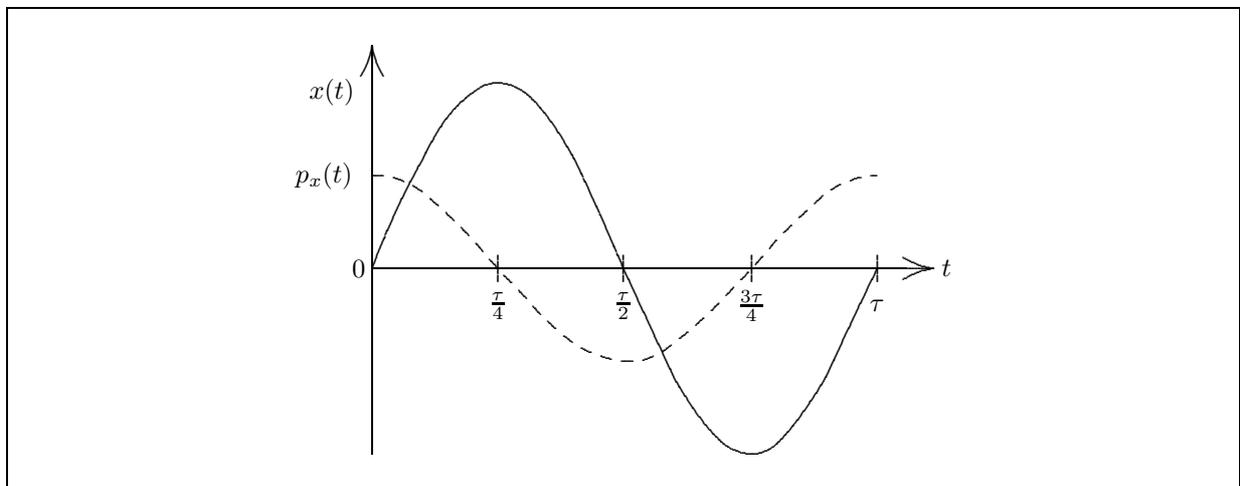


Abbildung 1.5: Zeitliches Verhalten von Ort und Impuls eines harmonischen Oszillators. Die Dauer einer vollen Schwingung wird als Schwingungs- oder Periodendauer τ bezeichnet.

Abbildung 1.6 zeigt den dazu korrespondierenden Phasenraum.

Der obere harmonische Bogen in Abbildung 1.6 beschreibt die Bewegung des Masseteilchens m in Richtung der positiven x -Achse. An den Umkehrpunkten zu den Zeiten $t = \frac{\tau}{4}$ und $t = \frac{3\tau}{4}$ ist der Impuls jeweils gleich null. Beim Nulldurchgang ist der Impuls bei $t = 0$ bzw. $t = \tau$ betragsmäßig mit positivem Vorzeichen maximal, mit negativem Vorzeichen bei $t = \frac{\tau}{2}$.

^c $E = \sqrt{C^2 + D^2}$; $\tan \beta = \frac{D}{C}$

^dDer Nulldurchgang in Richtung der positiven x -Achse findet zur Zeit $t = 0$ statt.

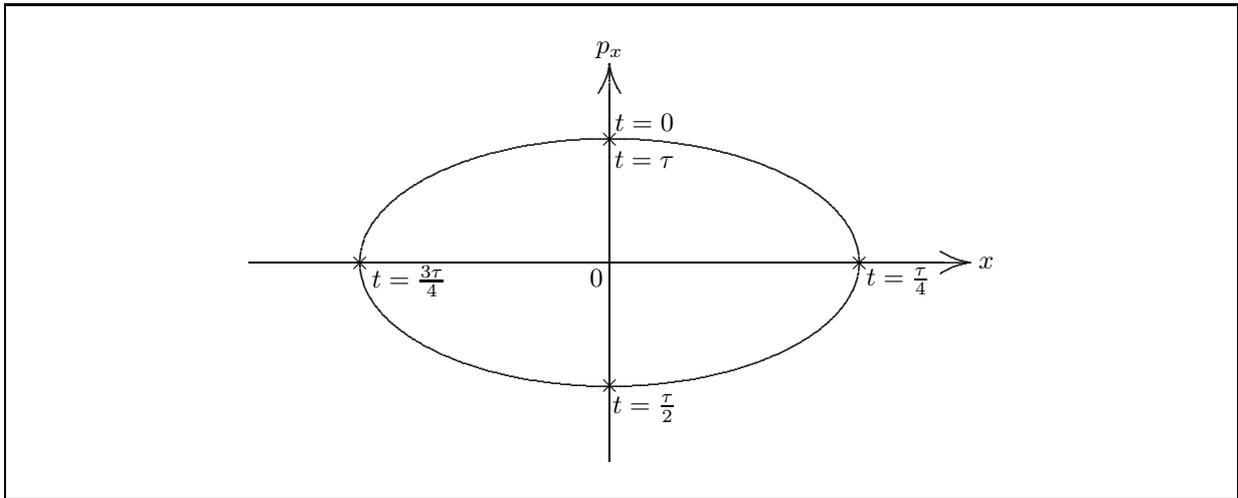


Abbildung 1.6: Darstellung des zu Abbildung 1.5 korrespondierenden Phasenraums.

1.2.2.2 Wellen

Eine Welle beschreibt die (in der Regel periodische) Veränderung skalarer oder vektorieller Größen als Funktion von Zeit und Raum.

Die Wellen treten dabei auf als

- elektromagnetische Wellen, bei denen sich die Feldvektoren \vec{E} und \vec{H} räumlich und zeitlich ändern;
- Kontinuums-Wellen miteinander gekoppelter Masseteilchen, die dem NEWTONSchen Kraftgesetz gehorchen (Auslenkung um Nullage = $f(\vec{r}, t)$). Dabei kann ein einzelnes Teilchen niemals eine Welle bilden, sondern höchstens eine Schwingung ausführen.

Für elektromagnetische Wellen wie auch für Wellen gekoppelter Masseteilchen gilt — im eindimensionalen — folgende Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial t^2} = \frac{1}{C} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} \quad (1.30)$$

mit der partikulären Lösung:

$$\Psi(x, t) = f(k_x x - \omega t) \quad \text{mit} \quad \frac{1}{C} = \frac{\omega^2}{k_x^2} \quad (1.31)$$

Diese Lösung (1.31) beschreibt eine sich in Richtung der positiven x -Achse bewegendes Welle $\Psi(x, t)$; im Falle einer harmonischen Welle lautet diese Wellengleichung explizit $\Psi(x, t) = A \sin(k_x x - \omega t)$ bzw. $\Psi(x, t) = B \cos(k_x x - \omega t)$.

Das „Wesen“ einer Welle und die Bedeutung der Kenngrößen k_x und ω lassen sich am einfachsten am Beispiel der harmonischen Wellenbewegung einer großen Zahl miteinander gekoppelter Masseteilchen verstehen.

In der Abbildung 1.7 sind acht dieser dicht an dicht liegenden Masseteilchen hervorgehoben dargestellt. Es wurden zwei „Momentaufnahmen“ der Welle zu den Zeiten t_1 und t_2 gemacht, wobei t_2 größer als t_1 sei, d. h., daß sich die Welle nach rechts fortpflanze.

Die einzelnen Masseteilchen vollführen jeweils für sich eine harmonische Schwingung entlang der Ψ -Achse um ihre jeweilige, auf der x -Achse liegende Gleichgewichtsposition mit der jeweils gleichen Kreisfrequenz ω ; die Schwingung der Masse m_2 hinkt aber zeitlich der Schwingung der Masse m_1 etwas nach, die Schwingung von m_3 hängt der Schwingung von m_2 etwas nach, usw.

Die Ψ -Position der einzelnen Masseteilchen m_i als Funktion von Ort x und Zeit t läßt sich am einfachsten graphisch durch im Uhrzeigersinn umlaufende, auf der Ψ -Achse projizierte Vektoren darstellen, die

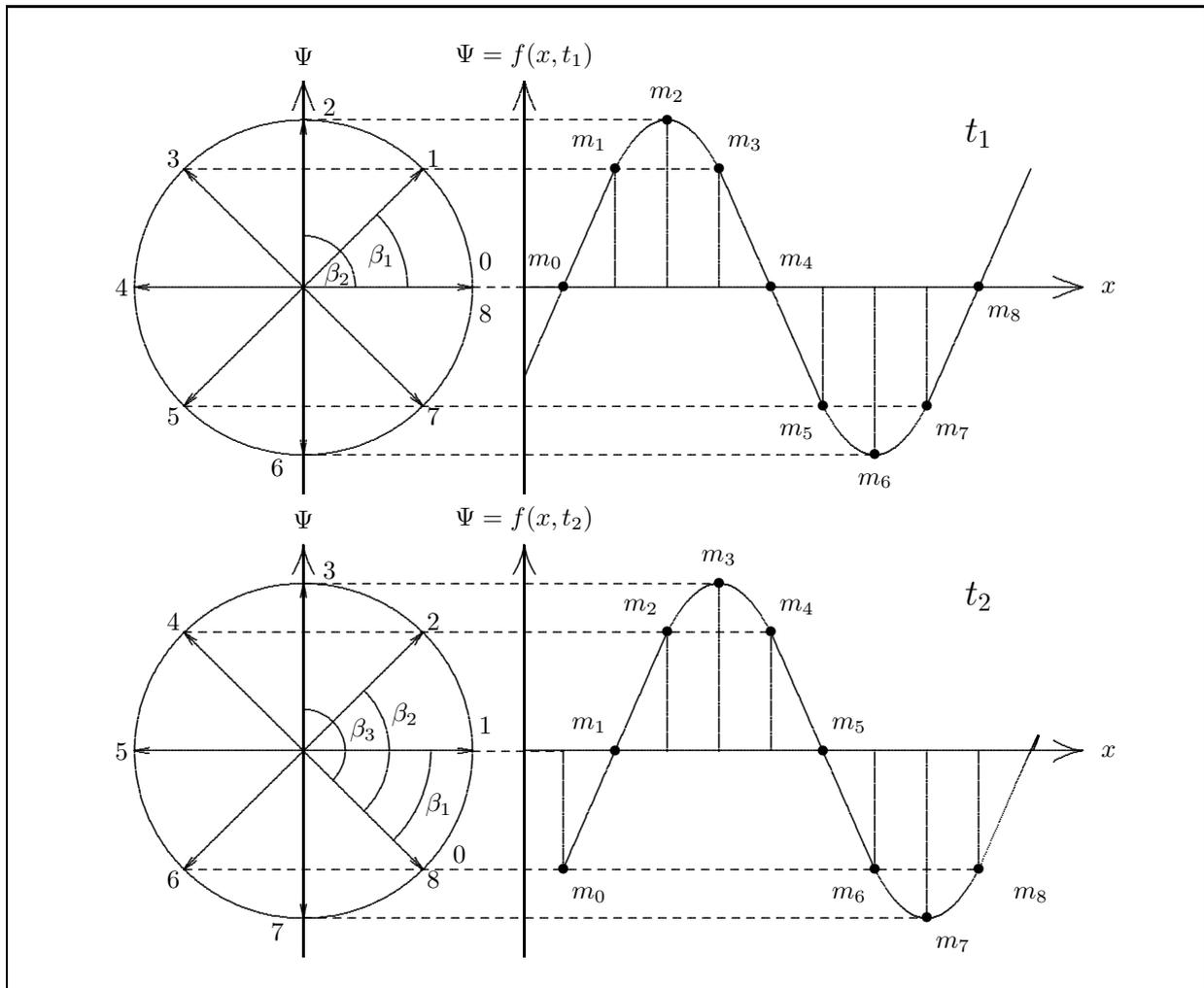


Abbildung 1.7: Beispiel für die Fortpflanzung einer mechanischen Welle im Raum zu zwei verschiedenen Zeitpunkten.

- alle die gleiche Kreisfrequenz ω haben und
- sich durch den Winkel β_i voneinander unterscheiden, wobei β_i eine Funktion des Ortes x ist.

Für die Auslenkung irgendeines Teilchens m_i zur Zeit t gilt folglich $\Psi_i = A \sin(-\omega t + \beta_i)$.

Der Abstand zwischen zwei Masseteilchen, deren β -Werte sich um $360^\circ = 2\pi$ unterscheiden, ist die Wellenlänge λ der Welle.

Damit folgt:

$$\frac{\beta_i}{x} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.32)$$

$$\beta_i = \frac{2\pi}{\lambda} x = k_x x \quad \text{mit } k_x = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.33)$$

Für die Auslenkung Ψ zur Zeit t irgendeines Teilchens mit der Gleichgewichtslage an der Stelle x gilt folglich:

$$\Psi = A \sin \alpha \quad (1.34)$$

$$\Psi = A \sin(-\omega t + k_x x) \quad (1.35)$$

$$\Psi = A \sin(k_x x - \omega t) \quad (1.36)$$

Analog gilt im dreidimensionalen Fall für die Auslenkung Ψ eines Teilchens zur Zeit t mit der Gleichgewichtslage an der Stelle \vec{r} die folgende Gleichung (1.37).

$$\boxed{\Psi(\vec{r}, t) = A \sin(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (1.37)$$

Dabei ergibt sich der Wellenvektor \vec{k} aus den Komponenten k_x , k_y und k_z nach $\vec{k} = \vec{e}_x k_x + \vec{e}_y k_y + \vec{e}_z k_z$. Er macht eine Aussage über das räumliche Verhalten der Welle, d. h. das Aussehen des Wellenzuges als Funktion des Ortes \vec{r} bei einer „Momentaufnahme“ (also bei einem bestimmten Zeitpunkt t). Die Richtung des Wellenvektors zeigt in die Fortbewegungsrichtung der Welle. Die Kreisfrequenz ω macht eine Aussage über das zeitliche Verhalten der Welle, d. h. die Schwingung eines „Wellenteilchens“ als Funktion der Zeit t an einem festliegenden Ort \vec{r} . Die Amplitude A macht eine Aussage über den maximalen „Ausschlag“ der Welle, d. h. die Höhe eines Wellenberges.

Eine harmonische Welle ist also durch die drei folgenden Kenngrößen ω , \vec{k} und A eindeutig definiert.^e

1. Kreisfrequenz ω , es gilt:
$$\omega = \frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{2\pi}{\tau} = 2\pi\nu \quad (1.38)$$

2. Wellenvektor \vec{k} , es gilt:
$$|\vec{k}| = \frac{\partial \alpha}{\partial r} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.39)$$

3. Amplitude A , mit:
$$A = \text{const} \quad (1.40)$$

Bei der Überlagerung von Wellen mit gleichen $|\vec{k}|$ - und ω -Werten tritt Interferenz auf. Dabei ist das Auftreten von Interferenz ein hinreichendes Kriterium für den Wellencharakter des die Interferenz zeigenden „Phänomens“. Ein einzelnes isoliertes Masseteilchen kann zwar eine Schwingung ausführen, nie aber eine Welle bilden!

Die andere partikuläre Lösung der Gleichung (1.30) lautet:

$$\Psi(x, t) = f(-k_x x - \omega t) \quad \text{mit} \quad \frac{1}{C} = \frac{\omega^2}{k_x^2} \quad (1.41)$$

Diese Lösung beschreibt eine sich in Richtung der negativen x -Achse bewegendende Welle $\Psi(x, t)$; im Falle einer harmonischen Welle lautet diese Wellengleichung explizit $\Psi(x, t) = A \sin(-k_x x - \omega t)$ bzw. $\Psi(x, t) = B \cos(-k_x x - \omega t)$.

Die Abbildung 1.8 versucht, das räumlich-zeitliche Verhalten einer eindimensionalen stehenden Welle zu verdeutlichen, wie sie etwa an einer eingespannten Saite zu beobachten ist.

Diese stehende Welle, die bei der Überlagerung zweier entgegelaufender harmonischer Wellen mit gleichen ω -Werten und betragsmäßig gleichen \vec{k} -Werten entsteht, ist dadurch gekennzeichnet, daß die maximalen Auslenkungen immer an der gleichen Stelle auftreten, die Wellenberge und -täler also im Raum „stehen“. Die Punkte, an denen die stehende Welle nie eine Auslenkung zeigt, werden als Knoten bezeichnet. Im Falle zweidimensionaler stehender Wellen gibt es analog Knotenlinien und bei dreidimensionalen stehenden Wellen entsprechend Knotenflächen. Eine stehende Welle unterscheidet sich formal von der Welle dadurch, daß alle Punkte der stehenden Welle in Phase oder in Gegenphase schwingen.

Für den Fall einer stehenden Welle können die Variablen \vec{r} und t der Meßgröße Ψ aus Gleichung (1.37) so voneinander separiert werden, daß man eine anschaulichere Form erhält.

$$\Psi(\vec{r}, t) = A \sin(\vec{k}\vec{r} + a) \sin(-\omega t + b) \quad (1.42)$$

Der erste Ausdruck $A \sin(\vec{k}\vec{r} + a)$ beschreibt den maximalen Ausschlag an der Stelle \vec{r} und kann als Amplitudenfunktion bezeichnet werden, der zweite Sinusausdruck beschreibt die zeitliche Änderung der Amplitudenfunktion.

^eAls wichtiges Charakteristikum einer Welle sei noch ihre Intensität I erwähnt, die als das Quadrat der Amplitude definiert ist.

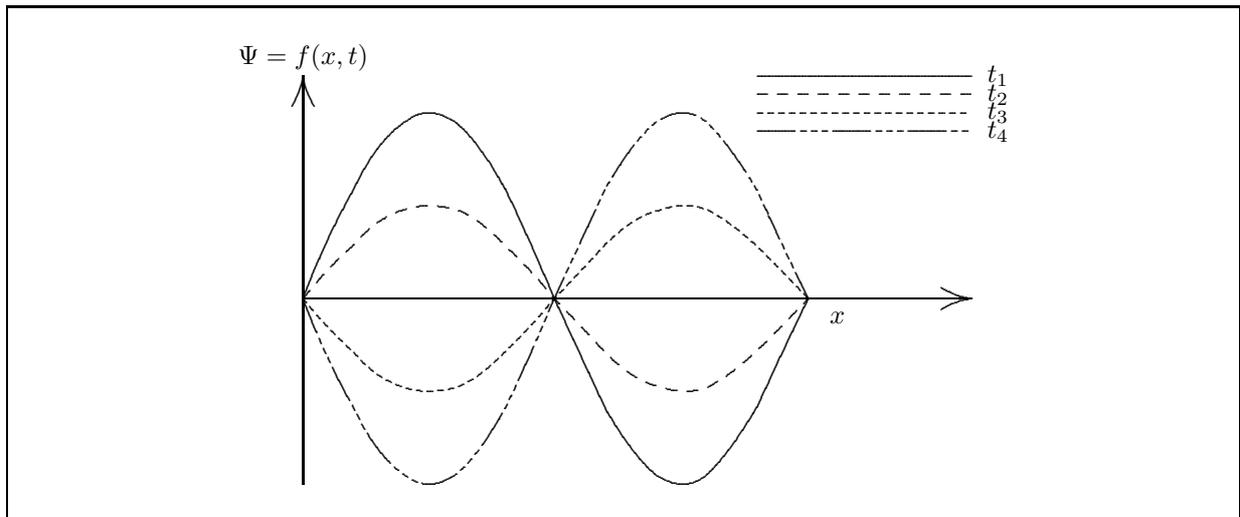


Abbildung 1.8: Bild einer stehenden Welle zu vier verschiedenen Zeitpunkten.

1.2.2.3 Fourier-Summe

Eine beliebige nichtharmonische, aber periodische Schwingung $f(t)$ mit der zeitlichen Periode τ , also $\omega_0 = 2\pi/\tau$ kann nach FOURIER in einer sogenannten FOURIER-Summe entwickelt werden, wobei die Koeffizienten a_n und b_n für die FOURIER-Summe charakteristisch sind.

$$f(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (a_n \cos(n\omega_0 t) + b_n \sin(n\omega_0 t)) \quad (1.43)$$

Analog gilt für eine beliebige nichtharmonische, aber periodische Funktion $f(x)$ mit der räumlichen Periode λ , also $k_0 = k_x = 2\pi/\lambda$:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} (a_n \cos(nk_0 x) + b_n \sin(nk_0 x)) \quad (1.44)$$

Als Beispiel ist im folgenden gezeigt, wie die Rechteckfunktion aus Abbildung 1.9 mit der räumlichen Periode $k_0 = 2\pi/\lambda$ durch Überlagerung schon einiger weniger Sinusfunktionen recht gut angenähert wird.

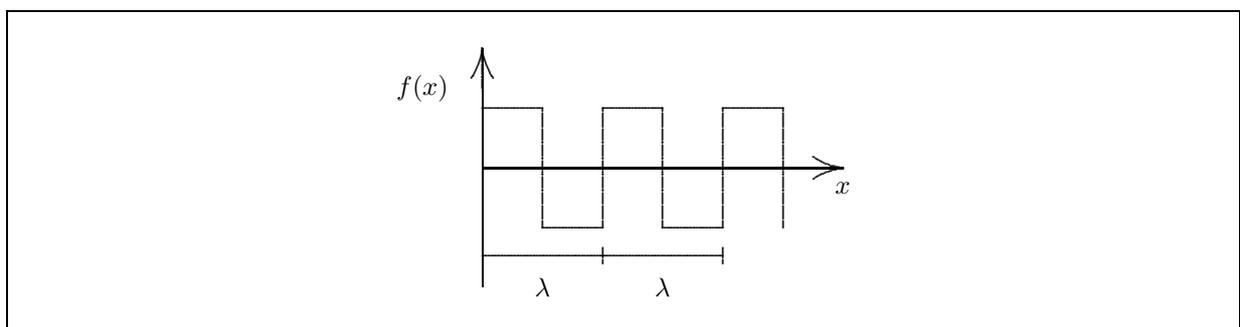


Abbildung 1.9: Beispiel einer idealen Rechteckfunktion.

Auf der linken Seite der Abbildung 1.10 werden die einzelnen, für die Linearkombination benutzten Funktionen $f(x) = b_n \sin(nk_0 x)$ (mit $n = 1, 3, 5, 7, 9$) gezeigt, wobei in diesem speziellen Fall $b_n = 1/n$ ist. Die Parameter b_n und k_0 stellen Konstanten dar, die von der Amplitude und der Wellenlänge abhängen. Auf der rechten Seite wird jeweils das Ergebnis der sukzessiven Addition der einzelnen Sinusfunktionen präsentiert.

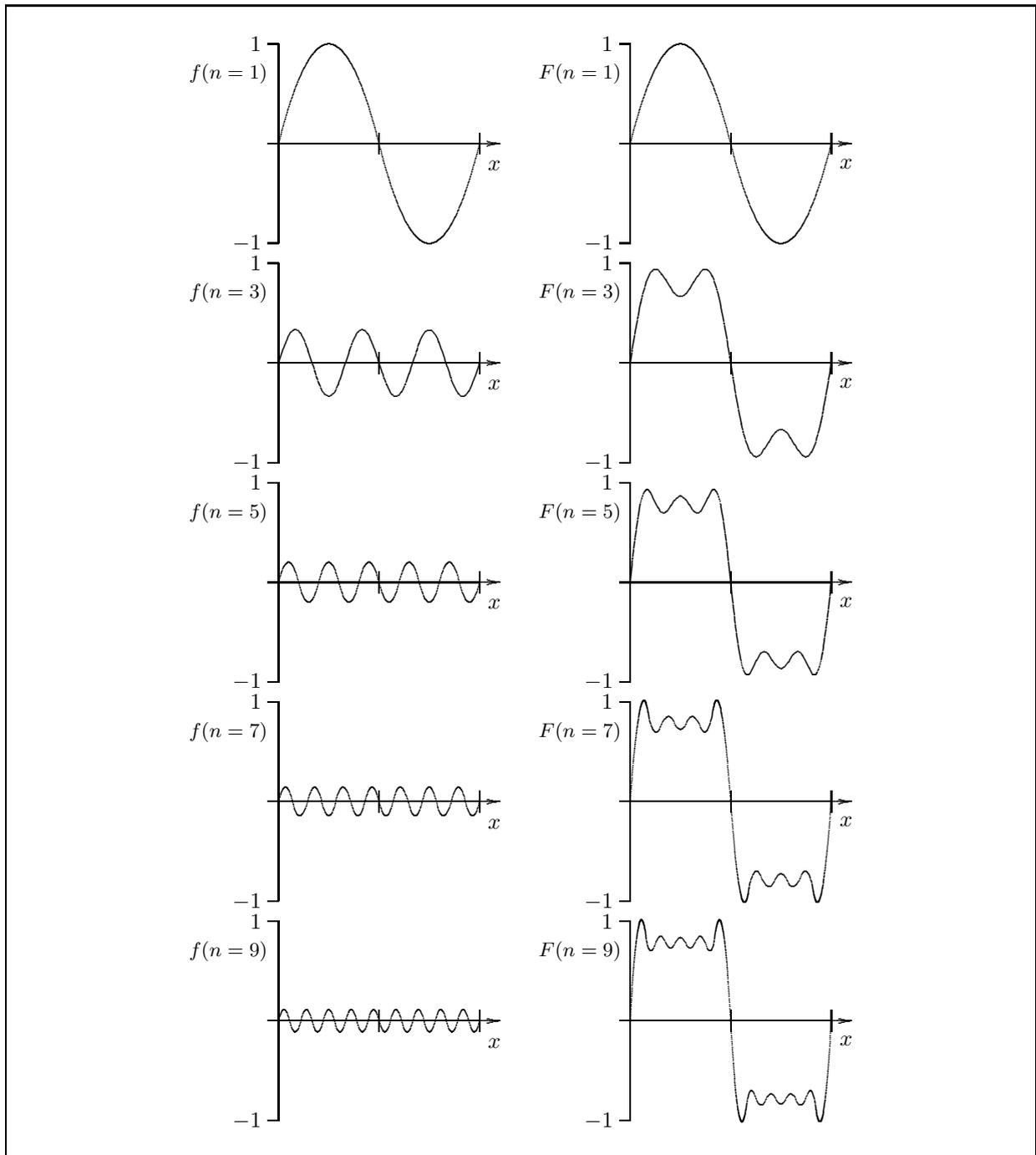


Abbildung 1.10: Sukzessive Annäherung an eine Rechteckfunktion durch eine FOURIER-Summe.

Man erkennt aus Abbildung 1.10, daß bereits eine Linearkombination von fünf Funktionen ausreicht, um eine weitgehende Näherung an die vorgegebene Funktion zu ermöglichen.

Die graphische Auftragung der Koeffizientenwerte b_n als Funktion der (diskreten) Werte (nk_0) ergibt das „FOURIER-Spektrum“ der hier „fourier-transformierten“ Rechteckfunktion (Abbildung 1.11). Dieses „FOURIER-Spektrum“ ist ein diskretes Linienspektrum.

Mit Hilfe der EULERSchen Beziehung $\cos \alpha = (e^{i\alpha} + e^{-i\alpha})/2$, bzw. $e^{\pm i\alpha} = \cos \alpha \pm i \sin \alpha$ (Näheres dazu ist im Abschnitt 1.6.4 ab Seite 26 zu finden.) können die Gleichungen (1.43) und (1.44) zu den Gleichungen

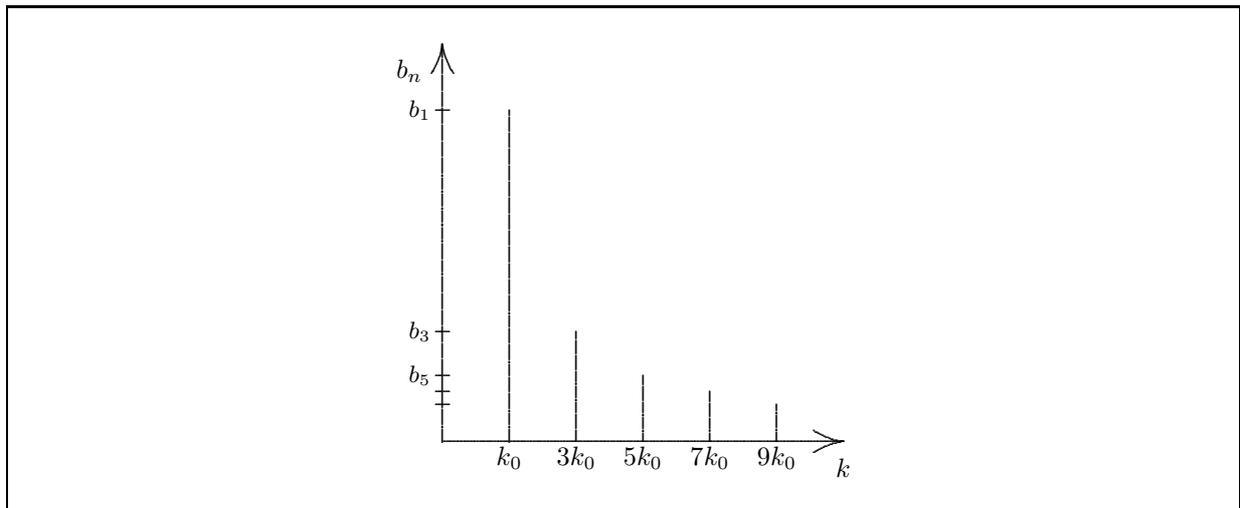


Abbildung 1.11: Diskretes FOURIER-Spektrum der fünfstufig fourier-transformierten Rechteckfunktion.

(1.45) und (1.46) umgeformt werden.^f

$$f(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{in\omega_0 t} \quad (1.45)$$

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{ink_0 x} \quad (1.46)$$

Im Dreidimensionalen wird aus Gleichung (1.46) die Gleichung (1.47).

$$f(\vec{r}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{in\vec{k}_0 \vec{r}} \quad (1.47)$$

Eine nichtharmonische, aber periodische Welle $f(\vec{r}, t)$ kann durch eine, den Gleichungen (1.45) und (1.47) analoge FOURIER-Summe ausgedrückt werden.

$$f(\vec{r}, t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{i(n\vec{k}_0 \vec{r} - n\omega_0 t)} \quad (1.48)$$

1.2.2.4 Fourier-Integral

Nichtharmonische Funktionen ohne Periodizität (oder exakter mit „unendlich langer“ Periode τ bzw. Wellenlänge λ) lassen sich durch die folgenden FOURIER-Integrale beschreiben.

$$\text{Analog zu (1.45):} \quad f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} C(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (1.49)$$

$$\text{Analog zu (1.46):} \quad f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} C(k_x) e^{ik_x x} dk_x \quad (1.50)$$

$$\text{Analog zu (1.47):} \quad f(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} C(\vec{k}) e^{i\vec{k} \vec{r}} d\vec{k} \quad (1.51)$$

^fEs bleibt zu bemerken, daß für diese Umformung aufgrund der unterschiedlichen Koeffizienten a_n und b_n einiger mathematischer Aufwand notwendig ist.

$$\text{Analog zu (1.48):} \quad f(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} C(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega(\vec{k})t)} d\vec{k} \quad (1.52)$$

Anstelle der individuellen Koeffizientenwerte c_n für diskrete Werte n der FOURIER-Summe (diskretes FOURIER-Spektrum, wie in Abbildung 1.11 gezeigt) treten jetzt Koeffizientenfunktionen $C(\omega)$ bzw. $C(\vec{k})$, die für alle Werte ω bzw. \vec{k} definiert sind (kontinuierliches FOURIER-Spektrum), wobei ω in Gleichung (1.52) gemäß der Wellengleichung von \vec{k} abhängt, d. h. $\omega = f(\vec{k})$. Die Abbildung 1.12 zeigt als Beispiel ein solches (fiktives) kontinuierliches FOURIER-Spektrum für die Gleichung (1.49).

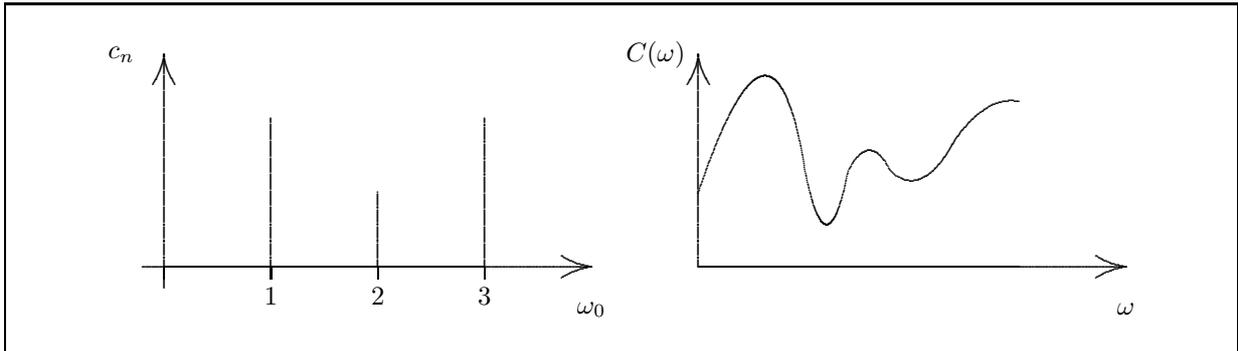


Abbildung 1.12: Beispiele für ein diskontinuierliches (links) und ein kontinuierliches (rechts) FOURIER-Spektrum.

Die Koeffizientenfunktion $C(\omega)$ zu Gleichung (1.49) ist durch Gleichung (1.53) gegeben. Man sagt auch, daß die Gleichung (1.53) die FOURIER-Transformierte zur Gleichung (1.49) sei.

$$C(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (1.53)$$

Die Koeffizientenfunktion $C(k_x)$ zu Gleichung (1.50) ist durch die Gleichung (1.54) gegeben. Sie stellt die FOURIER-Transformierte zur Gleichung (1.50) dar.

$$C(k_x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ik_x x} dx \quad (1.54)$$

Die FOURIER-Transformierte einer GAUSS-Funktion ist wieder eine GAUSS-Funktion. Eine „schmale“ GAUSS-Funktion (mit großem Koeffizienten im Exponenten) hat eine „breite“ FOURIER-Transformierte (mit kleinem Koeffizienten im Exponenten) und umgekehrt.

Dieser Zusammenhang wird für das tiefere Verständnis der HEISENBERG'schen Unschärferelation in Abschnitt 2.3 notwendig sein.

1.3 Der Teilchen-Welle-Dualismus

1.3.1 Drei Experimente am Doppelspalt

Um die Jahrhundertwende herum wurden erstmals Experimente beobachtet, die es nicht mehr zuließen, ein bestimmtes Objekt eindeutig als Masseteilchen oder eindeutig als elektromagnetische Welle zu klassifizieren.

Elektromagnetischen Wellen mußte plötzlich auch Teilchencharakter zugebilligt werden (photoelektrischer Effekt!), kleine Masseteilchen zeigten das Phänomen der Interferenz und damit irgendeine Art von Wellencharakter!

Anstelle der tatsächlich durchgeführten Experimente wird im folgenden ein von FEYNMAN in seinen berühmten Physikvorlesungen [1] benutztes Gedankenexperiment vorgestellt, das die Problematik des Wellencharakters kleiner Materieteilchen in didaktisch hervorragender Weise darlegt.

1.3.1.1 Der Doppelspaltversuch mit klassischen Teilchen

In der Abbildung 1.13 sei ein stark streuendes Maschinengewehr auf eine kugeldurchlässige Wand mit zwei parallelen Spalte A und B gerichtet. Hinter der Wand bestimme ein Detektor die Häufigkeit der aufprallenden Kugeln als Funktion des Ortes x .

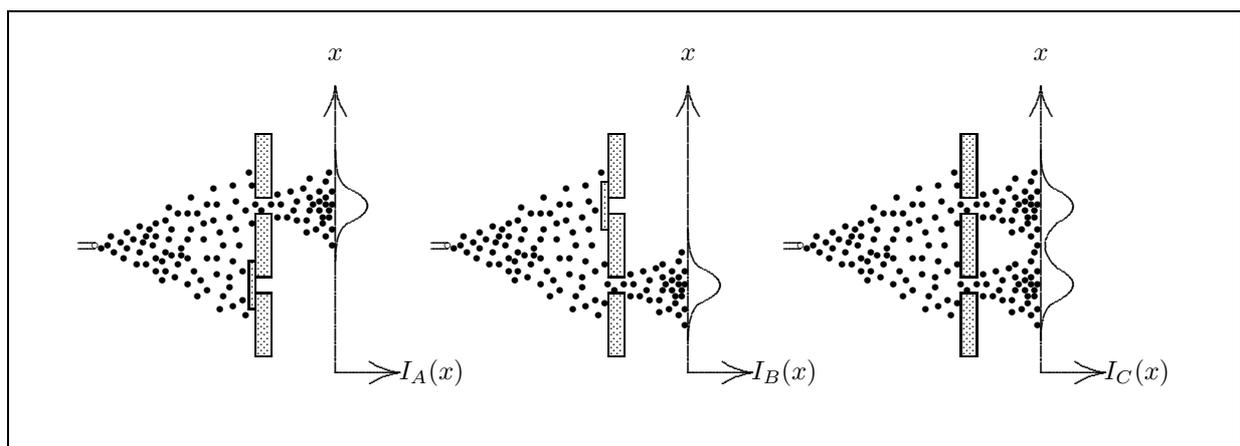


Abbildung 1.13: Das Experiment am Doppelspalt mit klassischen Teilchen.

Experimentell zeigt sich:

- Die Kugeln kommen immer einzeln, d. h. als diskrete Masseteilchen an, bei hoher Schußfrequenz viele, bei geringer Schußfrequenz wenige pro Zeit- und Detektorflächeneinheit;
- bei geöffneter Blende A und geschlossener Blende B ergibt sich — bei einer sehr hohen Zahl detektierter Kugeln, d. h. erst nach einer bestimmten Meßdauer — die Verteilungskurve $I_A(x)$;
- bei geöffneter Blende B und geschlossener Blende A ergibt sich die Verteilungskurve $I_B(x)$;
- bei geöffneten Blenden A und B ergibt sich die Verteilungskurve $I_C(x)$, die gleich der Summe aus $I_A(x)$ und $I_B(x)$ ist.

Daraus folgt: Das Verhalten der Gewehr-kugeln entspricht völlig unserer Alltagserfahrung und damit unserer Erwartung über Masseteilchen.

1.3.1.2 Der Doppelspaltversuch mit klassischen Wellen

In Abbildung 1.14 fungiere ein punktförmiger Wellengeber als Ausgangspunkt konzentrischer Wellen auf einer Flüssigkeitsoberfläche. Die parallelen Spalte A und B in der Trennwand wirken ihrerseits wieder als kohärente Quellen für jeweils konzentrische Oberflächenwellen. Rechts von der Wand bestimme ein Detektor die Intensität der Wellen als Funktion des Ortes x .

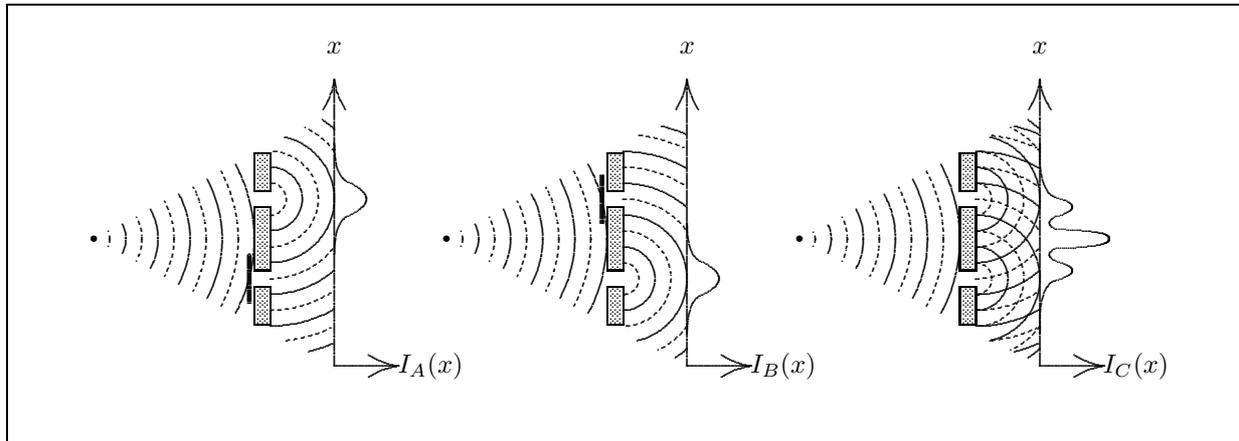


Abbildung 1.14: Das Experiment am Doppelspalt mit klassischen Wellen.

Experimentell zeigt sich:

- Die Intensität der Wellen ändert sich kontinuierlich als Funktion des Ortes x , der Zeit und der Geberintensität, d. h. es gibt keine einzelnen diskreten „Wellenpakete“;
- bei geöffneter Blende A und geschlossener Blende B ergibt sich die Intensitätsverteilung $I_A(x)$, und zwar „schlagartig“ nach Erreichen des Detektors durch die erste Wellenfront nach Einschalten des Wellengebers;
- bei geschlossener Blende A und geöffneter Blende B ergibt sich entsprechend die Intensitätsverteilung $I_B(x)$;
- bei geöffneten Blenden A und B ergibt sich die Intensitätsverteilung $I_C(x)$, die zwar nicht die Summe aus $I_A(x)$ und $I_B(x)$ ist, aber das Ergebnis der Interferenz der von den beiden Sekundärquellen ausgehenden kohärenten Wellen.

Daraus folgt: Das Verhalten der Flüssigkeitsoberflächenwellen entspricht völlig unserer Alltagserfahrung und damit unseren Erwartungen über Wellen.

1.3.1.3 Der Doppelspaltversuch mit Elektronen

In Abbildung 1.15 emittiere eine punktförmige Glühkathode Elektronen, die auf eine Wand mit zwei parallelen Spalten A und B beschleunigt werden.[§] Hinter der Wand bestimme ein Elektronendetektor die Häufigkeit der ankommenden Elektronen als Funktion des Ortes x .

Experimentell zeigt sich:

- Die Elektronen kommen einzeln, d. h. als diskrete Teilchen mit definierter Masse und Ladung an, bei hoher Glühtemperatur viele, bei geringer Glühtemperatur wenige pro Zeiteinheit.

[§]Dieses Experiment ist in dieser Weise zur Zeit noch nicht durchführbar, aber in sehr ähnlicher und damit gleichwertiger Weise. Der Versuch ist analog auch mit Photonen durchführbar und führt dann zu exakt den gleichen Ergebnissen.

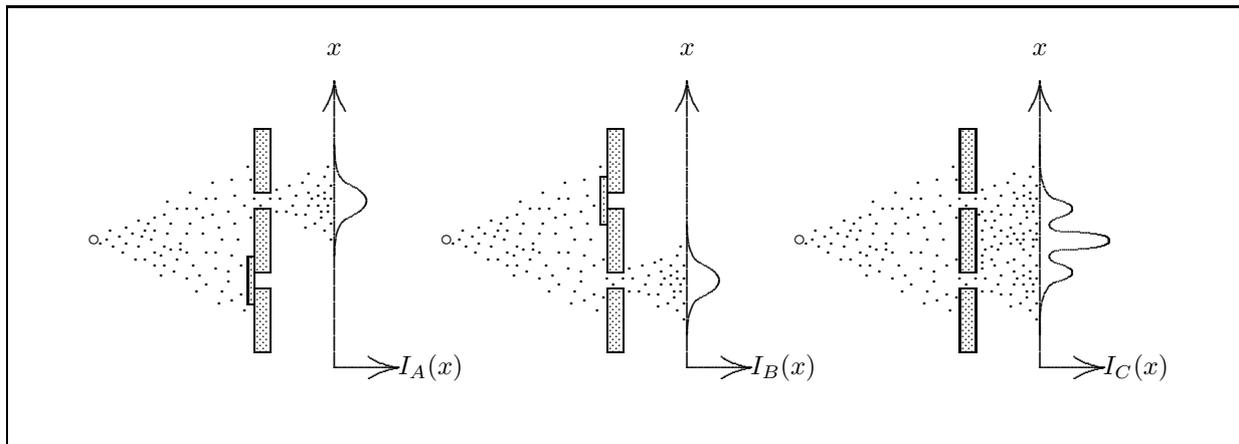


Abbildung 1.15: Das Experiment am Doppelspalt mit Elektronen.

- Bei geöffneter Blende A und geschlossener Blende B ergibt sich, bei einer sehr großen Zahl detektierter Elektronen, d. h. erst nach einer bestimmten Meßdauer, die Verteilungskurve $I_A(x)$.
- Entsprechend ergibt sich bei geöffneter Blende B und geschlossener Blende A die Verteilungskurve $I_B(x)$.
- Bei gleichzeitig geöffneten Blenden A und B ergibt sich die Verteilungskurve $I_C(x)$, die *nicht* die Summe aus $I_A(x)$ und $I_B(x)$ ist, sondern ein typisches Interferenzmuster darstellt. Dieses Interferenzmuster wird aber erst nach einer großen Anzahl detektierter Elektronen deutlich.

Interessanterweise entsteht dieses Interferenzmuster auch dann, wenn sich zu einer bestimmten Zeit immer nur ein einziges Elektron in der Apparatur befindet. Das einzelne Elektron zeigt aber für sich betrachtet nicht die beschriebene Interferenz, sondern wird immer als einzelnes diskretes Masseteilchen detektiert. Erst nach genügend Einzelmessungen ergibt die Summe der Ergebnisse dann das bekannte Interferenzmuster.

Daraus folgt:

- Die Elektronen kommen als einzelne und diskrete Masseteilchen an und entsprechen damit unseren Alltagserfahrungen mit materiellen Objekten.
- Das Verteilungsmuster der Elektronen gleicht einem Interferenzmuster, wie es unseren Alltagserfahrungen mit klassischen Wellen entspricht.

1.3.2 Die Interpretation der Doppelspaltexperimente

Das Interferenzmuster welches bei dem Experiment am Doppelspalt sichtbar wird, kann nur dann erklärt werden, daß man dem Elektron eindeutig Wellencharakter im klassischen Sinne zuordnet.

Dies steht aber im krassen Widerspruch zum experimentellen Ergebnis, daß die Elektronen als diskrete Teilchen registriert werden und das Interferenzmuster erst nach vielen Einzelmessungen erkennbar wird.

Man befindet sich hier in einer Zwickmühle des menschlichen Verständnisses, weshalb man aufgrund dieser Ergebnisse auch von dem „Großen Paradoxon“ oder dem „Teilchen-Welle-Dualismus“ spricht. Als Versuch einer verständlichen Interpretation des Paradoxons findet man noch heute häufig in der Literatur Aussagen derart, daß das Elektron über den von der Welle eingenommenen Raum „verschmiert“ sei, was natürlich nicht stimmen kann, da das Elektron ein diskretes Teilchen ist. Ein anderer Interpretationsversuch ist, daß sich das Elektron je nach Betrachtungsweise oder Versuchsaufbau wie ein Teilchen oder eine

Welle verhalte. Diese Formulierung ist zwar insofern richtig, als daß wir nur aufgrund des Versuchsaufbaus auf die Natur des Elektrons schließen können, aber das würde bedeuten, daß es zwei Theorien gibt, von denen wir uns jeweils die passende aussuchen müssen; eine vom physikalischen Standpunkt aus unhaltbare Einstellung. Die Aussage, das Elektron sei weder Welle noch Teilchen im klassischen Sinne, trifft den Nagel zwar auf den Kopf, hilft uns aber so auch nicht weiter.

Die eigentliche Erklärung zu diesem Versuch ist im Grunde sehr einfach, zwingt uns aber, unsere gewohnten Vorstellungen über Masseteilchen oder Wellen aufzugeben. Wir kommen beim Experiment mit Elektronen deshalb in Verständnisschwierigkeiten, weil wir nichts Vergleichbares kennen, weil die klassischen Gesetze, weder Wellen- noch Teilchentheorie, in diesen Größenordnungen keine Gültigkeit haben. Die NEWTONSche Mechanik hat einfach in den Dimensionen von Elementarteilchen ihre Grenzen erreicht und ihre Gültigkeit verloren, genauso wie sie nicht mehr für Masseteilchen gilt, die sich fast mit Lichtgeschwindigkeit bewegen. Man darf einfach nicht den (durchaus menschlichen) Fehler machen, das Elektron als verkleinerten Tennisball zu betrachten. Die NEWTONSche Mechanik ist durchaus in der Lage, die Wechselwirkungen zwischen Tennisball und Tennisschläger zu beschreiben, sie ist aber nicht in der Lage, bei einer Reduktion der Dimensionen, Vergleichbares für ein Elektron zu tun.

Mathematisch, und damit einigermaßen plausibel, kommt man aus diesem Dilemma heraus, wenn man das Verhalten des Teilchens durch eine Funktion von Raum und Zeit beschreibt und die einzelnen Funktionswerte, wie in der klassischen Wellenbetrachtung, nach dem Superpositionsprinzip addiert. Die Funktion „führt“ das Teilchen im Raum und wird deshalb gelegentlich sehr bildhaft als „Führungsfunktion“ bezeichnet. Man geht also davon aus, das Elektron sei keine Welle, sondern ein Masseteilchen mit der Energie $E = E_{kin} + E_{pot}$ und dem Impuls \vec{p} . Jetzt beschreibt man aber das Teilchen nicht mehr durch eine aus dem NEWTONSchen Gesetzen folgenden Bahnkurve, sondern durch eine aus der SCHRÖDINGER-Gleichung folgende „Führungsfunktion“ $\Psi(\vec{r}, t) = f(\vec{k}\vec{r} - \omega t)$, deren Kenngrößen \vec{k} und ω darstellen.

Während in der klassischen Mechanik der Ort eines Teilchens zur Zeit t mit Hilfe der Bahnkurve exakt angegeben werden kann, ist dies für ein Elektron oder allgemein für ein Teilchen sehr kleiner Masse nicht mehr möglich. An Stelle der exakten Ortsangabe $\vec{r}(t)$ als Funktion der Zeit tritt die Angabe der Wahrscheinlichkeit, das Teilchen an einem bestimmten Ort als Funktion der Zeit zu finden. Nach BORN ist nämlich der Ausdruck $\Psi^*(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t) dV$ gleich der Wahrscheinlichkeit dW , das Teilchen zur Zeit t an der Stelle \vec{r} im Volumenelement dV zu finden.^h

$$dW = \Psi^*(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t) dV \tag{1.55}$$

1.4 Die de Broglie-Beziehung

Von DE BROGLIE stammt ein einfacher mathematischer Formalismus, mit dem man aus den mechanischen Kenngrößen Gesamtenergie E und Impuls \vec{p} für ein Teilchen (beliebiger Masse) auf die Kenngrößen \vec{k} und ω seiner Führungsfunktion, auch Zustandsfunktion oder didaktisch-methodisch weniger gut, da dadurch die Gefahr genährt wird, das Masseteilchen sei eine Welle, Wellenfunktion genannt, schließen kann. Es gelten die DE BROGLIE-Beziehungen (1.56) und (1.57).

$$\boxed{\vec{p} = \hbar\vec{k} \quad \text{oder} \quad p = \frac{h}{\lambda}} \tag{1.56}$$

$$\boxed{E = \hbar\omega \quad \text{oder} \quad E = h\nu} \tag{1.57}$$

Es soll noch einmal ganz deutlich darauf hingewiesen werden, daß es sich hier um eine rein mathematische Formulierung ohne *direkte* physikalische Bedeutung handelt.

^hWird eine (komplexe) Funktion f mit einem hochgestellten Sternchen f^* gekennzeichnet, dann ist damit die konjugiert komplexe Funktion von f gemeint. Näheres dazu ist im Abschnitt 1.6 nachzulesen.

1.5 Die Messung

In den Naturwissenschaften ist es obligatorisch, zur Bestätigung einer Theorie ein Experiment durchzuführen, aus dem eindeutig hervorgeht, ob Theorie und Experiment im Einklang miteinander stehen.

Ob nun eine Theorie richtig (oder falsch) ist, kann also nur dadurch ergründet werden, daß man die Messung einer physikalisch beobachtbaren Größe X (Observablen) durchführt. Die Anzahl der Messungen sollte außerdem möglichst groß gewählt werden, damit man eine zufällige Bestätigung der Theorie weitgehend ausschließen kann.

Wenn man eine Observable X entweder N -mal hintereinander am jeweils identischen, durch die Messung nicht veränderten System oder (besser!) gleichzeitig an N identischen Systemen durchführt, so erhält man N voneinander unabhängige Meßwerte $X_1, X_2, X_3, \dots, X_N$. Die Meßwerte, die man bei den N Messungen erhält, können dabei entweder zufallsverteilt oder nicht zufallsverteilt sein.

1.5.1 Die nicht zufallsverteilte Messung

Bei der nicht zufallsverteilten Messung ist das Ergebnis jeder einzelnen der N Messungen exakt gleich, so daß für die Meßwerte gilt: $X_1 = X_2 = X_3 = \dots = X_N = X_0$. Daraus folgt ein Verteilungsdiagramm, wie es in der Abbildung 1.16 dargestellt ist.

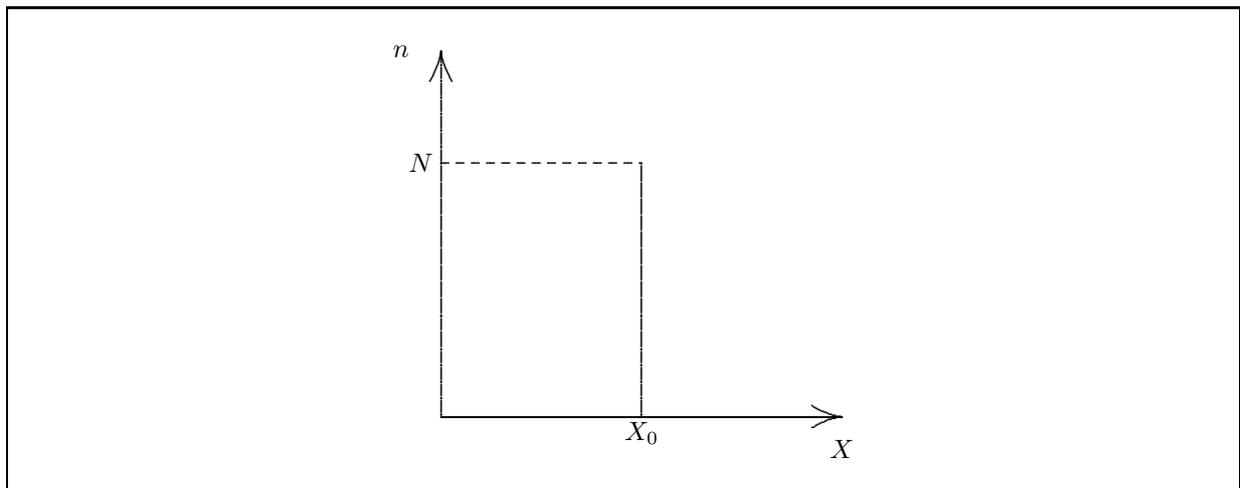


Abbildung 1.16: Verteilungsdiagramm der Observablen X bei N nicht zufallsverteilten (scharfen) Messungen.

Erhält man ein solches Verteilungsdiagramm, so spricht man von einem scharfen Meßwert, da es sich im mathematischen Sinne um ein nicht zufälliges Ergebnis handelt.

1.5.2 Die zufallsverteilte Messung

Wenn es sich bei dem Experiment im mathematischen Sinne um ein zufälliges Ergebnis handelt, so spricht man auch anschaulicherweise von einer unscharfen Messung, obwohl der einzelne Meßwert im Prinzip beliebig genau gemessen werden kann. Bei unscharfen Messungen unterscheidet man zwischen denen mit diskreten Meßgrößen (z. B. Würfel) und denen mit stetigen Meßgrößen (z. B. Lebensalter). Bei der scharfen Messung ist diese Unterscheidung nicht notwendig.

1.5.2.1 Diskrete Meßgrößen

Man hat es auch bei einer unscharfen Messung immer mit einem diskontinuierlichen Verteilungsdiagramm der Observablen X zu tun, wenn entweder die Zahl der Messungen N endlich ist oder die Observable nur bestimmte Werte annimmt (z. B. beim Würfeln).

Dadurch ergibt sich n_1 -mal der Meßwert X_1 , n_2 -mal der Meßwert X_2 , n_3 -mal der Meßwert X_3 und allgemein n_i -mal der Meßwert X_i , wobei die Gleichung (1.58) zwingend gelten muß.

$$N = \sum_i n_i \quad (1.58)$$

Aus der Statistik ergeben sich daraus die folgenden Beziehungen, die in den Naturwissenschaften üblicherweise Verwendung finden.

Für die Wahrscheinlichkeit W_i den Meßwert X_i zu messen, gilt die Gleichung (1.59). Den Mittelwert $\langle X \rangle$ erhält man dann aus der Gleichung (1.60).¹ Die Varianz (Dispersion oder mittlere quadratische Abweichung) $(\Delta X)^2$ der Observablen X ergibt sich schließlich aus der Gleichung (1.61).

$$W_i = \frac{n_i}{N} \quad \text{mit} \quad \sum_i W_i = 1 \quad (1.59)$$

$$\langle X \rangle = \frac{1}{N} \sum_i n_i X_i = \sum_i W_i X_i \quad (1.60)$$

$$(\Delta X)^2 = \frac{1}{N} \sum_i n_i (X_i - \langle X \rangle)^2 = \sum_i W_i (X_i - \langle X \rangle)^2 \quad (1.61)$$

In der mathematischen Statistik werden die Wahrscheinlichkeiten durch eine Verteilungsfunktion $F(X)$ abgebildet. Die Funktion ist immer eine monoton steigende, treppenförmige Summenfunktion der Wahrscheinlichkeiten, deren Funktionswert an einer beliebigen Stelle X die Wahrscheinlichkeit angibt, einen Meßwert zu finden, der kleiner als X_i ist. Dabei stellt X_i den nächstgrößeren Meßwert zur Stelle X dar; existiert zu X kein nächstgrößerer Meßwert X_i , dann ist der Funktionswert von $F(X)$ eins und damit maximal. In der Abbildung 1.17 ist der charakteristische Verlauf einer solchen Verteilungsfunktion dargestellt.

Eine zu Abbildung 1.17 alternative Möglichkeit der Darstellung besteht darin, die Häufigkeit n_i , den Wert X_i zu messen, gegen X aufzutragen, wie dies in Abbildung 1.18 gezeigt ist.

Eine dritte Variante besteht darin, die Wahrscheinlichkeit W_i , den Wert X_i zu messen, gegen X aufzutragen, wie es in Abbildung 1.19 dargestellt ist.

1.5.2.2 Stetige Meßgrößen

Liegen die Meßwerte bei einer Messung „dicht an dicht“, dann tritt anstelle der treppenförmigen Verteilungsfunktion aus Abbildung 1.17 eine stetige, monoton steigende Verteilungsfunktion mit dem oberen Grenzwert eins, wie dies exemplarisch in Abbildung 1.20 gezeigt ist.

Die Steigung der Verteilungsfunktion $F(x_0)$ an der Stelle x_0 ist ein Maß dafür, wie oft ein Wert im differentiell kleinen Intervall zwischen x_0 und $x_0 + dx$ gemessen wird. Dementsprechend ist die Dichtefunktion $f(x)$ folgendermaßen definiert:

$$f(x) = \frac{dF(x_0)}{dx} \quad (1.62)$$

Diese kontinuierliche Dichtefunktion $f(x)$ zur Verteilungsfunktion $F(x_0)$ aus Abbildung 1.20 hat das in Abbildung 1.21 gezeigte Aussehen. Die kontinuierliche Dichtefunktion $f(x)$ ist vollkommen analog zur

¹Für eine unendlich große Zahl an Messungen N geht der Mittelwert über in den Erwartungswert, der in der Quantenmechanik eine zentrale Rolle spielt.

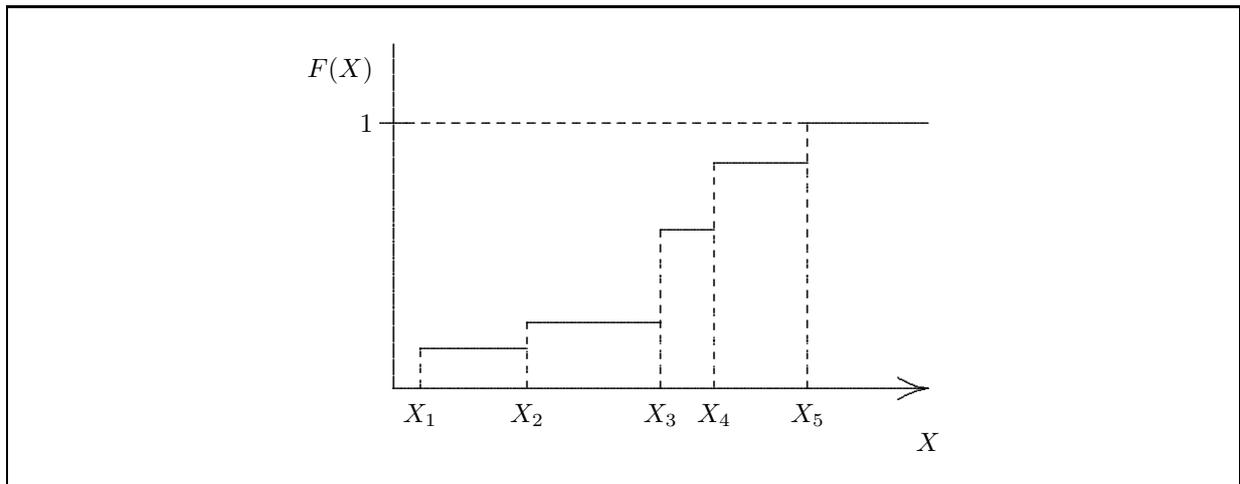


Abbildung 1.17: Verteilungsfunktion $F(X)$ der diskreten Observablen X bei N zufallsverteilten (unscharfen) Messungen. Der Funktionswert von $F(X)$ an der Stelle X gibt die Wahrscheinlichkeit an, einen Meßwert zu finden, der kleiner als X_i (mit $X_i > X$) ist. Der obere Grenzwert der Verteilungsfunktion $F(X)$ ist definitionsgemäß eins.

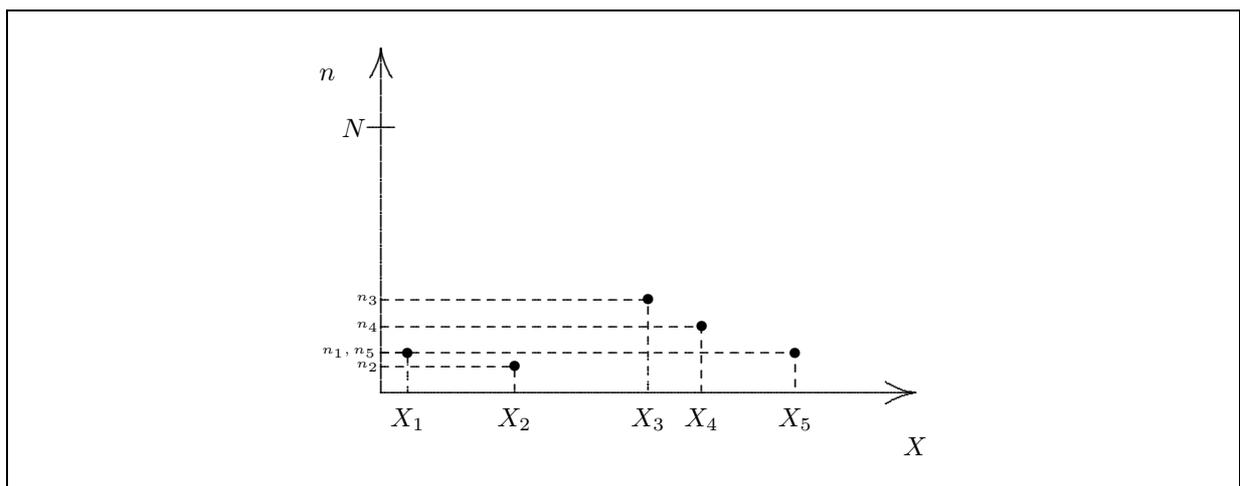


Abbildung 1.18: Häufigkeitsverteilung der diskreten Observablen X bei N zufallsverteilten (unscharfen) Messungen. Der Meßwert X_i wird dabei n_i -mal gemessen.

diskreten „Funktion“ aus Abbildung 1.19. Dabei ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, an der Stelle x einen Meßwert zu finden, nach $dW = f(x) dx$.

Aus der Definition der Dichtefunktion $f(x)$ in Gleichung (1.62) folgt die Definition der Verteilungsfunktion $F(x_0)$:

$$F(x_0) = \int_{-\infty}^{x_0} f(x) dx \tag{1.63}$$

Die Funktion $F(x_0)$ gibt also die Wahrscheinlichkeit an, einen Wert kleiner oder gleich x_0 zu finden.

Wegen der Grenzwertbedingung für die Verteilungsfunktion $F(x_0)$

$$\lim_{x_0 \rightarrow \infty} F(x_0) = 1 \tag{1.64}$$

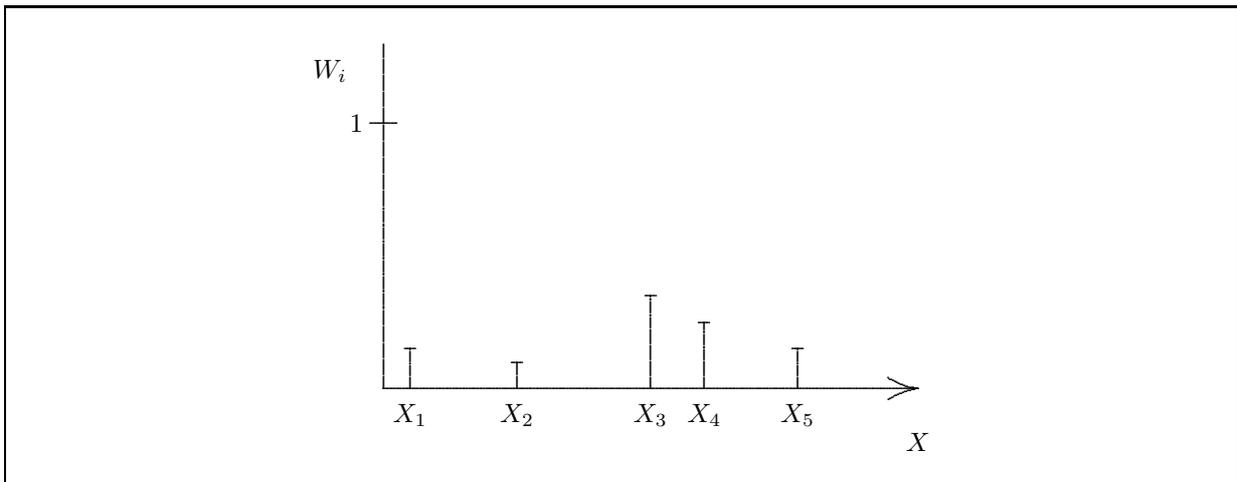


Abbildung 1.19: Wahrscheinlichkeitsverteilung der diskreten Observablen X bei N zufallsverteilten (unscharfen) Messungen. Der Meßwert X_i wird dabei mit der Wahrscheinlichkeit W_i gemessen.

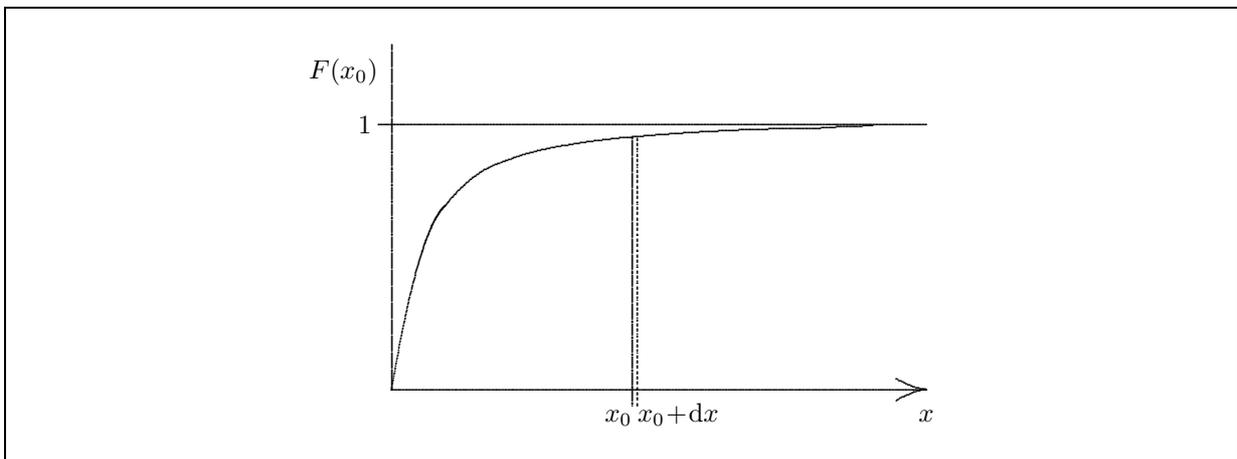


Abbildung 1.20: Verteilungsfunktion $F(x_0)$ der kontinuierlichen Observablen x bei einer zufallsverteilten (unscharfen) Messung. Die Steigung der Funktion an der Stelle x_0 gibt die Wahrscheinlichkeit an, einen Wert zu messen, der im differentiell kleinen Intervall zwischen x_0 und $x_0 + dx$ liegt. Der obere Grenzwert der Verteilungsfunktion $F(x_0)$ ist definitionsgemäß eins.

gilt die folgende Normierungsbedingung für die Dichtefunktion $f(x)$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1 \quad (1.65)$$

Anschaulich bedeutet das, daß die Gesamtfläche unter der Dichtefunktion $f(x)$ immer eins beträgt. Dies entspricht der Tatsache, daß die Summe der Ordinatenwerte in Abbildung 1.19 ebenfalls gleich eins ist. Sowohl bei der diskreten Messung (Abbildung 1.19) als auch bei der kontinuierlichen Messung (Abbildung 1.21) ist die Summe der Einzelwahrscheinlichkeiten gleich eins.

Für die Wahrscheinlichkeit W einen Meßwert innerhalb eines Intervalls $a \leq x < b$ zu finden, gilt die Gleichung (1.66).

$$W = \int_a^b f(x) dx = F(b) - F(a) \quad (1.66)$$

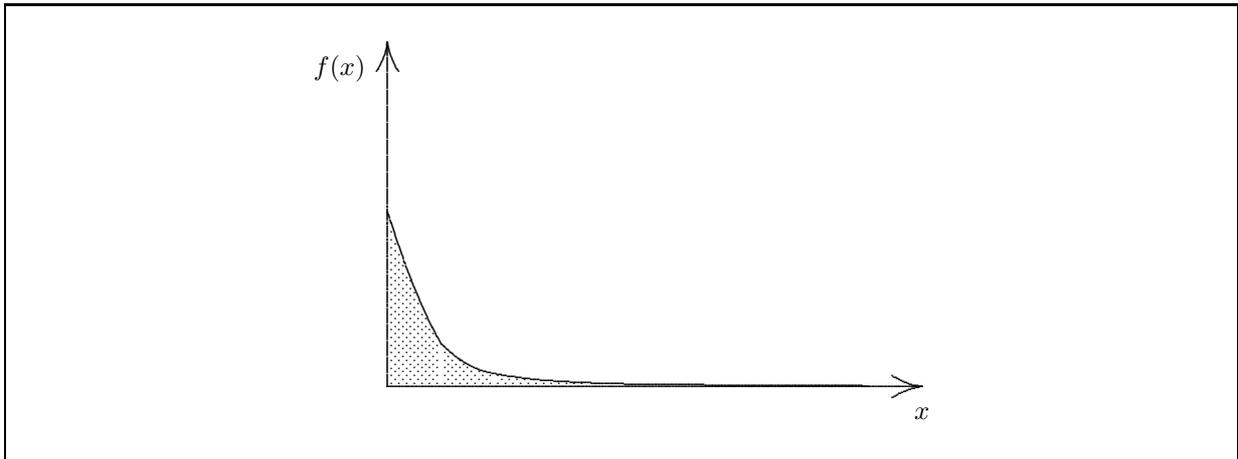


Abbildung 1.21: Dichtefunktion $f(x)$ der kontinuierlichen Observablen x bei einer zufallsverteilten (unscharfen) Messung zur Verteilungsfunktion $F(x)$ aus Abbildung 1.20.

Die Dichte einer Verteilung kann prinzipiell ein beliebiges Aussehen haben, ist aber in physikalischen Zusammenhängen häufig eine symmetrische Verteilungskurve, die sogenannte GAUSSsche Glockenkurve, wie es in Abbildung 1.22 gezeigt ist. In der Regel haben die Dichtefunktionen ein Maximum, dem dann

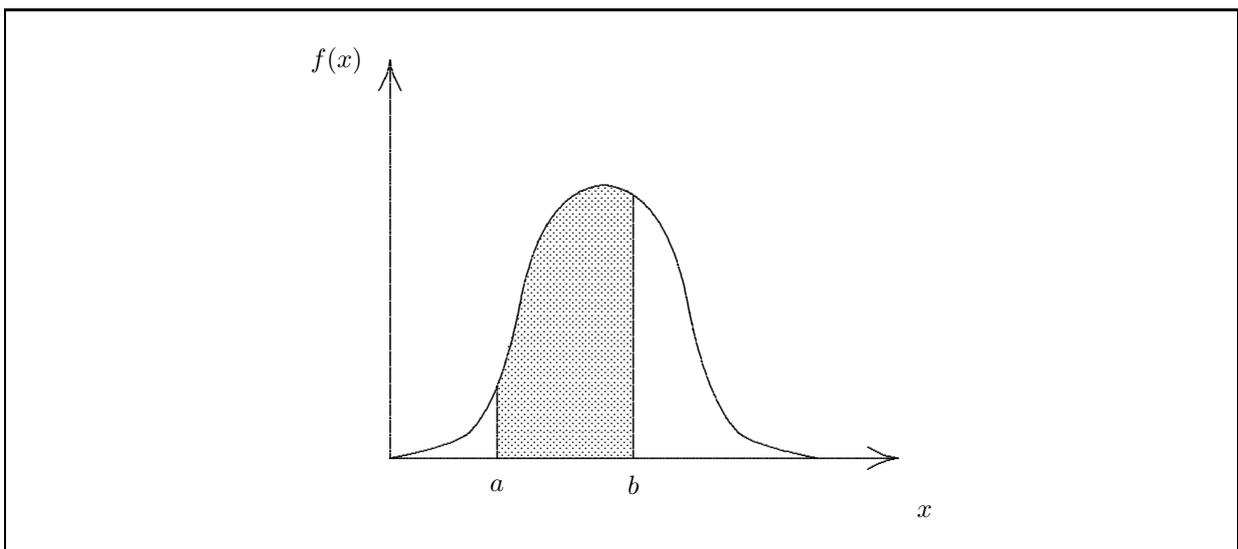


Abbildung 1.22: GAUSSsche Glockenkurve als symmetrische Dichtefunktion $f(x)$ der kontinuierlichen Observablen x bei einer zufallsverteilten (unscharfen) Messung. Die Wahrscheinlichkeit W einen Meßwert im Intervall $a \leq x < b$ zu finden, ergibt sich nach Gleichung (1.66).

ein wahrscheinlichster Meßwert von x zugeordnet wird, der durch Kurvendiskussion ermittelt werden kann. Die Definitionen für den Erwartungswert (1.67) und die Varianz (1.68) bei der kontinuierlichen Messung sind ebenfalls vollkommen analog zu den Definitionen der diskreten Messung, wie sich anhand der Gleichungen (1.60) und (1.61) leicht feststellen läßt.

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)x \, dx \quad (1.67)$$

$$(\Delta x)^2 = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)(x - \langle x \rangle)^2 \, dx \quad (1.68)$$

1.6 Die komplexen Zahlen

1.6.1 Der reelle Zahlenbereich

Jeder kennt das Problem, die quadratische Gleichung $x^2 = -1$ zu lösen. An dieser Stelle sagt man dann für gewöhnlich, die Lösungsmenge sei leer mit der Begründung, daß man aus einer negativen Zahl nicht die Wurzel ziehen dürfe. Diese Behauptung ist im Grunde auch richtig, denn es läßt sich kein Ergebnis finden, das eine reale Bedeutung hat. Im reellen Zahlenbereich \mathbb{R} hat diese Gleichung keine Lösung.

1.6.2 Der imaginäre Zahlenbereich

Durch einen mathematischen Kunstgriff, der auf GAUSS zurückgeht, kann man aber doch eine Lösung für diese Gleichung finden. Er führte die Definition $i := \sqrt{-1}$ ein und konnte so die Gleichung $x^2 = -1$ lösen. Die Lösungen lauten dann $x_1 = -i$ und $x_2 = i$. Der Zahlenbereich der imaginären Zahlen \mathbb{I} ergibt sich dadurch, daß man beliebige Vielfache von i zuläßt. Zulässige imaginäre Zahlen sind zum Beispiel $2i$, $99.23i$ oder $-1/3i$. Erwähnenswert ist noch, daß gilt $i^2 = -1$, $i^3 = -i$ und $i^4 = 1$.

1.6.3 Der komplexe Zahlenbereich

Um logisch schlüssig Algebra betreiben zu können, geht man sogar noch einen Schritt weiter und definiert den Bereich der komplexen Zahlen \mathbb{C} . Der Bereich der komplexen Zahl umfaßt alle reellen und imaginären Zahlen und alle Summen aus reellen und imaginären Zahlen.

Eine allgemeine komplexe Zahl Z lautet dann $Z = A + iB$. Ist $A = 0$, dann handelt es sich bei Z um eine imaginäre Zahl, und ist $B = 0$, dann ist Z eine rein reelle Zahl. Man hat zwei symbolische Funktionen geschaffen $\text{Re}(Z)$ und $\text{Im}(Z)$, die als Ergebnis den Real- bzw. Imaginärteil einer komplexen Zahl Z liefern. Es gilt $\text{Re}(Z) := A$ und $\text{Im}(Z) := iB$.

Ein wichtiger Begriff im Zusammenhang mit komplexen Zahlen sind die konjugiert komplexen Zahlen. Zu jeder komplexen Zahl $Z = A + iB$ existiert eine konjugiert komplexe Zahl $Z^* = A - iB$. Diese konjugiert komplexen Zahlen sind deshalb so wichtig, weil sie eine Möglichkeit darstellen, eine komplexe Zahl in eine reelle Zahl zu verwandeln, was für die Physik eine äußerst wichtige Sache ist, da einer Zahl mit imaginärem Anteil niemals eine physikalische Bedeutung beigemessen werden kann. Wir betrachten deshalb einmal die Multiplikation einer komplexen Zahl mit ihrer konjugiert komplexen; dieses Produkt ist immer positiv und reell:

$$Z^*Z = (A - iB)(A + iB) \quad (1.69)$$

$$Z^*Z = A^2 + iBA - iBA - (iB)^2 \quad (1.70)$$

$$Z^*Z = A^2 - i^2B^2 \quad (1.71)$$

$$Z^*Z = A^2 + B^2 \quad (1.72)$$

Die Wurzel aus dem letzten Ausdruck wird als „der Modul $|Z|$ “ oder „der absolute Betrag $|Z|$ “ der komplexen Zahl Z bezeichnet und kann eine physikalische Bedeutung haben.

$$\boxed{|Z| = \sqrt{Z^*Z} = \sqrt{A^2 + B^2}} \quad (1.73)$$

Die graphische Darstellung einer komplexen Zahl wird in der komplexen oder GAUSSschen Zahlenebene realisiert. Bei ihr wird der Realanteil auf der x -Achse und der Imaginärteil auf der y -Achse abgetragen. In der Abbildung 1.23 wird die komplexe Zahl Z und ihre konjugiert komplexe Zahl Z^* in der GAUSSschen (komplexen) Zahlenebene abgetragen.

Wie in der reellen Geometrie kann man jetzt auch die Punkte in der GAUSSschen Zahlenebene durch Winkel φ und Abstand R vom Ursprung charakterisieren. Eine komplexe Zahl Z kann deshalb auch angegeben werden durch die Gleichung (1.75).

$$Z = A + iB \quad (1.74)$$

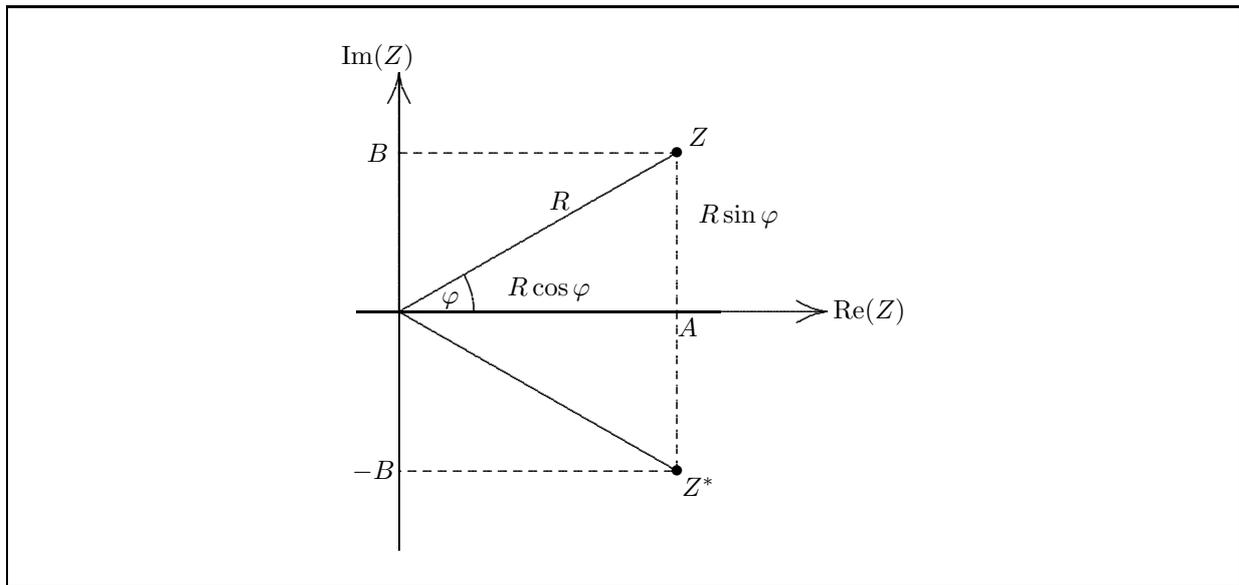


Abbildung 1.23: Darstellung einer komplexen Zahl Z und ihrer konjugierten komplexen Z^* in der GAUSSSchen Zahlenebene.

$$\boxed{Z = R \cos \varphi + iR \sin \varphi} \quad (1.75)$$

Wieder hat man sich zwei symbolische Funktionen geschaffen, den bereits bekannten Betrag der komplexen Zahl $\text{Abs}(Z) = |Z| = R$ und das Argument der komplexen Zahl $\text{Arg}(Z) = \varphi$.

Auf die Rechenregeln, die in bezug auf komplexe Zahlen gelten, soll hier nicht weiter eingegangen werden, da sie in der gängigen Literatur nachgeschlagen werden können.

1.6.4 Die Eulersche Formel

Auf EULER geht die bereits in Abschnitt 1.2.2.3 erwähnte EULERSche Formel (1.76) zurück.

$$\boxed{Z = R(\cos \varphi \pm i \sin \varphi) = R e^{\pm i \varphi}} \quad (1.76)$$

Diese Beziehung ist deshalb so wichtig, da sie das Rechnen mit komplexen Zahlen vereinfacht und die angenehmen mathematischen Eigenschaften der Exponentialfunktion (hauptsächlich bei Differentiation und Integration) besitzt.

An dieser Stelle soll der kurze Beweis der EULERSchen Beziehung erfolgen. Man geht dabei von der allgemeinen Form der TAYLORSchen Reihe aus, nach der sich eine Funktion^j $f(x)$ um die Stelle x_0 durch eine Summe entwickeln läßt.

$$f(x) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{f^{(\nu)}(x_0)}{\nu!} (x - x_0)^\nu \equiv \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{\nu!} \frac{d^\nu f(x_0)}{dx^\nu} (x - x_0)^\nu \quad (1.77)$$

Ähnlich wie bei der FOURIER-Summe wird die Näherung natürlich um so besser, je größer die Laufvariable ν gewählt wird. Ein Unterschied ist aber, daß allgemein bei der TAYLOREntwicklung um eine Startstelle x_0 entwickelt wird und deshalb die Qualität der Näherung, bei konstantem ν , mit dem Abstand von dieser Entwicklungstelle abnimmt (Bei der FOURIER-Summe wird die Näherung von stetigen Funktionen bei steigender Summandenzahl über den gesamten Definitionsbereich besser.).

^jSolche Funktionen müssen bestimmte Bedingungen erfüllen; die uns interessierenden Funktionen erfüllen generell diese deshalb hier nicht interessierenden Bedingungen.

In den meisten Fällen ist eine TAYLORentwicklung um die Stelle null am einfachsten, da sich dann auf jeden Fall der Ausdruck $(x - x_0)^\nu$ zu x^ν reduziert. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich dann, wenn die Funktion $f(x)$ bzw. ihre Ableitungen $(f'(x), f''(x), \dots, f^{(\nu)}(x))$ an der Stelle null einen einfachen Funktionswert haben.

Für die Exponentialfunktion lautet dann die TAYLORSche Reihe um die Stelle $x_0 = 0$, wegen $f(x) = e^x = f'(x) = f''(x) = \dots = f^{(\nu)}(x)$ und $e^{x_0} = e^0 = 1$, folgendermaßen:

$$e^x = \frac{1}{0!}x^0 + \frac{1}{1!}x^1 + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{4!}x^4 + \frac{1}{5!}x^5 + \dots + \frac{1}{n!}x^n \quad (1.78)$$

Durch Anwendung der Definitionen $0! := 1$ und $x^0 := 1$ vereinfacht sich die Gleichung folgendermaßen:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{x^5}{5!} + \dots + \frac{x^n}{n!} \quad (1.79)$$

Ersetzt man jetzt die Variable x durch die imaginäre Zahl $i\varphi$, so erhält man ganz analog:

$$e^{i\varphi} = 1 + i\varphi + \frac{(i\varphi)^2}{2!} + \frac{(i\varphi)^3}{3!} + \frac{(i\varphi)^4}{4!} + \frac{(i\varphi)^5}{5!} + \dots \quad (1.80)$$

Wenn man jetzt die Terme nach geraden und ungeraden Exponenten separiert, so erhält man eine Gleichung in der nachstehenden Form:

$$e^{i\varphi} = \left(1 - \frac{\varphi^2}{2!} + \frac{\varphi^4}{4!} - \dots\right) + i \left(\varphi - \frac{\varphi^3}{3!} + \frac{\varphi^5}{5!} - \dots\right) \quad (1.81)$$

Die beiden Klammerausdrücke stellen aber nichts anderes dar als die TAYLORSummen für $\cos \varphi$ und $\sin \varphi$, so daß allgemein gilt:

$$e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi \quad (1.82)$$

Für eine komplexe Zahl Z gelten deshalb die folgenden Beziehungen:

$$Z = A + iB \quad (1.83)$$

$$Z = R \cos \varphi + iR \sin \varphi \quad (1.84)$$

$$Z = R e^{i\varphi} \quad (1.85)$$

Analog gilt auch $e^{-i\varphi} = \cos \varphi - i \sin \varphi$; demzufolge gelten für die zu Z konjugiert komplexe Zahl Z^* die analogen Gleichungen:

$$Z^* = A - iB \quad (1.86)$$

$$Z^* = R \cos \varphi - iR \sin \varphi \quad (1.87)$$

$$Z^* = R e^{-i\varphi} \quad (1.88)$$

1.6.5 Komplexe Funktionen

Ganz entsprechend den reellen, imaginären und komplexen Zahlen gibt es auch reelle, imaginäre und komplexe Funktionen. Die soeben kennengelernte EULERSche Formel ist im Grunde genommen schon ein Beispiel für eine komplexe Funktion. Die komplexe Funktion $f_C = e^{i\varphi}$ ist nämlich genauso wie die komplexen Zahlen eine Summe aus einem Realteil ($f_R = \cos \varphi$) und einem Imaginärteil ($if_I = i \sin \varphi$). Mit Hilfe der komplexen Funktionen sind Lösungswege möglich, die mit reellen Funktionen nicht oder nur sehr viel schwieriger gangbar wären.

Als kurzes Beispiel sei hier die Funktion $\Psi(\vec{r}, t)$ aus Abschnitt 1.3.2 genannt, welche — wie noch gezeigt werden wird — komplex ist. Eine unmittelbare Folge der Komplexität ist, daß der Wert, den die Funktion liefert, keine physikalische Bedeutung haben kann^k. Die Dichte der Verteilung $\Psi^*(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t)$ hat aber

^kVielleicht kann deshalb das Doppelspaltexperiment nicht verstanden werden, weil schon allein die Funktion zur Teilchenbeschreibung nicht reell ist!

wieder eine reale Bedeutung, weil man durch folgende Umformung eine reelle Funktion erhält, die nur positive Werte liefert.

$$\Psi^*(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t) = (\Psi_R(\vec{r}, t) - i\Psi_I(\vec{r}, t))(\Psi_R(\vec{r}, t) + i\Psi_I(\vec{r}, t)) \quad (1.89)$$

$$\Psi^*(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_R^2(\vec{r}, t) + \Psi_I^2(\vec{r}, t) \quad (1.90)$$

1.7 Der Quantenmechaniker im Zoo

Zur Einführung in die Operatorenalgebra und damit in das „Meßprinzip“ von Observablen in der Quantenmechanik soll, anstatt auf eine rein mathematische Darstellung der Thematik zurückzugreifen, eine freie Auslegung der in [2] beschriebenen Anekdote vom EDDINGTONSchen Löwensieb den „ersten“ Kontakt erleichtern. Aus diesem Grunde schicken wir den Quantenmechaniker in den Zoo!

Ein Quantenmechaniker, der gerne in den Zoo gehen wollte, um die verschiedenen Tiere zu betrachten, nahm sich, da er selbst von den Tieren im Zoo keine Ahnung hatte, vier seiner befreundeten Biologen mit, damit sie ihm alles erklären und zeigen konnten. In dem Zoo (Z , Menge aller Tiere im Zoo) befanden sich Löwen (Z_L , Menge der Löwen), Tiger (Z_T , Menge der Tiger), Giraffen (Z_G , Menge der Giraffen) und Antilopen (Z_A , Menge der Antilopen). Zwei seiner Freunde hatten bereits so viele Vorlesungen zur Zoologie gehört, daß der eine sicher alle Löwen erkennen und fangen konnte ($\overline{B_L}$, Operation: Biologe fängt alle Löwen), während der andere in der Lage war, jeden Tiger zu erkennen und zu fangen ($\overline{B_T}$, Operation: Biologe fängt alle Tiger). Sein dritter Bekannter hatte noch nicht alle speziellen Vorlesungen über Zootiere besucht, so daß dieser nur die Raubtiere erkennen und fangen konnte ($\overline{B_R}$, Operation: Biologe fängt alle Raubtiere). Der vierte Freund hatte zwar gerade erst begonnen zu studieren, hatte aber so viele Vorlesungen besucht, daß er in der Lage war, alle Tiere des Zoos zu erkennen und zu fangen, d. h. sie von allen anderen Lebewesen oder Dingen zu unterscheiden (\overline{I} , Operation: Biologe fängt alle Zootiere).

Da der Quantenmechaniker aber auch in der Lage war zu zählen, konnte er jetzt folgende Dinge tun: Er ließ sich vom ersten Freund alle Löwen im Zoo fangen und erfuhr auf diese Weise die Anzahl der Löwen im Zoo ($\overline{B_L}\{Z\} = Z_L$, Anwendung des Operators „Biologe fängt alle Löwen“ auf die Menge der Tiere im Zoo ergibt die Menge aller Löwen).

Auf die gleiche Weise ließ er sich vom zweiten Freund alle Tiger fangen ($\overline{B_T}\{Z\} = Z_T$, Anwendung des Operators „Biologe fängt alle Tiger“ auf die Menge der Tiere im Zoo ergibt die Menge aller Tiger). Um den alten „Zustand“ im Zoo wieder herzustellen, wurden anschließend alle Tiere in ihr Gehege zurück gebracht. Als er sich vom dritten die Raubtiere fangen ließ, kam er selbstverständlich auf die gleiche Anzahl wie die erste und zweite Zählung zusammen ($\overline{B_R}\{Z\} = (\overline{B_L} + \overline{B_T})\{Z\} = \overline{B_L}\{Z\} + \overline{B_T}\{Z\} = Z_L + Z_T = Z_R$, Anwendung des Operators „Biologe fängt alle Raubtiere“ auf die Menge aller Tiere ist gleich der Menge aller Raubtiere).

Mit Hilfe des vierten Freundes konnte er die Gesamtzahl der Tiere im Zoo bestimmen ($\overline{I}\{Z\} = Z$, Anwendung des Operators „Biologe fängt alle Zootiere“ auf die Menge aller Tiere gibt die Menge aller Tiere).

Natürlich war der Quantenmechaniker ein an allem interessierter Mensch, weshalb er anfang, ein wenig zu experimentieren. So ließ er sich wieder vom ersten Bekannten alle Löwen fangen und erhielt wie gewohnt die Gruppe der Löwen. Dann ließ er sich aus dieser Gruppe Löwen noch einmal alle Löwen fangen und erhielt wieder die gleiche Anzahl Löwen ($\overline{B_L}^2\{Z\} = \overline{B_L}\{\overline{B_L}\{Z\}\} = \overline{B_L}\{Z_L\} = Z_L$, Doppelte Anwendung des Operators „Biologe fängt alle Löwen“ auf die Menge aller Zootiere ergibt immer noch die Menge aller Löwen). Ging er mit den anderen Freunden auf gleiche Weise vor, so kam er auf entsprechende Ergebnisse.

Jetzt kam ihm eine Idee, die er auch noch unbedingt probieren wollte. Zuerst ließ er sich vom ersten Freund alle Löwen aus dem Zoo fangen, und dann sollte der zweite ihm aus dieser Gruppe der Löwen alle Tiger fangen und erwartungsgemäß fing der zweite Freund keinen Tiger aus der Gruppe der Löwen ($\overline{B_T}\overline{B_L}\{Z\} = \overline{B_T}\{\overline{B_L}\{Z\}\} = \overline{B_T}\{Z_L\} = \emptyset$, erst Anwendung des Operators „Biologe fängt alle Löwen“ auf die Menge aller Tiere ergibt die Menge aller Löwen; dann Anwendung des Operators „Biologe fängt

alle Tiger“ auf die Menge aller Löwen ergibt die leere Menge¹). Als zweites verfuhr er genauso, aber in umgekehrter Reihenfolge, und so kam er zum gleichen Ergebnis wie vorher ($\overline{B_L B_T}\{Z\} = \overline{B_L}\{\overline{B_T}\{Z\}\} = \overline{B_L}\{Z_T\} = \emptyset$, erst Anwendung des Operators „Biologe fängt alle Tiger“ auf die Menge aller Tiere ergibt die Menge aller Tiger; dann Anwendung des Operators „Biologe fängt alle Löwen“ auf die Menge aller Tiger ergibt die leere Menge).

Soweit zu dieser vergleichenden Geschichte über die Operatorenalgebra, anhand der alle wichtigen Eigenschaften von Operatoren in einleuchtender Weise erläutert werden konnten. Es soll noch einmal die Quintessenz der Geschichte in mathematisch konkreterer Form gefaßt werden und in Beziehung zur Physik bzw. Quantenmechanik gebracht werden.

- Die Menge aller Tiere im Zoo Z ist die Vereinigungsmenge aller Zootiere. In Z sind alle Informationen enthalten, die notwendig sind, um das System „Zoo“ im Rahmen unserer Modellwünsche zu beschreiben.

In der Physik entspräche Z irgendeiner Funktion, die einen Systemzustand durch eine bestimmte Anzahl Variablen beschreibt, z. B. dem Weg-Zeit-Gesetz der gleichförmig beschleunigten Bewegung $\vec{r}(t) = \vec{r}_0 + \vec{v}_0 t + (\vec{a} t^2)/2$ oder der Änderung der Inneren Energie aus der Thermodynamik $dU(S, V) = T dS - p dV$ oder der Zustandsfunktion für ein Teilchen aus der Quantenmechanik $\Psi(\vec{r}, t)$.

- Der Operator „Biologe fängt alle Löwen“ $\overline{B_L}$ macht jetzt im Grunde nichts anderes, als die Informationen aus der Vereinigungsmenge nach einer bestimmten Regel zu filtern.

In der Physik sind solche Operatoren häufig Differentialoperatoren:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\vec{r} &= \vec{v}_0 + \vec{a}t && \text{Änderung des Weges mit der Zeit} \\ \frac{d^2}{dt^2}\vec{r} &= \vec{a} && \text{Änderung der Geschwindigkeit mit der Zeit} \\ \frac{\partial}{\partial V}U &= -p && \text{Änderung der Inneren Energie mit dem Volumen} \end{aligned}$$

Ein Differentialoperator „filtert“ eine Funktion (mehrerer) Variablen nach der Änderung nur einer Variablen, d. h. die Änderungen der anderen Variablen bleiben unberücksichtigt.

Einfache mathematische Rechenvorschriften wie $\sqrt{\quad}$, $(\quad)^2$ oder $\cdot(-1)$ sind zwar gültige Operatoren, finden aber in diesem Zusammenhang in der Physik nur sehr selten Anwendung.

- Für eine sogenannte reproduzierbare Klassifikation müssen folgende drei Eigenschaften gelten (am Beispiel der Zoogeschichte):

1. Vollständigkeit der Klassifikation: $\overline{B_L} + \overline{B_T} + \overline{B_G} + \overline{B_A} = \overline{1}$
2. Reproduzierbarkeit der Klassifikation: $\overline{B_L}^n = \dots = \overline{B_L}^2 = \overline{B_L}$
3. Unterscheidbarkeit der Merkmale: $\overline{B_L} \overline{B_T} = \overline{0}$

Alle drei Eigenschaften sind in der Quantenmechanik nur in einigen Fällen gegeben.

Die Klassifikation wird dann nicht reproduzierbar, wenn die Anwendung des einen Operators eine Veränderung des Systems bzw. der systembeschreibenden Funktion bewirkt, denn dann ist es nicht mehr egal, ob vor Anwendung des $\overline{B_T}$ -Operators noch der $\overline{B_L}$ -Operator angewandt wurde. Dies führt unweigerlich zur Definition des Kommutators $[B_T, B_L] \equiv \overline{B_T B_L} - \overline{B_L B_T}$, der genau diesen Sachverhalt mathematisch manifestiert und quantifizierbar macht. Ist der Kommutator zweier Observablen gleich null, so handelt es sich um eine reproduzierbare Klassifikation („scharfe Messung“), ansonsten um eine nicht reproduzierbare Klassifikation („unscharfe Messung“). In der Quantenmechanik ist das Paradebeispiel hierfür die HEISENBERGSche Unschärferelation (siehe Abschnitt 2.3 auf Seite 38).

¹Beachten Sie die Reihenfolge der Operatoren und die Richtung deren Abarbeitung.

Kapitel 2

Axiomatik der Quantenmechanik

Man könnte didaktisch den Einstieg in die Quantenmechanik auch mit den folgenden Postulaten beginnen, die dadurch gerechtfertigt — nicht bewiesen — sind, daß bislang die Konsequenzen aus diesen Postulaten in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen stehen.

2.1 Die Postulate der Quantenmechanik

Postulat 1 (Existenz einer Zustandsfunktion) *Jeder Zustand eines Systems von N Teilchen mit der jeweiligen Masse m_i wird so vollständig wie möglich durch eine Zustandsfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$ beschrieben.*

Jede experimentell meßbare Größe des Systems („Observable“) kann mittels der Zustandsfunktion Ψ berechnet werden.^a So ist beispielsweise der Ausdruck $\Psi^ \Psi dV_1 dV_2 \dots dV_N$ proportional der Wahrscheinlichkeit dW zur Zeit t das Teilchen 1 an der Stelle \vec{r}_1 im Volumenelement dV_1 , das Teilchen 2 an der Stelle \vec{r}_2 im Volumenelement dV_2 , ... und das Teilchen N an der Stelle \vec{r}_N im Volumenelement dV_N zu finden.*

Postulat 2 (Quantenmechanische Operatoren) *Zu jeder Observablen O des Systems korrespondiert ein entsprechender quantenmechanischer Operator \bar{O} , deren elementaren Vertreter in der Tabelle 2.1 aufgelistet sind.*

Postulat 3 (Scharfe Messung) *Es gebe einen Satz identischer Systeme jeweils mit der Zustandsfunktion Ψ , die Eigenfunktion zum Operator \bar{O} sei, so daß gilt $\bar{O}\Psi = o\Psi$. Jede Messung der Observablen O an den einzelnen Systemen ergibt immer den gleichen Wert o ; jede sich wiederholende Messung an ein und demselben System ergibt ebenfalls immer den selben Wert o , sofern die Messung nicht den ursprünglichen Zustand Ψ des Systems verändert.*

Postulat 4 (Unschärfe Messung) *Es gebe einen Satz identischer Systeme jeweils mit der Zustandsfunktion Ψ , die nicht Eigenfunktion zum Operator \bar{O} sei. Messungen der Observablen O an den einzelnen Systemen führen nicht zum jeweils gleichen Wert, sondern zu einer Verteilung, deren Erwartungswert^b*

^aDie Variablen $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t$ der Zustandsfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$ werden häufig aus Platzgründen nicht explizit angegeben.

^bBei einer endlichen Zahl von Messungen wird der gefundene Mittelwert in der Regel vom berechneten Erwartungswert abweichen; erst bei einer unendlichen Zahl von Messungen geht der Mittelwert in den Erwartungswert über.

Tabelle 2.1 Die Korrespondenz zwischen den elementaren klassischen Observablen O und deren quantenmechanischen Operatoren \bar{O} .

Observable O	quantenmechanischer Operator \bar{O}
t	t
x	x
y	y
z	z
\vec{r}	\vec{r}
p_x	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
p_y	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$
p_z	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$
\vec{p}	$-i\hbar \left(\vec{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \nabla$
$O = f(\vec{r}, \vec{p}, t)$	$\bar{O} = f(\vec{r}, -i\hbar \nabla, t)$
E	$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$

$\langle O \rangle$ gegeben ist durch die Gleichung (2.1).^c

$$\langle O \rangle = \frac{\int_{\mathbb{R}^3} \Psi^* \bar{O} \Psi \, dV}{\int_{\mathbb{R}^3} \Psi^* \Psi \, dV} \quad (2.1)$$

Im Abschnitt 6.2.5 wird gezeigt werden, daß auch die Verteilungsfunktion der Meßwerte aus der Zustandsfunktion bestimmt werden kann.

Postulat 5 (Schrödinger-Gleichung) Die Zustandsfunktion Ψ ist Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung (2.2).

$$\overline{E} \Psi = \overline{H} \Psi = (\overline{E_{kin}} + \overline{V}) \Psi \quad (2.2)$$

Der Operator $\overline{H} = \overline{E_{kin}} + \overline{V}$ wird als HAMILTON-Operator bezeichnet, wobei $\overline{E_{kin}}$ und \overline{V} für die Operatoren der kinetischen bzw. potentiellen Energie stehen. Diese Operatoren ergeben sich aus den klassischen Observablen gemäß Postulat 2 wie folgt:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 \quad (2.3)$$

$$\Rightarrow \overline{E_{kin}} = \frac{1}{2m} \overline{\vec{p} \vec{p}} = \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla)(-i\hbar \nabla) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (2.4)$$

^cDas Integral $\int_{\mathbb{R}^3} \square \, dV$ bezeichnet die Integration über den gesamten Definitionsbereich des dreidimensionalen Raumes \mathbb{R}^3 und stellt damit eine Kurzschreibweise für das dreifache Integral $\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \square \, dx \, dy \, dz$ dar. Der Ausdruck dV bezeichnet hierbei das differentiell kleine Volumenelement $dV = dx \, dy \, dz$.

In der Literatur werden die Integrationsgrenzen bei der Integration über den gesamten dreidimensionalen Raum häufig weggelassen, so daß sich die Symbolik für diese Operation auf den Ausdruck $\int \square \, dV$ beschränkt.

$$E_{pot} = V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (2.5)$$

$$\Rightarrow \overline{E_{pot}} = V(\overline{\vec{r}_1}, \overline{\vec{r}_2}, \dots, \overline{\vec{r}_N}, t) = V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (2.6)$$

Die Gleichung (2.7) gibt die SCHRÖDINGER-Gleichung noch einmal in expliziterer Form an.

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \Psi + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \Psi} \quad (2.7)$$

Mit der Summe in Gleichung (2.7) werden die einzelnen kinetischen Energien der N Teilchen zur kinetischen Gesamtenergie addiert, wobei m_i die Masse des Teilchens i und ∇_i die differentielle Änderung des Ortes des Teilchens i beschreibt.^d Der Ausdruck $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$ steht für die potentielle Energie des Systems als Funktion der Ortskoordinaten der N Teilchen und der Zeit.

Eine Zustandsfunktion muß, außer daß sie Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung ist, drei Kriterien erfüllen, damit sie physikalisch „sinnvoll“ sein kann:

1. Stetigkeit:

Es darf keine „Sprünge“ im Funktionsverlauf geben.

2. Eindeutigkeit:

Zu jeder Kombination von Variablenwerten gibt es genau einen Funktionswert.

3. Quadratische Integrierbarkeit und Normierbarkeit:

Die bei der Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung (2.2) erhaltene Zustandsfunktion Ψ ist nicht notwendigerweise normiert, das heißt das Integral $\int dW = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} \Psi^* \Psi dV_1 dV_2 \dots dV_N$ ist nicht notwendigerweise a priori gleich eins. Da die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen 1 irgendwo im Raum, das Teilchen 2 ebenfalls irgendwo im Raum, ... und das Teilchen N irgendwo im Raum zu finden, gleich eins ist, muß dieses Integral aber immer gleich eins sein. Um dies zu erreichen, wird die Funktion Ψ mit der Normierungskonstanten c multipliziert, wobei c dadurch bestimmt wird, daß das Integral $\int dW = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} c^* \Psi^* c \Psi dV_1 dV_2 \dots dV_N$ (als „Summe“ der differentiell kleinen Einzelwahrscheinlichkeiten dW) gleich eins gesetzt wird:

$$\int dW = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} c^* \Psi^* c \Psi dV_1 dV_2 \dots dV_N = 1 \quad (2.9)$$

Daraus folgt der Ausdruck

$$c^* c = \frac{1}{\int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} \Psi^* \Psi dV_1 dV_2 \dots dV_N}, \quad (2.10)$$

der nur dann definiert ist, wenn das Integral im Nenner endlich ist; die Zustandsfunktion also, wie man sagt, quadratisch integrierbar ist. Die Funktion $c\Psi$ ist ebenfalls Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$\overline{E} c \Psi = \overline{H} c \Psi \quad (2.11)$$

$$c \overline{E} \Psi = c \overline{H} \Psi \quad (2.12)$$

Das Postulat 6 wird aus didaktisch-methodischen Gründen erst in Abschnitt 4.2 auf Seite 119 eingeführt werden.

^dDie skalare Multiplikation des Vektoroperators ∇ mit sich selbst ergibt den Skalaroperator Δ

$$\nabla^2 = \nabla \nabla = \left(\vec{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(\vec{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \right) = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \equiv \Delta \quad (2.8)$$

2.2 Die Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen im eindimensionalen Raum

Das Teilchen der Masse m bewege sich entlang der x -Koordinate mit konstanter potentieller Energie V_0 . Die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung für diesen einfachen Fall lautet dann:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V_0 \Psi(x, t) \quad (2.13)$$

Es gilt jetzt, eine Funktion $\Psi(x, t)$ zu finden, die sowohl dieser Gleichung genügt als auch alle Nebenbedingungen erfüllt.

1. Ansatz

Am simpelsten ist die Methode, sich der bereits bekannten Funktion (1.36) einer harmonischen Welle zu bedienen.

$$\Psi(x, t) = A \sin(k_x x - \omega t) \quad (2.14)$$

Durch Einsetzen überprüft man, ob die Funktion Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung ist.

$$i\hbar A \frac{\partial \sin(k_x x - \omega t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2 A}{2m} \frac{\partial^2 \sin(k_x x - \omega t)}{\partial x^2} + V_0 A \sin(k_x x - \omega t) \quad (2.15)$$

$$-i\hbar A \omega \cos(k_x x - \omega t) = \frac{\hbar^2 A k_x^2}{2m} \sin(k_x x - \omega t) + V_0 A \sin(k_x x - \omega t) \quad (2.16)$$

$$-i\hbar \omega \cos(k_x x - \omega t) = \left(\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + V_0 \right) \sin(k_x x - \omega t) \quad (2.17)$$

Diese Funktion ist offensichtlich nicht Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung, da die linke Seite nicht gleich der rechten ist.

2. Ansatz

Durch Einsetzen wird wieder geprüft, ob die Funktion (2.18) Lösung der Gleichung (2.13) ist.

$$\Psi(x, t) = A e^{i(k_x x - \omega t)} = A e^{ik_x x} e^{-i\omega t} \quad (2.18)$$

$$i\hbar A \frac{\partial e^{i(k_x x - \omega t)}}{\partial t} = -\frac{\hbar^2 A}{2m} \frac{\partial^2 e^{i(k_x x - \omega t)}}{\partial x^2} + V_0 A e^{i(k_x x - \omega t)} \quad (2.19)$$

$$i\hbar (-i\omega) A e^{i(k_x x - \omega t)} = -\frac{\hbar^2}{2m} (i^2 k_x^2) A e^{i(k_x x - \omega t)} + V_0 A e^{i(k_x x - \omega t)} \quad (2.20)$$

$$i\hbar (-i\omega) = -\frac{\hbar^2}{2m} (i^2 k_x^2) + V_0 \quad (2.21)$$

$$\hbar \omega = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + V_0 \quad (2.22)$$

$$\omega = \frac{\hbar k_x^2}{2m} + \frac{V_0}{\hbar} \quad (2.23)$$

Die Funktion ist also dann Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung, wenn die Bedingung der Gleichungen (2.22) bzw. (2.23) erfüllt ist.

Die Bedingung (2.22) ist physikalisch sinnvoll, da sie nach Einsetzen der DE BROGLIE-Gleichungen (1.56) und (1.57) zur klassischen Energiebedingung führt.

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + V_0 \quad (2.22)$$

$$E = \frac{1}{2} \frac{p_x^2}{m} + V_0 \quad (2.24)$$

$$E = \frac{1}{2} m v_x^2 + V_0 \quad (2.25)$$

Die Zustandsfunktion $\Psi(x, t) = Ae^{i(k_x x - \omega t)}$ ist, wie bereits erwähnt, eine komplexe Funktion und kann nach EULER in einen Realteil und einen Imaginärteil zerlegt werden.

$$\Psi(x, t) = A \cos(k_x x - \omega t) + iA \sin(k_x x - \omega t) \quad (2.26)$$

Der reelle Funktionsteil steht für eine sich in x -Richtung von links nach rechts bewegende harmonische Welle mit der x -Komponente k_x des Wellenvektors \vec{k} und der Kreisfrequenz ω . Für den imaginären Funktionsteil gilt dies analog im imaginären Raum.

3. Ansatz

Als nächstes soll die konjugiert komplexe Funktion von $\Psi(x, t)$ in Gleichung (2.27) getestet werden.

$$\Psi^*(x, t) = A^* e^{-i(k_x x - \omega t)} \quad (2.27)$$

$$i\hbar A^* \frac{\partial e^{-i(k_x x - \omega t)}}{\partial t} = -\frac{\hbar^2 A^*}{2m} \frac{\partial^2 e^{-i(k_x x - \omega t)}}{\partial x^2} + V_0 A^* e^{-i(k_x x - \omega t)} \quad (2.28)$$

$$i\hbar(i\omega) A^* e^{-i(k_x x - \omega t)} = -\frac{\hbar^2}{2m} (i^2 k_x^2) A^* e^{-i(k_x x - \omega t)} + V_0 A^* e^{-i(k_x x - \omega t)} \quad (2.29)$$

$$i\hbar(i\omega) = -\frac{\hbar^2}{2m} (i^2 k_x^2) + V_0 \quad (2.30)$$

$$-\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + V_0 \quad (2.31)$$

Die Funktion ist zwar im mathematischen Sinne Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung, aber vom physikalischen Standpunkt aus unsinnig, da eine negative Gesamtenergie $-\hbar\omega$ resultierte, während die Gegenseite $\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + V_0$ immer positiv ist.

Wäre auch $\Psi^*(x, t)$ Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung, dann wären die allgemeinen Lösungen gegeben durch die Funktionen $\Psi_1(x, t)$ und $\Psi_2(x, t)$ mit der Einschränkung $A = A^*$ für die Koeffizienten.

$$\Psi_{1,2}(x, t) = \Psi \pm \Psi^* \quad (2.32)$$

$$\Psi_{1,2}(x, t) = Ae^{i(k_x x - \omega t)} \pm A^* e^{-i(k_x x - \omega t)} \quad (2.33)$$

$$\Psi_1(x, t) = 2A \cos(k_x x - \omega t) \quad (2.34)$$

$$\Psi_2(x, t) = 2Ai \sin(k_x x - \omega t) \quad (2.35)$$

Wie aber im Ansatz 1 bereits exemplarisch gezeigt wurde, sind diese Funktionen nicht Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung.

4. Ansatz

Eine Variation der Funktion $\Psi(x, t)$ ist die Funktion $\Psi'(x, t) = Ae^{i(-k_x x - \omega t)}$. Wie sich sehr leicht durch Vergleich zeigen läßt, ist $\Psi'(x, t)$ ebenfalls Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung, mit dem gleichen Ergebnis wie im Ansatz 2. Die Zustandsfunktion $\Psi'(x, t)$ beschreibt ein sich auf der x -Achse nach links

2.2 Die Lösung einer eindimensionalen Schrödinger-Gleichung

bewegendes Teilchen. Die allgemeinen Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung lauten dann folgendermaßen:

$$\Psi'_{1,2}(x, t) = \Psi \pm \Psi' \quad (2.36)$$

$$\Psi'_{1,2}(x, t) = Ae^{i(k_x x - \omega t)} \pm Ae^{i(-k_x x - \omega t)} \quad (2.37)$$

$$\Psi'_{1,2}(x, t) = Ae^{-i\omega t} (e^{ik_x x} \pm e^{-ik_x x}) \quad (2.38)$$

$$\Psi'_{1,2}(x, t) = Ae^{-i\omega t} (\cos(k_x x) + i \sin(k_x x) \pm \cos(k_x x) \mp i \sin(k_x x)) \quad (2.39)$$

$$\Psi'_1(x, t) = 2Ae^{-i\omega t} \cos(k_x x) \quad (2.40)$$

$$\Psi'_2(x, t) = 2Ae^{-i\omega t} i \sin(k_x x) \quad (2.41)$$

Beide Zustandsfunktionen entsprechen im Realteil stehenden Wellen und sind ebenfalls physikalisch sinnvolle Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung, wie sich durch Einsetzen in die SCHRÖDINGER-Gleichung leicht zeigen läßt.

5. Ansatz

Der Vollständigkeit halber soll die Variation der Funktion $\Psi(x, t)$ komplettiert werden und die Funktion $\Psi''(x, t) = Ae^{i(k_x x + \omega t)}$ geprüft werden.

Durch Vergleich mit dem Lösungsweg von Ansatz 3 wird deutlich, daß mit der Funktion $\Psi''(x, t)$ die gleiche „Lösung“ produziert wird wie mit der Funktion $\Psi^*(x, t)$. Die Funktion $\Psi''(x, t)$ ist also kein physikalisch sinnvoller Ansatz als Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung.

Schlußfolgerungen und Zusammenfassung

Die komplexe Natur der Zustandsfunktionen ist nicht schädlich, da die Funktionen für sich keine physikalische Signifikanz besitzen. Von physikalischer Bedeutung sind nur die Aussagen, die sich aus den Postulaten mit Hilfe der Zustandsfunktionen ergeben. Diese Ergebnisse sind dann reell oder die imaginären Anteile „stören“ nicht, wie aus Tabelle 2.2 ersichtlich wird, in der neben der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Teilchens dW/dx noch die verschiedenen Eigenwertgleichungen für den Impuls, die Energie und den HAMILTON-Operator aufgestellt wurden.

Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen der Tabelle 2.2:

1. Man erkennt jetzt bei den Wahrscheinlichkeitsdichten dW/dV , daß diese für die Zustandsfunktionen $\Psi(x, t)$ und $\Psi'(x, t)$ unabhängig von Ort und Zeit, d. h. im Definitionsbereich von $-\infty \leq x \leq \infty$, konstant sind. Bei den Zustandsfunktionen $\Psi'_1(x, t)$ und $\Psi'_2(x, t)$ hingegen sind für bestimmte konstante x -Werte die Wahrscheinlichkeitsdichten gleich null, was dem Knotenpunkt einer stehenden Welle entspricht.
2. Die Zustandsfunktionen $\Psi'_1(x, t)$ und $\Psi'_2(x, t)$ sind keine Eigenfunktionen zu $\overline{p_x}$, wohl aber zum $\overline{p_x^2}$ -Operator mit dem Eigenwert $p_x^2 = \hbar^2 k_x^2$.

$$\overline{p_x} \Psi'_1(x, t) = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (2Ae^{-i\omega t} \cos(k_x x)) \right) \right) \quad (2.42)$$

$$\overline{p_x^2} \Psi'_1(x, t) = i^2 \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} (2Ae^{-i\omega t} \cos(k_x x)) \quad (2.43)$$

$$\overline{p_x^2} \Psi'_1(x, t) = -\hbar^2 (-k_x^2) \Psi'_1(x, t) \quad (2.44)$$

$$\overline{p_x^2} \Psi'_1(x, t) = \hbar^2 k_x^2 \Psi'_1(x, t) \quad (2.45)$$

$$\overline{p_x^2} \Psi'_1(x, t) = p_x^2 \Psi'_1(x, t) \quad (2.46)$$

Tabelle 2.2 Die Wahrscheinlichkeitsdichten und Eigenwertgleichungen für die gefundenen Zustandsfunktionen. Die erste Spalte enthält die zugrundeliegenden Funktionen, die alle Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung sind. Die zweite Spalte enthält die Wahrscheinlichkeitsdichte für das Teilchen. In den letzten drei Spalten sind die Eigenwertgleichungen für die angegebenen Observablen aufgeführt; der erste Teil der Gleichung steht im Tabellenkopf, der zweite in der Tabelle.

Funktion f	$\frac{dW}{dx} = f^* f = \dots$	$\overline{p_x} f = \dots$	$\overline{E} f = \dots$	$\overline{H} f = \dots$
$\Psi(x, t) = Ae^{i(k_x x - \omega t)}$	$A^* A$	$\hbar k_x \Psi$	$\hbar \omega \Psi$	$\left(\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + V_0\right) \Psi$
$\Psi'(x, t) = Ae^{i(-k_x x - \omega t)}$	$A^* A$	$-\hbar k_x \Psi'$	$\hbar \omega \Psi'$	$\left(\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + V_0\right) \Psi'$
$\Psi'_1(x, t) = 2Ae^{-i\omega t} \cos(k_x x)$	$4A^* A \cos^2(k_x x)$	e	$\hbar \omega \Psi'_1$	$\left(\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + V_0\right) \Psi'_1$
$\Psi'_2(x, t) = 2Ae^{-i\omega t} i \sin(k_x x)$	$4A^* A \sin^2(k_x x)$	e	$\hbar \omega \Psi'_2$	$\left(\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + V_0\right) \Psi'_2$

^eDiese Gleichungen stellen kein Eigenwertproblem dar!

$$\overline{p_x^2} \Psi'_2(x, t) = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (2Ae^{-i\omega t} \sin(k_x x)) \right) \right) \quad (2.47)$$

$$\overline{p_x^2} \Psi'_2(x, t) = i^2 \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} (2Ae^{-i\omega t} \sin(k_x x)) \quad (2.48)$$

$$\overline{p_x^2} \Psi'_2(x, t) = -\hbar^2 (-k_x^2) \Psi'_2(x, t) \quad (2.49)$$

$$\overline{p_x^2} \Psi'_2(x, t) = \hbar^2 k_x^2 \Psi'_2(x, t) \quad (2.50)$$

$$\overline{p_x^2} \Psi'_2(x, t) = p_x^2 \Psi'_2(x, t) \quad (2.51)$$

Damit ist zu erwarten, daß ein Teilchen, das sich durch eine dieser Zustandsfunktionen beschreiben läßt, nur einen der beiden (diskreten) Impulswerte $\sqrt{p_x^2} = p_x = \pm \hbar k_x$ annehmen kann.^f

3. Da das Postulat 3 für den Eigenwert des Impulses in den beiden Fällen $\Psi'_1(x, t)$ und $\Psi'_2(x, t)$ nicht greift, wird das Postulat 4 verwendet, um den Erwartungswert für den Impuls zu bestimmen.

Der Erwartungswert wird hier nur einmal exemplarisch für die Zustandsfunktion $\Psi'_1(x, t)$ berechnet, da das Ergebnis für $\Psi'_2(x, t)$ das gleiche ist.

$$\langle p_x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_1'^*(x, t) \overline{p_x} \Psi_1'(x, t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_1'^*(x, t) \Psi_1'(x, t) dx} \quad (2.52)$$

$$\langle p_x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} 2A^* e^{i\omega t} \cos(k_x x) \left\{ -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right\} 2Ae^{-i\omega t} \cos(k_x x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} 2A^* e^{i\omega t} \cos(k_x x) 2Ae^{-i\omega t} \cos(k_x x) dx} \quad (2.53)$$

$$\langle p_x \rangle = \frac{4A^* Ai\hbar k_x \int_{-\infty}^{\infty} \cos(k_x x) \sin(k_x x) dx}{4A^* A \int_{-\infty}^{\infty} \cos^2(k_x x) dx} \quad (2.54)$$

^fDies zeigt schön, daß sich unscharfe Messungen und diskret genaue Meßwerte nicht ausschließen.

2.2 Die Lösung einer eindimensionalen Schrödinger-Gleichung

Dieses Integral läßt sich leicht graphisch lösen. Das Integral $\int \cos(k_x x) \sin(k_x x) dx$ im Zähler ist über eine ganzzahlige Phase gleich null, ansonsten endlich und klein, nämlich maximal $\frac{1}{2k_x}$, wie sich graphisch ebenfalls leicht zeigen läßt. Das Integral $\int \cos^2(k_x x) dx$ im Nenner ist unendlich groß.

Damit folgt für den Gesamtausdruck:

$$\langle p_x \rangle = i\hbar k_x \frac{a}{\infty} \quad 0 \leq |a| \leq \frac{1}{2k_x} \quad (2.55)$$

$$\langle p_x \rangle = 0 \quad (2.56)$$

Abschließend bleibt zu bemerken, daß zwar alle vier Zustandsfunktionen Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung sind, sie aber im Sinne der Quantenmechanik noch keine „guten“ Zustandsfunktionen darstellen, da keine von ihnen quadratisch integrierbar ist.

2.3 Die Heisenbergsche Unschärferelation

Einem Teilchen der Masse m , das sich mit dem Impuls $p_x = mv_x$ im potentialfreien Gebiet ($V_0 = 0$) entlang der positiven x -Achse bewegt, wird gemäß Abschnitt 2.2 die Führungswelle oder Zustandsfunktion (2.18) mit (scharfem) Eigenwert für p_x zugeordnet.

$$\Psi(x, t) = Ae^{i(k_x x - \omega t)} \quad (2.18)$$

Die Wahrscheinlichkeit dW , das Teilchen, das durch die (nicht normierbare) Funktion $\Psi(x, t)$ beschrieben wird, im Streckenelement dx an der Stelle x zu finden, ist gemäß Abschnitt 2.2 für jeden Punkt entlang der gesamten x -Achse von $-\infty$ bis ∞ zu jedem Zeitpunkt t gleich A^*A , d. h. bei exakt definiertem Impuls p_x ist der Ort des Teilchens völlig unbestimmt.

Dieser Gedanke war für den bis zur Entdeckung der Quantenmechanik streng deterministisch denkenden Naturwissenschaftler sehr unbehaglich. Im Laufe dieses Abschnitts wird aber deutlich, daß man an dem Tatbestand der teilweisen Unbestimmtheit im Rahmen der Quantenmechanik nicht vorbeikommt.

Einem Teilchen, das sich entlang der x -Achse nach rechts bewegt und das zur Zeit t_1 in einem Bereich um x_1 herum und zur Zeit t_2 in einem Bereich um x_2 herum „einigermaßen“ lokalisiert werden kann, muß ein nach rechts wanderndes „Wellenpaket“ $\Psi(x, t)$ zugeordnet werden. Die Abbildung 2.1 soll die Bewegung dieses Wellenpaketes veranschaulichen.

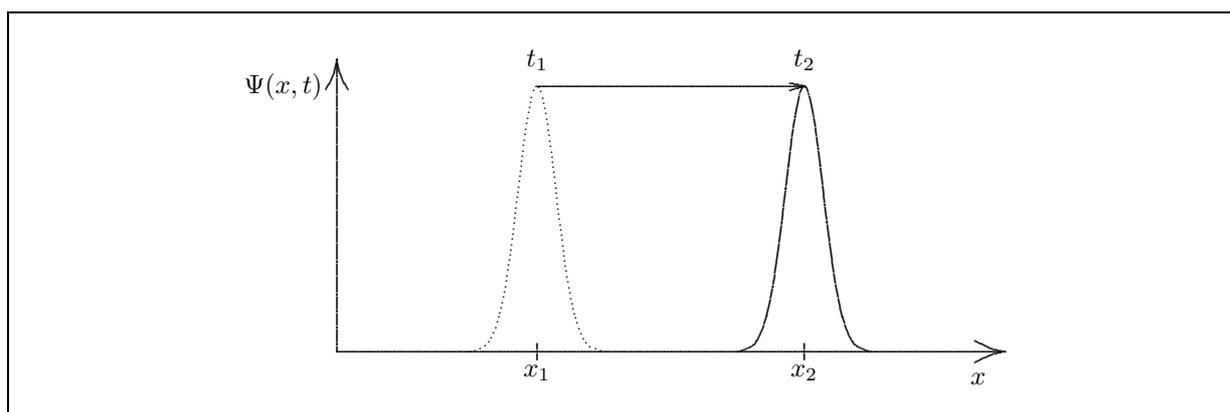


Abbildung 2.1: Bewegung eines Teilchens nach rechts, das — aufgrund der unbestimmten Position — in Form eines Wellenpaketes dargestellt ist.

Diese weder harmonische noch periodische, aber normierbare Zustandsfunktion $\Psi(x, t)$ kann durch ein eindimensionales FOURIER-Integral dargestellt werden (entsprechend der Gleichung (1.52) auf Seite 15).

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} C(k_x) e^{i(k_x x - \omega(k_x) t)} dk_x \quad (2.58)$$

Dieses FOURIER-Integral hat folgende Eigenschaften:

1. Es ist Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung (2.59) (für $V_0 = const = 0$) mit der Bedingung $\omega(k_x) = \hbar k_x^2 / (2m)$ gemäß Gleichung (2.23), was im folgenden bewiesen wird:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.59)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} C(k_x) e^{i(k_x x - \omega(k_x) t)} dk_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} C(k_x) e^{i(k_x x - \omega(k_x) t)} dk_x \quad (2.60)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} i\hbar C(k_x) \frac{\partial e^{i(k_x x - \omega(k_x)t)}}{\partial t} dk_x = \int_{-\infty}^{\infty} -\frac{\hbar^2}{2m} C(k_x) \frac{\partial^2 e^{i(k_x x - \omega(k_x)t)}}{\partial x^2} dk_x \quad (2.61)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} i\hbar C(k_x) (-i\omega(k_x)) e^{i(k_x x - \omega(k_x)t)} dk_x = \int_{-\infty}^{\infty} -\frac{\hbar^2}{2m} C(k_x) (i^2 k_x^2) e^{i(k_x x - \omega(k_x)t)} dk_x \quad (2.62)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \hbar\omega(k_x) C(k_x) e^{i(k_x x - \omega(k_x)t)} dk_x = \int_{-\infty}^{\infty} \hbar \frac{\hbar k_x^2}{2m} C(k_x) e^{i(k_x x - \omega(k_x)t)} dk_x \quad (2.63)$$

Die letzte Gleichung ist aber nur dann gültig, wenn die Bedingung $\omega(k_x) = \hbar k_x^2 / (2m)$ erfüllt ist, da nur dann die Integranden gleich sind, q. e. d.

- Es besteht aus „unendlich vielen“ harmonischen Funktionen, deren k_x -Werte den gesamten k_x -Bereich kontinuierlich überstreichen. Damit kann dem Wellenpaket $\Psi(x, t)$ nicht mehr ein einziger k_x -Wert und damit Impuls p_x zugeordnet werden, sondern nur ein ganzes, kontinuierliches FOURIER-Spektrum an k_x - und damit p_x -Werten. Für dieses FOURIER-Spektrum $C(k_x)$, das also aussagt, wie stark eine Funktion mit einem bestimmten k_x -Wert am FOURIER-Integral (2.58) beteiligt ist, gilt entsprechend der Gleichung (1.54) auf Seite 15 für $t = 0$ der folgende Ausdruck.

$$C(k_x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, 0) e^{-ik_x x} dx \quad (2.64)$$

In der Abbildung 2.2 ist dieses FOURIER-Spektrum zu sehen, wenn das FOURIER-Integral eine GAUSS-Funktion gemäß Abbildung 2.1 darstellt.

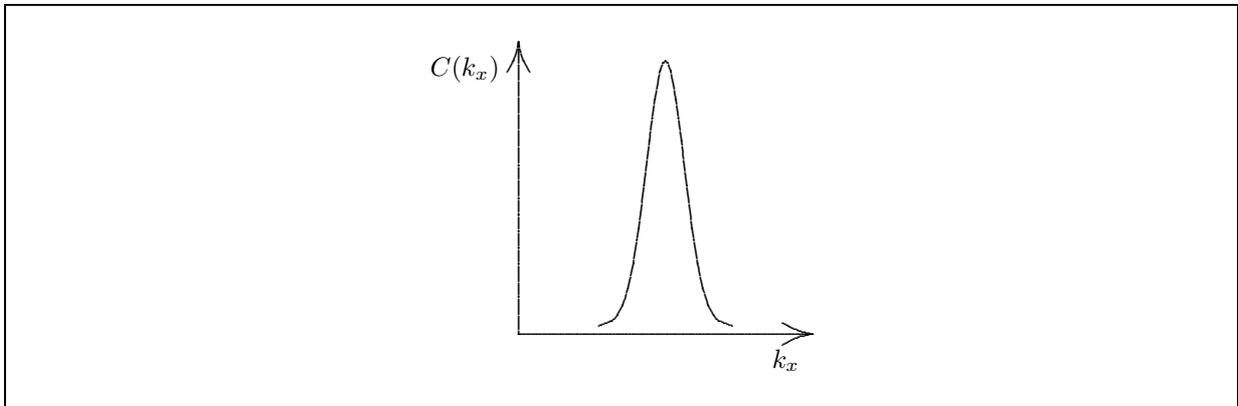


Abbildung 2.2: FOURIER-Spektrum eines Wellenpaketes.

- Gemäß der DE BROGLIE-Beziehung $p_x = \hbar k_x$ zeigt damit auch der Impuls p_x eine zu k_x analoge Verteilungsfunktion.

Bei näherer Betrachtung ergibt sich, daß bei einer exakteren Lokalisierung des Aufenthaltsortes des Teilchens (Funktion $\Psi(x, t)$ wird schmaler) der gemessene Impuls immer unbestimmter wird (Funktion $C(k_x)$ wird breiter) und umgekehrt. Die Abbildung 2.3 soll diese Abhängigkeit schematisch verdeutlichen.

Die genaue Analyse ergibt die HEISENBERGSche Unschärferelation, die aussagt, daß Ort und Impuls eines Teilchens zur gleichen Zeit nicht beliebig genau gemessen werden können, sondern daß diese Aussagen *grundsätzlich* mit einer sich gegenseitig bedingenden Unschärfe behaftet sind. Die HEISENBERGSche Unschärferelation wird in Form einer Ungleichung dargestellt, was andeuten soll, daß die „Unschärfe“

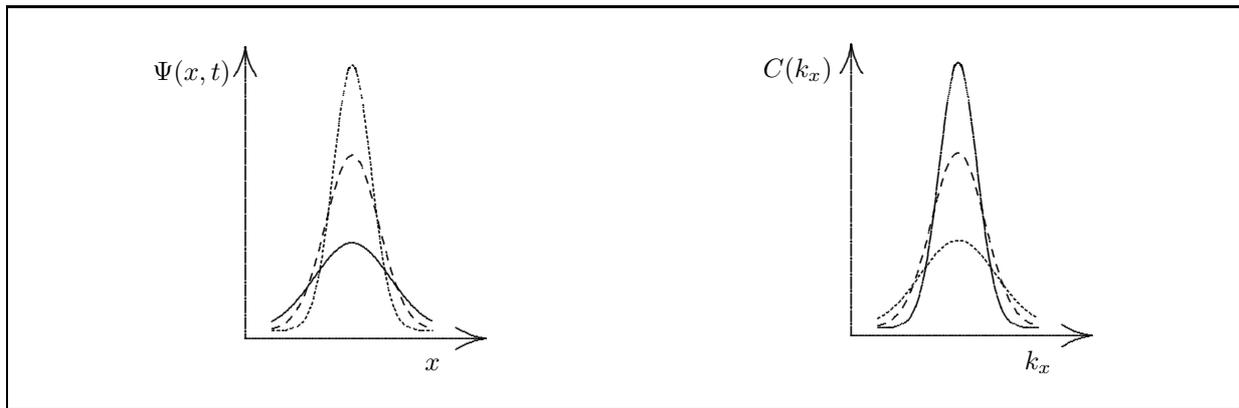


Abbildung 2.3: Korrelation zwischen dem FOURIER-Integral als Zustandsfunktion $\Psi(x, t)$ und dem dazugehörigen FOURIER-Spektrum $C(k_x)$.

auch größer sein kann, wenn das das Teilchen beschreibende Wellenpaket nicht einer Gauß-Funktion entspricht.

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.65)$$

Es wird aus der Formel ersichtlich: Je kleiner die Unschärfe der Ortsmessung Δx ist, desto größer ist die Unschärfe des Impulses Δp_x und umgekehrt.

Die Unschärferelation gilt ebenso für die anderen zwei Raumkomponenten y und z , wobei diese drei sich nicht gegenseitig beeinflussen, d. h. es kann an einem Teilchen gleichzeitig und mit beliebiger Genauigkeit z. B. die x -Komponente des Ortes und die y -Komponente des Impulses bestimmt werden (wenn es gelänge ein solches Experiment zu konstruieren).

$$\Delta y \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.66)$$

$$\Delta z \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.67)$$

Zur Verdeutlichung der Konsequenzen der HEISENBERGSchen Unschärferelation sei an die Abbildung 1.2 erinnert, in der ein zweidimensionaler Phasenraum in deterministischer Betrachtungsweise dargestellt war. Unter Berücksichtigung der Unschärferelation tritt anstelle des Punktes im Phasenraum ein Rechteck mit (mindestens) dem Flächeninhalt $\hbar/2$ Js. Die Seitenlängen des Rechtecks sind aber nicht fest, sondern können unter Beachtung der Gleichung (2.65) beliebige Längen annehmen. Wird der Ort des Teilchens sehr genau festgelegt, so ist die Kantenlänge des Ortes Δx sehr klein, demzufolge muß aber die Kantenlänge des Impulses Δp_x sehr lang sein.

Die HEISENBERGSche Unschärferelation „gilt“ nicht nur für mikroskopisch kleine Teilchen, sondern allgemein für jedes Teilchen. Bei makroskopischen Masseteilchen kommt die Unschärfebeziehung aber nicht zur Auswirkung, weil sie weit unter der experimentell möglichen Meßgenauigkeit von Ort und Impuls für derartige Teilchen liegt, wie es in der Abbildung 2.4 anschaulich dargestellt ist. Die Fläche, die dem Teilchen im Phasenraum zugeordnet werden könnte, ist viel kleiner als die Fläche, die sich aus der apparativen Ungenauigkeit bei der Messung ergibt.

Die HEISENBERGSche Unschärferelation wird in Lehrbüchern entweder axiomatisch eingeführt oder mittels eines Gedankenexperimentes (meist „Zusammenstoß“ eines Lichtquants mit einer sehr kleinen Masse unter dem Mikroskop) abgeleitet.

Die hier dargelegte, halbquantitative Herleitung beruht lediglich auf dem — experimentell vielfach gesicherten — Modell der Führungswellen für Teilchen geringer Masse.

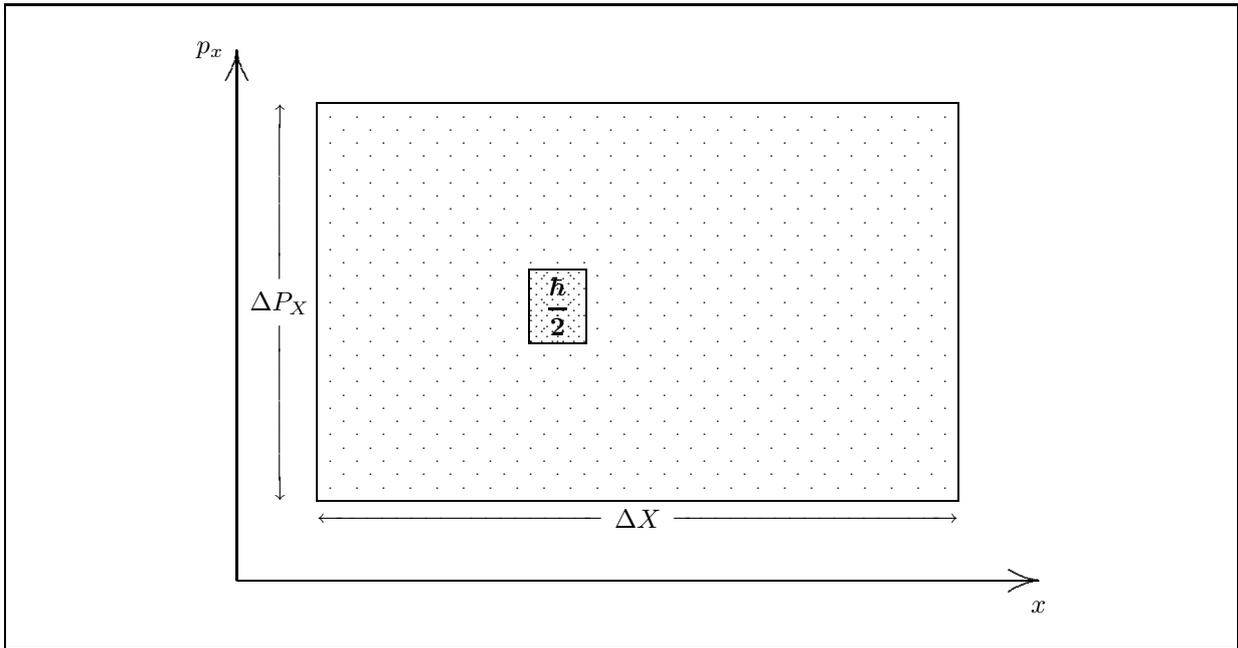


Abbildung 2.4: Vergleich der Größenordnung zwischen der experimentellen Messung (großes Rechteck) und der HEISENBERGSchen Unschärfe $\hbar/2$ bei gleichzeitiger Orts- und Impulsmessung am makroskopischen Teilchen (kleines Rechteck).

Die Zeit-Energie-Unschärferelation

Es existiert noch eine vierte Unschärfebeziehung, bei der die Unschärfe der Energie ΔE eines Zustandes im Zusammenhang steht mit der Unschärfe Δt der Lebensdauer τ des Zustandes.

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.68)$$

Je kürzer die mittlere Lebensdauer τ eines Ensembles identischer nichtstationärer Zustände ist, desto kleiner ist die Unschärfe der Messung der Lebensdauer der Zustände, und desto größer muß die Unschärfe der Energiemessung der Zustände sein; und umgekehrt. Anhand der beiden exemplarischen Lebensdauer-Diagramme in Abbildung 2.5 kann dieser Zusammenhang anschaulich nachvollzogen werden.

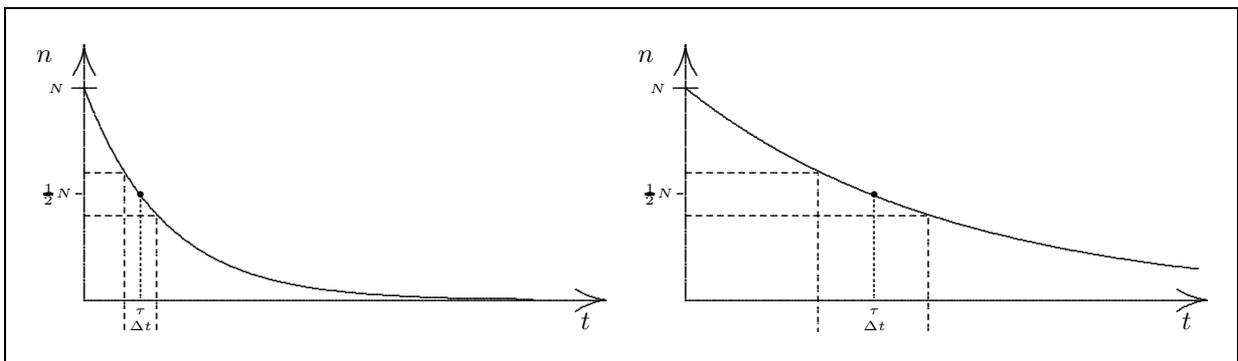


Abbildung 2.5: Die Unschärfe Δt der Lebensdauer τ von n identischen nichtstationären Zuständen. Die Lebensdauer τ ist definiert als die Halbwertszeit der nichtstationären Zustände. Bei kleiner Lebensdauer ist auch die Unschärfe der Messung der Lebensdauer klein (schematisch links im Bild); bei größer Lebensdauer dagegen ist die Unschärfe der Messung der Lebensdauer groß (schematisch rechts im Bild).

Bei stationären Zuständen ist deren Lebensdauer unendlich groß und die Energie Eigenwert zum HAMIL-

TON-Operator und damit scharf meßbar.

Allgemeines zur Unschärfe

Die Quantenmechanik liefert allgemein ein sehr einfaches „Rezept“, um festzustellen, ob eine Messung am Ensemble identischer Systeme jeweils mit der Zustandsfunktion Ψ für die beiden Observablen o_1 und o_2 gleichzeitig scharfe Meßwerte ergibt oder ob die Messung einer Unschärferelation unterliegt.

Sind die beiden Observablen o_1 und o_2 gleichzeitig scharf meßbar, dann muß Ψ Eigenfunktion zu den beiden Observablen sein.

Es gilt also:

$$\overline{O_1}\Psi = o_1\Psi \quad (2.69)$$

$$\overline{O_2}\Psi = o_2\Psi \quad (2.70)$$

Damit gilt aber

$$\overline{O_1}\overline{O_2}\Psi = \overline{O_2}\overline{O_1}\Psi = o_1o_2\Psi \quad (2.71)$$

oder

$$\overline{O_1}\overline{O_2}\Psi - \overline{O_2}\overline{O_1}\Psi = 0 \quad (2.72)$$

d. h., die beiden Operatoren kommutieren.

Satz 2.1 (Gleichzeitige scharfe Meßbarkeit zweier Observablen) *Ist der Kommutator (siehe Abschnitt 1.7) zweier verschiedener Observablenoperatoren gleich null, so sind beide Observablen am Ensemble identischer Systeme gleichzeitig scharf meßbar.*

Ist nur eine Observable, etwa $\overline{O_1}$, scharf meßbar, nicht aber die andere, etwa $\overline{O_2}$, also:

$$\overline{O_1}\Psi = o_1\Psi \quad (2.73)$$

$$\overline{O_2}\Psi = \varphi \quad (2.74)$$

Dann gilt:

$$\overline{O_1}\overline{O_2}\Psi \neq \overline{O_2}\overline{O_1}\Psi \quad (2.75)$$

oder

$$\overline{O_1}\overline{O_2}\Psi - \overline{O_2}\overline{O_1}\Psi \neq 0 \quad (2.76)$$

d. h., die beiden Operatoren kommutieren nicht.

2.4 Die Separation der Schrödinger-Gleichung: Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, wie man vorgeht, um eine Zustandsfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$ in Teilfunktionen des Ortes und der Zeit zu separieren. Durch diese Separation ist man in der Lage, auf einfache Weise zeitunabhängige Systeme zu berechnen.

Für ein Teilchen der Masse m mit der potentiellen Energie $V(\vec{r}, t)$ lautet die (zeitabhängige) SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.77)$$

Durch die Substitution der Zustandsfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$ durch den Ausdruck $\Psi(\vec{r}, t) = g(t)u(\vec{r})$ ergibt sich die folgende Umformung.

$$i\hbar u(\vec{r}) \frac{dg(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} g(t) \nabla^2 u(\vec{r}) + V(\vec{r}, t) g(t) u(\vec{r}) \quad (2.78)$$

$$i\hbar \frac{1}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{u(\vec{r})} \nabla^2 u(\vec{r}) + V(\vec{r}, t) \quad (2.79)$$

Für den stationären Fall, d. h., daß die potentielle Energie nur von \vec{r} — nicht aber explizit von der Zeit t — abhängt, also $V(\vec{r}, t) = V(\vec{r})$, ist die linke Seite der Gleichung nur noch von der Zeit t und die rechte Seite nur vom Ort \vec{r} abhängig. Für jeden beliebigen Wert t und für jeden (davon unabhängigen) Wert \vec{r} ist die linke Seite immer gleich der rechten Seite; damit müssen beide Seiten zur Erfüllung der Identität gleich einer Konstanten C sein.

$$\underbrace{i\hbar \frac{1}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt}}_{const=C} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{u(\vec{r})} \nabla^2 u(\vec{r}) + V(\vec{r})}_{const=C} \quad (2.80)$$

Damit läßt sich — aber nur im Falle des stationären Potentials — die (zeitabhängige) SCHRÖDINGER-Gleichung, die von Ort und Zeit abhängt, in eine nur zeitabhängige Differentialgleichung und in eine nur ortsabhängige Differentialgleichung separieren.

Lösung der zeitabhängigen Seite

$$i\hbar \frac{1}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} = C \quad (2.81)$$

$$\frac{dg(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} C g(t) \quad (2.82)$$

$$\frac{dg(t)}{dt} = \frac{iC}{\hbar} g(t) \quad (2.83)$$

$$\frac{dg(t)}{dt} = -i \frac{C}{\hbar} g(t) \quad (2.84)$$

Diese Eigenwertgleichung kann nur mit einer Exponentialfunktion gelöst werden. Es muß also für $g(t)$ die folgende Gleichung gelten:

$$g(t) = e^{-i \frac{C}{\hbar} t} \quad (2.85)$$

Da der Exponent im Endeffekt dimensionslos sein muß, kann durch eine einfache Dimensionsanalyse die physikalische Natur der Konstanten C bestimmt werden. Die Konstante muß die Einheit Joule haben und ist damit eindeutig als Energie identifiziert. Es ergibt sich also als Lösung der Funktion $g(t)$ der nachstehende Ausdruck.

$$g(t) = e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \quad (2.86)$$

Um welche Energie E es sich hierbei handelt, wird im folgenden noch deutlich werden.

Lösung der ortsabhängigen Seite

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{u(\vec{r})} \nabla^2 u(\vec{r}) + V(\vec{r}) = C \equiv E \quad (2.87)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 u(\vec{r}) + V(\vec{r})u(\vec{r}) = Eu(\vec{r}) \quad (2.88)$$

Bei dieser Differentialgleichung, der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung, handelt es sich um ein typisches Eigenwertproblem mit dem Eigenwert E und der Eigenfunktion $u(\vec{r})$ zum HAMILTON-Operator \bar{H} .

$$\bar{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (2.89)$$

In Lehrbüchern wird diese zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung (2.90) meist als *die* SCHRÖDINGER-Gleichung bezeichnet, da in der Chemie meistens stationäre Probleme interessieren und dann die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung über die gezeigte Separation zur zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung reduziert werden kann.

$$\bar{H}u(\vec{r}) = Eu(\vec{r}) \quad (2.90)$$

Die Eigenfunktion $u(\vec{r})$ der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung muß noch mit der den Eigenwert E der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung enthaltenden Funktion $g(t)$ multipliziert werden, um die vollständige und exakte Lösung zu erhalten.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \underbrace{u(\vec{r})}_{\text{Eigenfunktion...}} \cdot \underbrace{e^{-i\frac{E}{\hbar}t}}_{\substack{E \text{ ist Eigenwert...} \\ \dots \text{von } \bar{H}u(\vec{r})=Eu(\vec{r})}} \quad (2.91)$$

Mit anderen Worten, für die exakte Lösung der Zustandsfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$ der SCHRÖDINGER-Gleichung reicht im Falle des stationären Problems die Lösung der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung vollkommen aus. Die Eigenfunktion $u(\vec{r})$ der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung ist aber nicht Lösung *der* SCHRÖDINGER-Gleichung; Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung ist nur ein Produkt aus der Eigenfunktion $u(\vec{r})$ und dem zeitlich oszillierenden Teil $e^{-iEt/\hbar} = e^{-i\omega t} = \cos(\omega t) - i \sin(\omega t)$.

Der reelle Teil der Funktion $\Psi(\vec{r}, t) = u(\vec{r})e^{-iEt/\hbar} = u(\vec{r}) \cos(\omega t) - iu(\vec{r}) \sin(\omega t)$ beschreibt also eine stehende Welle mit der Amplitude $u(\vec{r})$ und der Kreisfrequenz $\omega = E/\hbar$.

Wenn in vielen Lehrbüchern als Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung bei stationärem Potential lediglich die Amplitudenfunktion $u(\vec{r})$ dieser stehenden Welle benutzt wird, dann deshalb, weil für die meisten physikalisch sinnvollen Aussagen bereits die Amplitudenfunktion ohne den oszillierenden Teil ausreicht, denn bei den Manipulationen, die für diese Aussagen notwendig sind, verschwindet der oszillierende Teil oder hat keinen Einfluß. Deshalb wird sehr oft schlampig lediglich die Funktion $u(\vec{r})$ bereits als die Zustandsfunktion des Systems bezeichnet.

Diese Amplitudenfunktion $u(\vec{r})$ alleine, ohne den oszillierenden Teil $e^{-i\omega t}$, läßt aber den Wellencharakter der Zustandsfunktion als Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung nicht erkennen und verstehen.

Kapitel 3

Anwendungen der Axiomatik der Quantenmechanik

Im folgenden werden die quantenmechanischen Axiome auf allereinfachste Systeme praktisch angewandt, um hauptsächlich zwei Ziele zu erreichen:

1. Die Hemmungen vor der Verwendung der Axiome der Quantenmechanik abzubauen.
2. Die wesentlichen Charakteristika quantenmechanisch behandelter Systeme und deren Unterschiede zu (und Gemeinsamkeiten mit) den klassisch behandelten Systemen zu erkennen und „glaubwürdig“ (im Sinne von vertraut) zu machen.

3.1 Ein Masseteilchen im rechteckigen Potentialtopf

3.1.1 Ein Masseteilchen im endlich tiefen, rechteckigen eindimensionalen Potentialtopf

Die Abbildung 3.1 zeigt das Anschauungsbeispiel dieses Abschnittes: Ein Teilchen der Masse m im endlich tiefen, rechteckigen eindimensionalen Potentialtopf.

Das Potential $V(x)$ für den rechteckigen Potentialtopf ist folgendermaßen definiert:

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & : \quad -\infty \leq x \leq 0 & \text{(Bereich I)} \\ 0 & : \quad 0 < x < a & \text{(Bereich II)} \\ V_0 & : \quad a \leq x \leq \infty & \text{(Bereich III)} \end{cases} \quad (3.1)$$

Die klassische Behandlung des Masseteilchens im obigen Potential ergibt folgende vier Möglichkeiten für das Teilchen, da es prinzipiell jede beliebige Energie annehmen kann.

1. Das Teilchen ist in Ruhe mit $E_{kin} = 0$ und $V(x) = 0$, d. h. der Impuls p_x ist scharf meßbar null und der Ort liegt irgendwo im Bereich II.
2. Das Teilchen ist in Ruhe mit $E_{kin} = 0$ und $V(x) = V_0$, d. h. der Impuls p_x ist scharf meßbar null und der Ort liegt irgendwo im Bereich I oder III.
3. Das Teilchen hat die Energie $E = (E_{kin} + V(x)) = (E_{kin} + 0) < V_0$, d. h. das Teilchen bewegt sich mit der Geschwindigkeit $v = \sqrt{2E_{kin}/m}$ im Bereich II zwischen den beiden Potentialwänden hin und her.

Die Bereiche I und III sind für das Teilchen absolut unzugänglich, da die Gesamtenergie kleiner als V_0 ist.

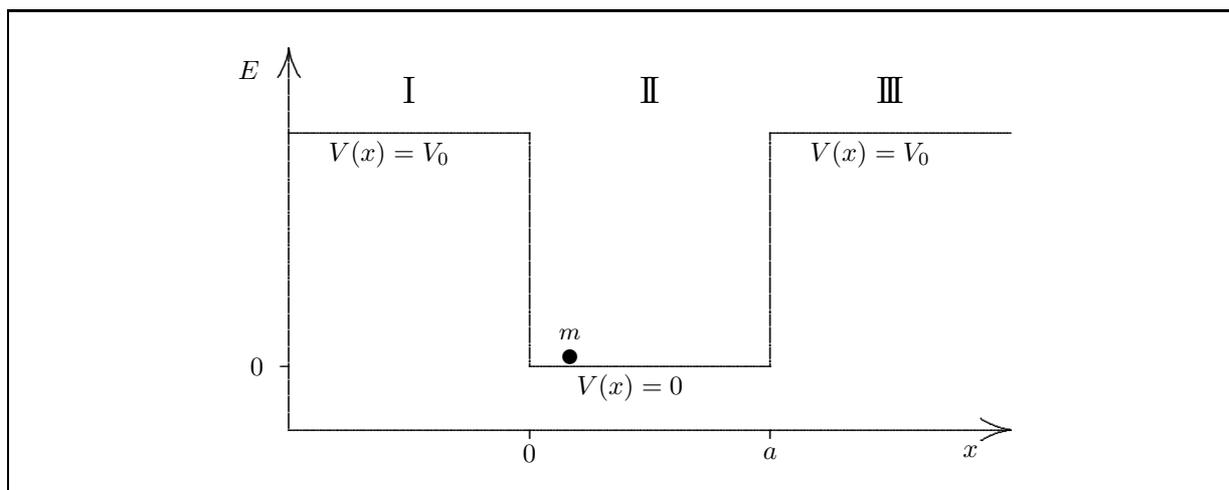


Abbildung 3.1: Ein Teilchen mit der Masse m im endlich tiefen, rechteckigen eindimensionalen Potentialtopf der Länge a und der „Tiefe“ V_0 .

4. Das Teilchen hat die Energie $E = (E_{kin} + V(x)) > V_0$ und kann sich damit frei in allen drei Bereichen bewegen, wobei für die kinetische Energie gilt:

$$E_{kin} = \begin{cases} E - V_0 & : \quad -\infty \leq x \leq 0 & \text{(Bereich I)} \\ E & : \quad 0 < x < a & \text{(Bereich II)} \\ E - V_0 & : \quad a \leq x \leq \infty & \text{(Bereich III)} \end{cases} \quad (3.2)$$

Bei quantenmechanischer Behandlung des Systems ist die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung notwendig. Da das obige Potential $V(x)$ zeitunabhängig ist, lautet die gesuchte Zustandsfunktion wie folgt:

$$\Psi(x, t) = u(x)e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad (3.3)$$

Dabei folgen $u(x)$ und E aus der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung für das eindimensionale Einkörperproblem.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2u(x)}{dx^2} + V(x)u(x) = Eu(x) \quad (3.4)$$

$$\frac{d^2u(x)}{dx^2} = \frac{2m(V(x) - E)}{\hbar^2}u(x) \quad (3.5)$$

$$\frac{d^2u(x)}{dx^2} = -\frac{2m(E - V(x))}{\hbar^2}u(x) \quad (3.6)$$

Diese Gleichung wird jetzt für den Fall $E < V_0$ gelöst.

Bereich I und III: Für $E < (V(x) = V_0)$, d. h. $(V(x) - E)$ ist positiv, d. h. aus Gleichung (3.5) folgen diese beiden unabhängigen Lösungen:

$$u_A(x) = Ae^{\sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}x} \quad (3.7)$$

$$u_B(x) = Be^{-\sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}x} \quad (3.8)$$

Bereich II: Für $E > (V(x) = 0)$, d. h. $E - V(x) = E - 0 = E$ ist positiv, d. h. aus Gleichung (3.6) folgen

diese beiden unabhängigen Lösungen^a:

$$u_C(x) = C \sin \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x \quad (3.11)$$

$$u_D(x) = D \cos \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x \quad (3.12)$$

Im Bereich II liefert die SCHRÖDINGER-Gleichung zwei harmonische Funktionen, in den Bereichen I und III ansteigende bzw. abfallende Exponentialfunktionen.

Im Bereich I ist die Funktion $u_B(x)$ und im Bereich III die Funktion $u_A(x)$ nicht quadratisch integrierbar, so daß diese Funktionen *in diesen Bereichen* gemäß den Postulaten als Zustandsfunktionen ausscheiden.

Unter Berücksichtigung der Forderung nach Stetigkeit (an den Bereichsgrenzen) ergibt sich damit folgendes qualitatives Aussehen (Abbildung 3.2) denkbarer Zustandsfunktionen, also stetiger, quadratisch integrierbarer Funktionen mit harmonischem Charakter im Bereich II und exponentiellem Verhalten in den Bereichen I und III.

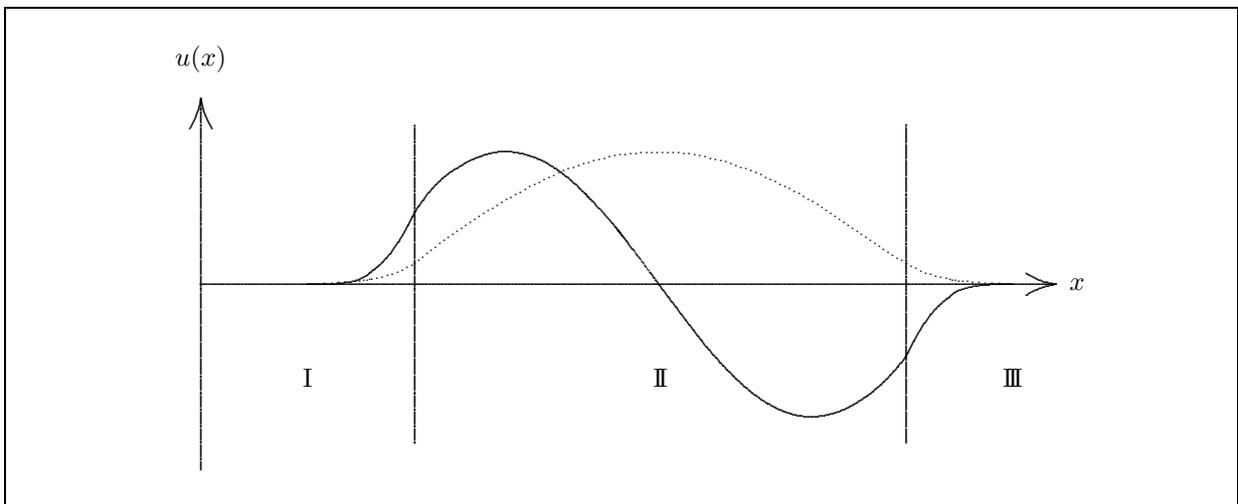


Abbildung 3.2: Qualitative Funktionsverläufe für Zustandsfunktionen zur Beschreibung eines Teilchens im endlich tiefen eindimensionalen Potentialtopf.

Dieses Ergebnis suggeriert, daß das Teilchen — trotz der Gesamtenergie $E < V_0$ — in den Bereichen I und III eine endliche, wenn auch exponentiell abfallende Zustandsfunktion und damit Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat; dies widerspricht jeglichem klassischem Verständnis!

3.1.2 Ein Masseteilchen im unendlich tiefen, rechteckigen eindimensionalen Potentialtopf

Um diesem anscheinend (oder scheinbar?!) widersprüchlichen Ergebnis fürs erste aus dem Weg zu gehen, nehmen wir an, daß die potentielle Energie an den Stellen $x = 0$ und $x = a$ sprunghaft ins Unendliche

^aEs sind auch die folgenden Lösungen möglich, die aber durch die imaginäre Einheit für unsere Zwecke momentan unbequemer sind.

$$u_C(x) = C e^{i \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} x} \quad (3.9)$$

$$u_D(x) = D e^{-i \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} x} \quad (3.10)$$

ansteige, d. h. in den Bereichen I und III wird $V(x) = +\infty$ gesetzt. Daraus ergibt sich dann, daß die Zustandsfunktion und damit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Bereichen I und III gleich null wird.

$$\text{Bereich I: } \lim_{V_0 \rightarrow \infty} u_A(x) = \lim_{V_0 \rightarrow \infty} A e^{\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}} x} = 0 \quad (3.13)$$

$$\text{Bereich III: } \lim_{V_0 \rightarrow \infty} u_B(x) = \lim_{V_0 \rightarrow \infty} B e^{-\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}} x} = 0 \quad (3.14)$$

Für die Lösung der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung gilt dann folgendes:

$$u(x) = \begin{cases} 0 & : -\infty \leq x \leq 0 & (\text{Bereich I}) \\ u_C(x) + u_D(x) & : 0 < x < a & (\text{Bereich II}) \\ 0 & : a \leq x \leq \infty & (\text{Bereich III}) \end{cases} \quad (3.15)$$

Damit die Funktion $u(x)$ im gesamten x -Bereich definiert und stetig ist, muß $u(0) = u(a) = 0$ gelten. Um aber diese Forderung erfüllen zu können, muß der Koeffizient D im Funktionsteil des Bereiches II gleich null sein, d. h. im Bereich II lautet die Definition der zeitunabhängigen Zustandsfunktion folgendermaßen:

$$u(x) = C \sin \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x \quad (3.16)$$

Diese einfache Sinusfunktion darf wegen der Bedingung $u(a) = 0$ an der Stelle $x = a$ immer nur den Wert null haben, ohne daß der Koeffizient C null wird (triviale Lösung!). Die Sinusfunktion wird aber nur dann null, wenn ihr Argument ein ganzzahliges Vielfaches von π ist, d. h. es muß die folgende Beziehung gelten.

$$\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a = n\pi \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.17)$$

Durch Auflösen nach der Energie erhält man den Energieeigenwert der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung. Besonders zu beachten ist hierbei, daß die Energiewerte „gequantelt“ sind, was bedeutet, daß es der Energie nur erlaubt ist, bestimmte (diskrete) Werte anzunehmen, alle anderen Werte sind ihr „verboten“. Die Quantelung der Energie soll durch den Index n angedeutet werden.

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.18)$$

Setzt man diesen Ausdruck für die Energie in die Funktion $u(x)$ ein, so ergibt sich eine Zustandsfunktion, die nur von der Länge des Potentialtopfes a abhängt.

$$u_n(x) = C \sin \frac{n\pi}{a} x \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.19)$$

Damit ergibt sich schließlich die folgende Definition der noch unnormierten Zustandsfunktion $\Psi(x, t)$.

$$\text{Bereich I: } \Psi(x, t) = 0$$

$$\begin{aligned} \text{Bereich II: } \Psi_n(x, t) &= C \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) e^{-i\frac{E_n}{\hbar} t} \\ &= C \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2} t\right) \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$

$$\text{Bereich III: } \Psi(x, t) = 0$$

Für $n = 0$ erhält man die Energie $E_0 = \pi^2 \hbar^2 0^2 / 2ma^2 = 0$ und die Zustandsfunktion $\Psi_0(x, t) = C \sin(0\pi x/a) \exp(-i\pi^2 \hbar 0^2 t / 2ma^2) = 0$. Diese Lösungen sind zwar mathematisch erlaubt, physikalisch aber sinnlos, da ein Teilchen, dessen Zustandsfunktion $\Psi_n(x, t)$ und damit auch dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\Psi_n^*(x, t)\Psi_n(x, t)$ über den gesamten Definitionsbereich null ist, nicht existent ist. Deshalb muß die Zahl n immer einen ganzzahligen positiven Wert größer null haben.

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.20)$$

3.1 Ein Masseteilchen im rechteckigen Potentialtopf

Die Zahl n wird, da sie die Quantelung bewirkt, auch als Quantenzahl bzw. Hauptquantenzahl bezeichnet.

Alles, was jetzt noch fehlt, ist die Konstante C , die für die Normierung der Zustandsfunktion sorgen wird. Um sie zu bestimmen, bedient man sich ganz einfach der Normierungsbedingung.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^*(x, t) \Psi_n(x, t) dx = 1 \quad (3.21)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) e^{+i\frac{E_n}{\hbar}t} u_n(x) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} dx = 1 \quad (3.22)$$

$$e^{+i\frac{E_n}{\hbar}t} e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) u_n(x) dx = 1 \quad (3.23)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) u_n(x) dx = 1 \quad (3.24)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_n^2(x) dx = 1 \quad (3.25)$$

Mit Gleichung (3.19), wobei C die gesuchte Normierungskonstante ist, folgt:

$$\int_{-\infty}^0 0^2 dx + C^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x dx + \int_a^{\infty} 0^2 dx = 1 \quad (3.26)$$

In Integraltabellen findet man $\int \sin^2 ax dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a} \sin 2ax$, danach wird Gleichung (3.26) zu Gleichung (3.27):

$$0 + C^2 \left[\frac{x}{2} - \frac{\sin 2\frac{n\pi}{a}x}{4\frac{n\pi}{a}} \right]_0^a + 0 = 1 \quad (3.27)$$

$$C^2 \left(\left(\frac{a}{2} - \frac{\sin 2\frac{n\pi}{a}a}{4\frac{n\pi}{a}} \right) - (0) \right) = 1 \quad (3.28)$$

$$C^2 \left(\frac{a}{2} - \frac{\sin 2n\pi}{4\frac{n\pi}{a}} \right) = 1 \quad (3.29)$$

$$C^2 \left(\frac{a}{2} - \frac{0}{4\frac{n\pi}{a}} \right) = 1 \quad (3.30)$$

$$C^2 \frac{a}{2} = 1 \quad (3.31)$$

$$C^2 = \frac{2}{a} \quad (3.32)$$

$$C = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (3.33)$$

Es ergibt sich also letztendlich folgende Gleichung für die Zustandsfunktion im Bereich II.

$$\Psi_n(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left(\frac{n\pi}{a} x \right) e^{-\frac{i\hbar\pi^2 n^2}{2ma^2} t} \quad (3.34)$$

Die Realteile der Funktionen $\Psi_n(x, t)$ im Bereich II stellen eindimensionale stehende Wellen dar, völlig analog zu den stehenden Wellen einer eindimensionalen Saite.

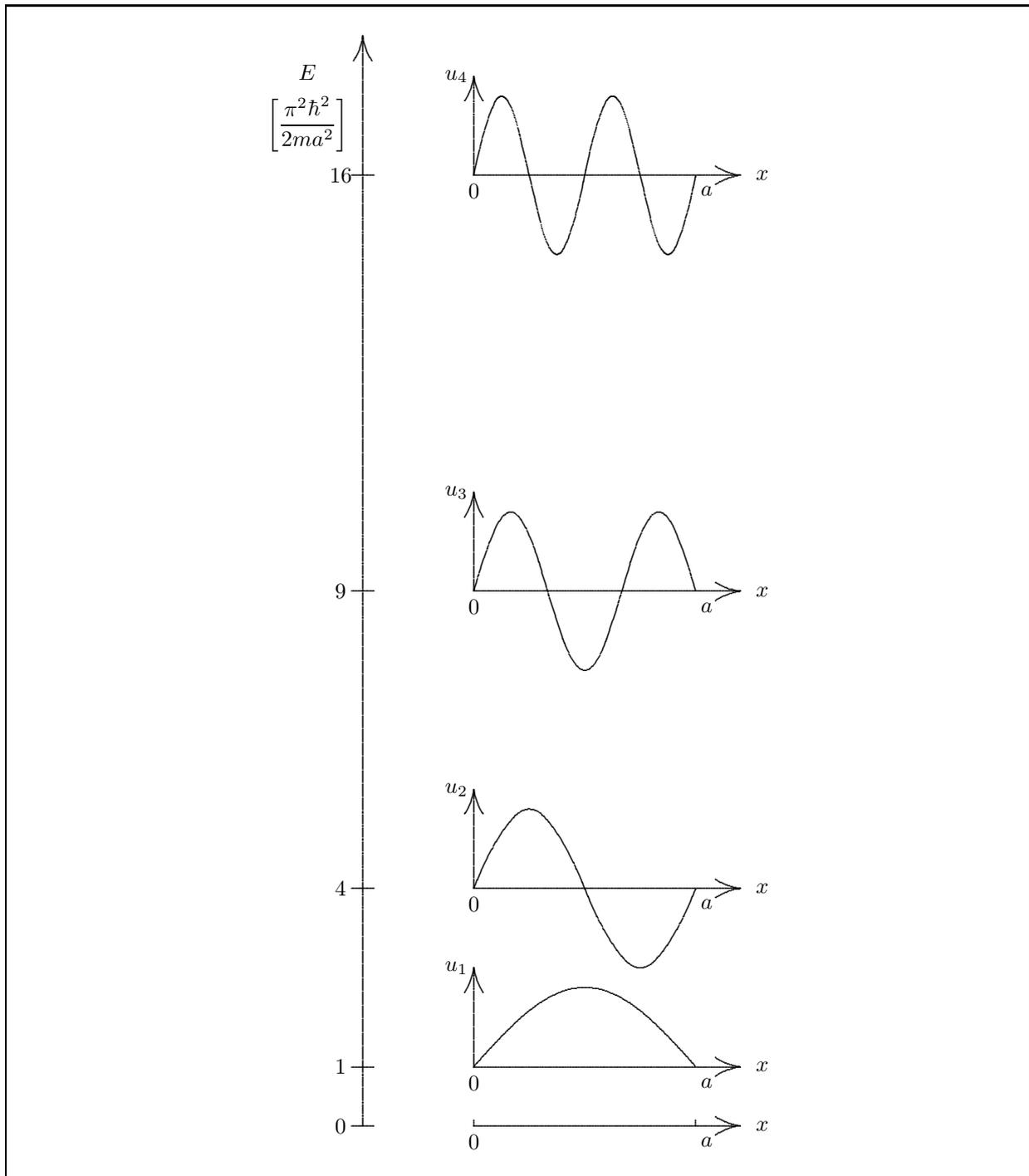


Abbildung 3.3: Darstellung der ersten Amplitudenfunktionen in Kombination mit den korrelierenden Energieniveaus.

Die Amplitudenfunktionen $u_n(x)$ dieser stehenden Wellen werden in der Abbildung 3.3 zusammen mit den Energien E_n graphisch dargestellt.

Diese Darstellung zeigt die einzelnen Amplitudenfunktionen $u_n(x)$ jeweils in individuellen $u_n(x)$ - x -Koordinatensystemen, deren x -Achsen jeweils auf Höhe der korrespondierenden Energien E_n der Funktion $\Psi_n(x, t)$ liegen. Üblicherweise werden in Lehrbüchern diese individuellen Achsenkreuze nicht gezeichnet,

3.1 Ein Masseteilchen im rechteckigen Potentialtopf

sondern lediglich die Amplitudenfunktionen auf die jeweiligen Energieniveaus eingezeichnet.

In Übereinstimmung mit der klassischen Vorstellung sind die beiden Bereiche I und III mit unendlich hohem Potential für das Teilchen absolut tabu.

Im Gegensatz zu den klassischen Vorstellungen gilt aber zweierlei:

1. Das Teilchen kann im gebundenen Zustand nicht beliebige Energiebeträge aufnehmen; es sind gemäß Gleichung (3.18) mit $n = 1, 2, 3, \dots$ nur bestimmte, scharfe Energiewerte erlaubt.
2. Es existiert eine Nullpunktsenergie bei $n = 1$, die nicht unterschritten werden kann, d. h., das Teilchen hat diese Energie auch beim absoluten Nullpunkt der Temperatur ($T = 0$ K) und kann (in Übereinstimmung mit HEISENBERG) damit natürlich niemals in Ruhe sein.

Der Abstand zwischen den erlaubten Energieniveaus E_n ist um so kleiner,

- je größer die Masse m und
- je größer der dem Teilchen zugestandene Raum, d. h. je größer die Topflänge a ist.

Das bedeutet, daß bei makroskopischen Körpern und/oder bei makroskopisch großen Potentialtöpfen (z. B. ein Gasbehälter mit einem Teilchen darin) die Energieniveaus so dicht aneinanderrücken, daß das quantenmechanische Ergebnis in das (scheinbare) Energiekontinuum der klassischen Mechanik übergeht.

Die Zustandsfunktion (3.34) für den Bereich II ist:

- Eigenfunktion zu den Operatoren \bar{E} , \bar{H} und \bar{p}_x^2 , aber
- nicht Eigenfunktion zu den Operatoren \bar{p}_x und \bar{x} .

Für den Erwartungswert $\langle x \rangle$ gilt folgende Rechnung:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^*(x, t) \bar{x} \Psi_n(x, t) dx \quad (3.35)$$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^0 \Psi_n^*(x, t) \bar{x} \Psi_n(x, t) dx + \int_0^a \Psi_n^*(x, t) \bar{x} \Psi_n(x, t) dx + \int_a^{+\infty} \Psi_n^*(x, t) \bar{x} \Psi_n(x, t) dx \quad (3.36)$$

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^0 0x0 dx \\ &+ \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) e^{+i\frac{E_n}{\hbar}t} x \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} dx \\ &+ \int_a^{+\infty} 0x0 dx \end{aligned} \quad (3.37)$$

$$\langle x \rangle = 0 + \frac{2}{a} e^{+i\frac{E_n}{\hbar}t} e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \int_0^a x \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx + 0 \quad (3.38)$$

Mit der trigonometrischen Umformung $\sin^2 x = \frac{1}{2}(1 - \cos 2x)$ folgt aus Gleichung (3.38)

$$\langle x \rangle = \frac{2}{a} \frac{1}{2} \int_0^a x \left[1 - \cos 2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \right] dx \quad (3.39)$$

$$\langle x \rangle = \frac{1}{a} \int_0^a \left(x - x \cos \frac{2n\pi}{a}x \right) dx. \quad (3.40)$$

Kapitel 3 Anwendungen der Axiomatik der Quantenmechanik

In Integraltabellen findet man $\int x \cos bx \, dx = \frac{\cos bx}{b^2} + \frac{x \sin bx}{b}$. Damit lässt sich Gleichung (3.40) weiter vereinfachen:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{a} \left[\frac{1}{2} x^2 - \frac{\cos \frac{2n\pi}{a} x}{\frac{4n^2\pi^2}{a^2}} - \frac{x \sin \frac{2n\pi}{a} x}{\frac{2n\pi}{a}} \right]_0^a \quad (3.41)$$

$$\langle x \rangle = \frac{1}{a} \left[\frac{1}{2} a^2 - \frac{\cos \frac{2n\pi}{a} a}{\frac{4n^2\pi^2}{a^2}} - \frac{a \sin \frac{2n\pi}{a} a}{\frac{2n\pi}{a}} - \frac{1}{2} 0^2 + \frac{\cos \frac{2n\pi}{a} 0}{\frac{4n^2\pi^2}{a^2}} + \frac{0 \sin \frac{2n\pi}{a} 0}{\frac{2n\pi}{a}} \right] \quad (3.42)$$

$$\langle x \rangle = \frac{1}{a} \left[\frac{1}{2} a^2 - \frac{1}{\frac{4n^2\pi^2}{a^2}} - 0 - 0 + \frac{1}{\frac{4n^2\pi^2}{a^2}} + 0 \right] \quad (3.43)$$

$$\langle x \rangle = \frac{a}{2} \quad (3.44)$$

Für den Erwartungswert $\langle p_x \rangle$ gilt folgender Ausdruck:

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^*(x, t) \overline{p_x} \Psi_n(x, t) \, dx \quad (3.45)$$

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^0 \Psi_n^*(x, t) \overline{p_x} \Psi_n(x, t) \, dx + \int_0^a \Psi_n^*(x, t) \overline{p_x} \Psi_n(x, t) \, dx + \int_a^{+\infty} \Psi_n^*(x, t) \overline{p_x} \Psi_n(x, t) \, dx \quad (3.46)$$

$$\begin{aligned} \langle p_x \rangle &= \int_{-\infty}^0 0 \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} 0 \right) \, dx \\ &+ \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left(\frac{n\pi}{a} x \right) e^{+i\frac{E_n}{\hbar} t} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left(\frac{n\pi}{a} x \right) e^{-i\frac{E_n}{\hbar} t} \right) \, dx \\ &+ \int_a^{+\infty} 0 \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} 0 \right) \, dx \end{aligned} \quad (3.47)$$

$$\langle p_x \rangle = 0 - i\hbar \frac{2}{a} e^{+i\frac{E_n}{\hbar} t} e^{-i\frac{E_n}{\hbar} t} \int_0^a \sin \left(\frac{n\pi}{a} x \right) \left(\frac{\partial}{\partial x} \sin \left(\frac{n\pi}{a} x \right) \right) \, dx + 0 \quad (3.48)$$

$$\langle p_x \rangle = -i\hbar \frac{2}{a} \int_0^a \sin \left(\frac{n\pi}{a} x \right) \left(\frac{n\pi}{a} \cos \left(\frac{n\pi}{a} x \right) \right) \, dx \quad (3.49)$$

$$\langle p_x \rangle = -i\hbar \frac{2}{a} \frac{n\pi}{a} \int_0^a \sin \left(\frac{n\pi}{a} x \right) \cos \left(\frac{n\pi}{a} x \right) \, dx \quad (3.50)$$

In Integraltabellen findet man $\int \sin ax \cdot \cos ax \, dx = \frac{1}{2a} \sin^2 ax$, daraus folgt:

$$\langle p_x \rangle = -i\hbar \frac{2n\pi}{a^2} \left[\frac{1}{2\frac{2n\pi}{a}} \sin^2 \left(\frac{n\pi}{a} x \right) \right]_0^a \quad (3.51)$$

$$\langle p_x \rangle = -i\hbar \frac{1}{a} \left(\sin^2 \left(\frac{n\pi}{a} a \right) - \sin^2 \left(\frac{n\pi}{a} 0 \right) \right) \quad (3.52)$$

$$\langle p_x \rangle = -\frac{i\hbar}{a} (\sin^2(n\pi) - 0) \quad (3.53)$$

$$\langle p_x \rangle = -\frac{i\hbar}{a} 0 \quad (3.54)$$

$$\langle p_x \rangle = 0 \quad (3.55)$$

3.1 Ein Masseteilchen im rechteckigen Potentialtopf

Schon rein graphisch läßt sich zeigen, daß das Integral (3.50) über halb- bzw. ganzzahlige Vielfache von Sinus- bzw. Kosinusbögen gleich null sein muß.

Beide Erwartungswerte decken sich mit den Erwartungen, die sich aus „logischen“ (klassischen) Überlegungen ergeben. Das Teilchen wird im Mittel in der Mitte des Kastens zu finden sein und hat den mittleren Impuls null, da die Wahrscheinlichkeit für einen Impuls nach rechts gleich ist mit der Wahrscheinlichkeit für einen Impuls nach links.

3.1.2.1 Das Symmetrieverhalten der Zustandsfunktionen

Der eindimensionale Potentialtopf ist durch die drei Symmetrieelemente σ (Spiegelebene), C_2 (Rotation um 180°) und i (Inversionszentrum) gekennzeichnet, wie es in Abbildung 3.4 verdeutlicht wird.

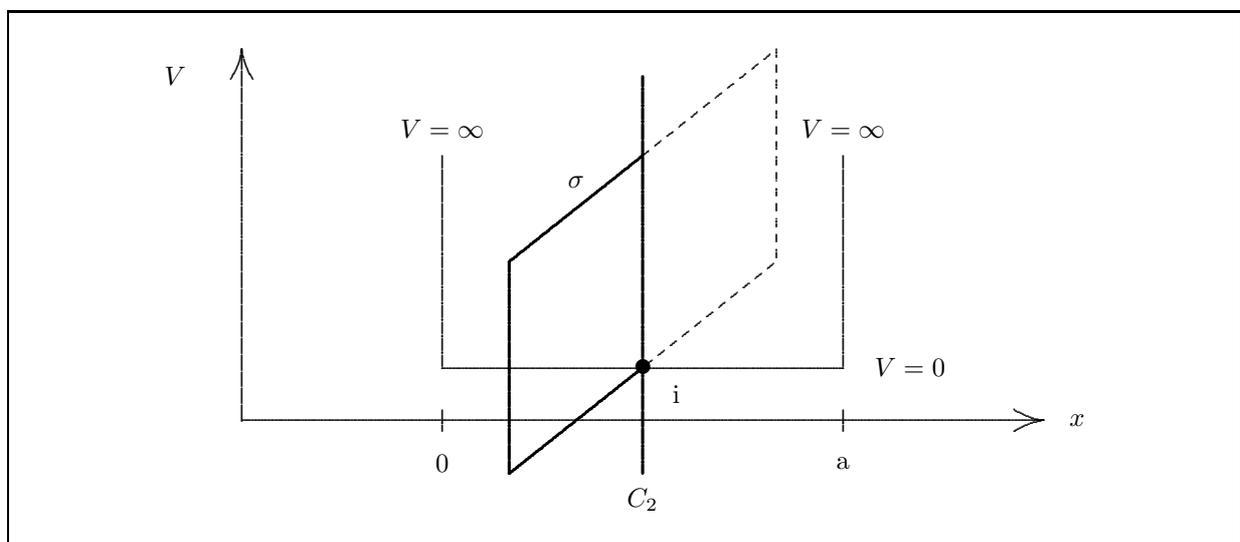


Abbildung 3.4: Die Symmetrieelemente des eindimensionalen Potentialtopfes.

Diese Symmetrieelemente sind auch die Symmetrieelemente der Wahrscheinlichkeitsdichte dW/dx aller möglichen Zustände, d. h. die Wahrscheinlichkeitsdichten ändern ihren Wert nicht, wenn sie der jeweiligen Symmetrieeoperation unterworfen werden.

Bei der Anwendung dieser Symmetrieeoperationen auf die den Wahrscheinlichkeitsdichten zugrunde liegenden Amplitudenfunktionen resultieren zwei Ergebnisse:

1. Die Funktion bleibt in jeder Hinsicht unverändert. Sie ist dann bezüglich dieser Symmetrieeoperation symmetrisch (s).
2. Die Funktion bleibt betragsmäßig unverändert, wechselt aber ihr Vorzeichen. Sie ist dann bezüglich dieser Symmetrieeoperation antisymmetrisch (a).

Die Tabelle 3.1 zeigt die Abhängigkeit des Symmetrieverhaltens der Amplitudenfunktion von der Quantenzahl n .

Charakteristisch ist die Alternanz des Symmetrieverhaltens bei steigender Quantenzahl. Auch ohne einen mathematisch strengen Beweis dafür, daß das Symmetrieverhalten weiterhin alternieren wird, kann man aufgrund einfacher Überlegungen zu dieser Überzeugung gelangen, wenn man bedenkt, daß die Amplitudenfunktion im Grunde nur eine Sinusfunktion abbildet und die Argumentation dann über die Anzahl der Schwingungsbäuche führt.

Tabelle 3.1 Die Abhängigkeit des Symmetrieverhaltens der Amplitudenfunktion $u(x)$ von der Quantenzahl n .

Quantenzahl n	Verhalten der Symmetrieeoperation		
	σ	i	C_2
1	s	s	s
2	a	a	a
3	s	s	s
4	a	a	a
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

3.1.3 Ein Masseteilchen im unendlich tiefen, rechteckigen zweidimensionalen Potentialtopf

Das eindimensionale Problem des unendlich tiefen Potentialtopfes aus Abschnitt 3.1.2 soll jetzt auf zwei Dimensionen ausgedehnt werden. Die Abbildung 3.5 zeigt dafür das entsprechende Profil des zweidimensionalen Topfes.

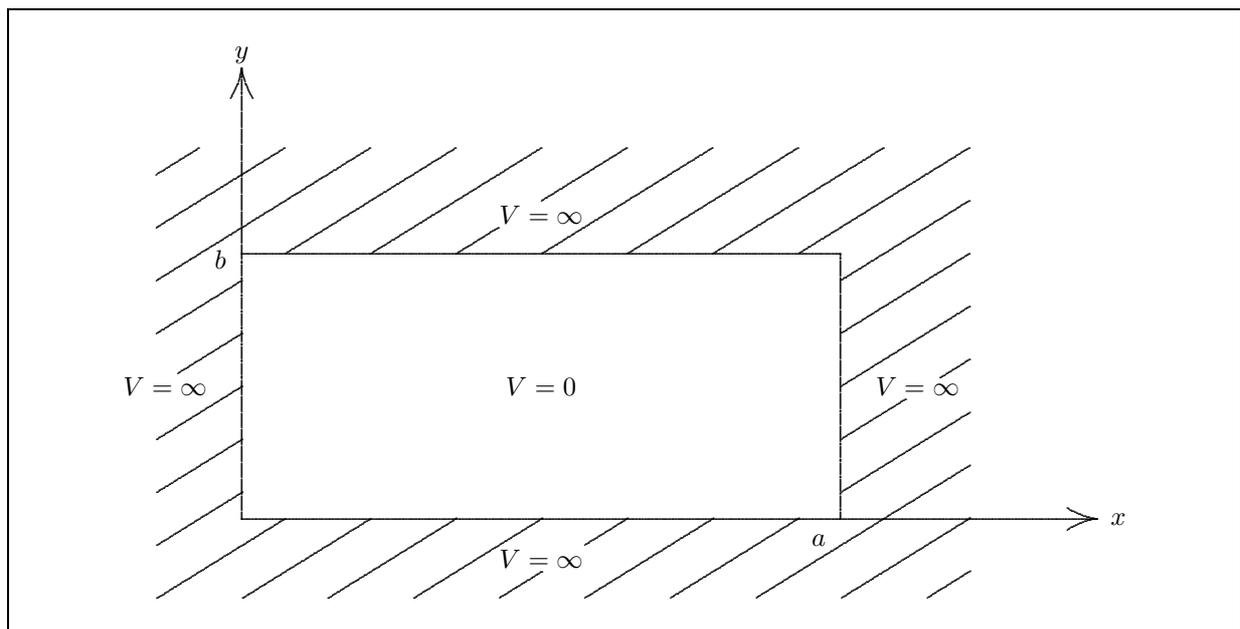


Abbildung 3.5: Potentialprofil des unendlich tiefen, rechteckigen zweidimensionalen Potentialtopfes mit den Seitenlängen a und b . Im Inneren des Topfes ist das Potential $V = 0$, außerhalb liegt das Potential bei $V = \infty$.

Analog zu der Zustandsfunktion aus Abschnitt 3.1.2 gilt jetzt außerhalb des Topfes $\Psi(x, y, t) = 0$. Was zu ermitteln bleibt, ist die Zustandsfunktion im Bereich des Topfinneren. Dafür wird wieder die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung angesetzt.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 u(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u(x, y)}{\partial y^2} \right) = Eu(x, y) \quad (3.56)$$

Durch einen Separationsansatz wird die Amplitudenfunktion $u(x, y)$ in zwei unabhängige Teilfunktionen

3.1 Ein Masseteilchen im rechteckigen Potentialtopf

$X(x)$ und $Y(y)$ getrennt, d. h. $u(x, y) = X(x)Y(y)$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(Y(y) \frac{d^2 X(x)}{dx^2} + X(x) \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} \right) = EX(x)Y(y) \quad (3.57)$$

$$\underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2}}_{E_x} \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2}}_{E_y} = E \quad (3.58)$$

Da die beiden Terme auf der linken Seite voneinander unabhängig sind, kann ihnen ohne weiteres je ein konstanter Energiewert zugeordnet werden, die mit E_x und E_y bezeichnet werden sollen. Aufgrund der Gleichung $E_x + E_y = E$ können jetzt zwei unabhängige Eigenwertgleichungen aufgestellt und auf bereits bekannte Weise gelöst werden.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = E_x X(x) \quad (3.59)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} = E_y Y(y) \quad (3.60)$$

Es gilt also für die Amplitudenfunktion folgende Gleichung, wobei für die beiden unabhängigen Quantenzahlen n_x und n_y (physikalisch sinnvoll) $n_x = 1, 2, 3, \dots$ und $n_y = 1, 2, 3, \dots$ gilt.

$$u_{n_x, n_y}(x, y) = X(x)Y(y) = \left(A \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \right) \left(B \sin\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right) \right) \quad (3.61)$$

Für die Gesamtenergie ergibt sich der nachstehende Ausdruck.

$$E_{n_x, n_y} = E_x + E_y = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n_x^2 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mb^2} n_y^2 \quad (3.62)$$

Und damit ergibt sich diese komplette Zustandsfunktion.

$$\Psi_{n_x, n_y}(x, y, t) = AB \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right) e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2}\right) t} \quad (3.63)$$

Der Realteil von Funktionen dieses Typs stellt eine zweidimensionale stehende Welle dar, analog den stehenden Wellen einer rechteckigen, zweidimensionalen, eingespannten, schwingenden Membran.

3.1.3.1 Der Spezialfall des quadratischen Potentials

Für den Spezialfall des quadratischen Potentialtopfes, also $a = b$, gelten folgende einfachere Ergebnisse.

$$u_{n_x, n_y}(x, y) = AB \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{a} y\right) \quad (3.64)$$

$$E_{n_x, n_y} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2) \quad (3.65)$$

$$\Psi_{n_x, n_y}(x, y, t) = AB \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{a} y\right) e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2) t} \quad (3.66)$$

Die Amplitudenfunktion $u(x, y)$ ist im folgenden für die drei energetisch tiefsten Zustände auf zweierlei Weise dargestellt.

In der Abbildung 3.6 sind die Amplitudenfunktionen in dreidimensionaler Weise dargestellt.

Die vereinfachte Abbildung 3.7 zeigt nur die Grundfläche mit Knotenlinien und Vorzeichen der Amplitudenfunktion.

Auf diese Weise werden in der Abbildung 3.8 die energetisch tiefsten Amplitudenfunktionen dargestellt.

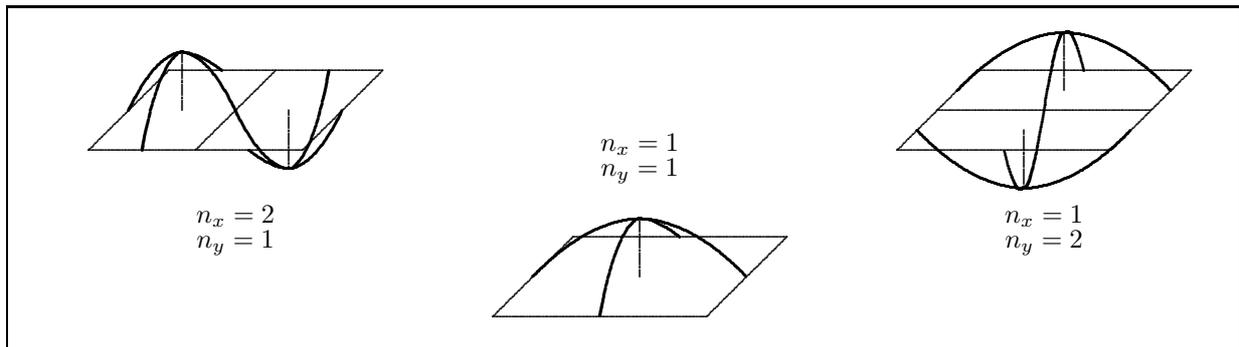


Abbildung 3.6: Zweidimensionale Amplitudenfunktion $u(x, y)$ in drei verschiedenen Zuständen: $n_x = 1$, $n_y = 1$, $n_x = 1$, $n_y = 2$ und $n_x = 2$, $n_y = 1$.

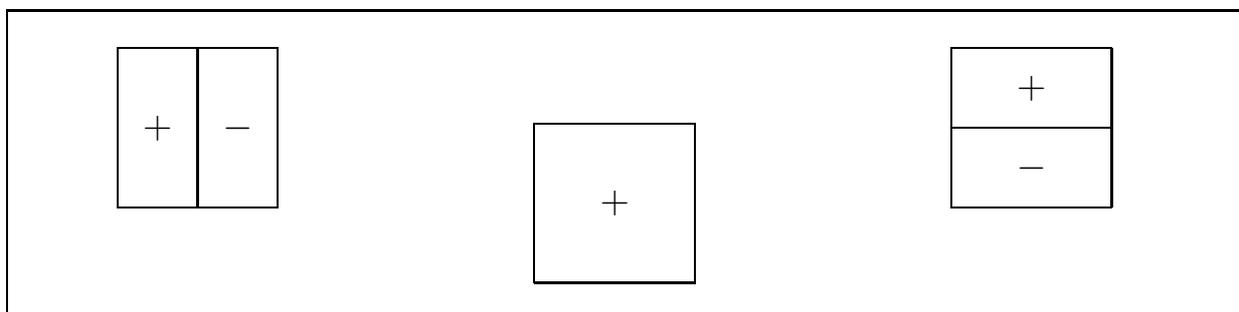


Abbildung 3.7: Vereinfachte Projektionen der Zustände der Amplitudenfunktion $u(x, y)$ mit Vorzeichen und Knotenlinien.

Einige Zustände mit unterschiedlichen Quantenzahlen n_x und n_y haben die gleiche Energie; derartige Zustände werden „entartet“ genannt.

Diese Entartung wird aufgehoben, wenn die hohe Symmetrie des quadratischen Potentials zu einem rechteckigen Potentialtopf (mit gleicher Fläche) verzerrt wird.

Die „hohe Symmetrie“ des quadratischen Potentials ist synonym mit der Feststellung, daß das quadratische Potential eine Vielzahl von Symmetrieelementen besitze, nämlich die in Abbildung 3.9 dargestellten. Interessanterweise sind nun alle diese Symmetrieelemente des quadratischen Potentials nur Symmetrieelemente für die Wahrscheinlichkeitsdichten der nicht entarteten Zustände, d. h. nur die Funktionen der nicht entarteten Zustände können bezüglich aller Symmetrieelemente des quadratischen Potentials als symmetrisch oder antisymmetrisch klassifiziert werden, wie die Tabelle 3.2 zeigt.

Für die Wahrscheinlichkeitsdichten der entarteten Zustände ist charakteristisch, daß nicht alle Symmetrieelemente des Potentials auch Symmetrieelemente der Wahrscheinlichkeitsdichten sind, daß also die Funktionen entarteter Zustände nicht bezüglich aller Symmetrieelemente des Potentials als symmetrisch bzw. antisymmetrisch klassifiziert werden können.

Dies gilt auch umgekehrt und allgemein:

Satz 3.1 (Klassifizierbarkeit und Entartung) *Ist eine Zustandsfunktion nicht bezüglich aller Symmetrieelemente des zugrunde liegenden Potentials eindeutig als symmetrisch oder antisymmetrisch klassifizierbar, dann ist der durch die Funktion beschriebene Zustand zwingend zwei- oder mehrfach entartet.*

Bei der Verzerrung des quadratischen Potentials zum rechteckigen „verschwinden“ alle diejenigen Symmetrieelemente, bezüglich derer die Funktionen entarteter Zustände im obigen Schema nicht klassifizierbar sind. Damit sind im rechteckigen Potential alle Funktionen symmetrieklassifiziert, es gibt folglich keine entarteten Zustände.

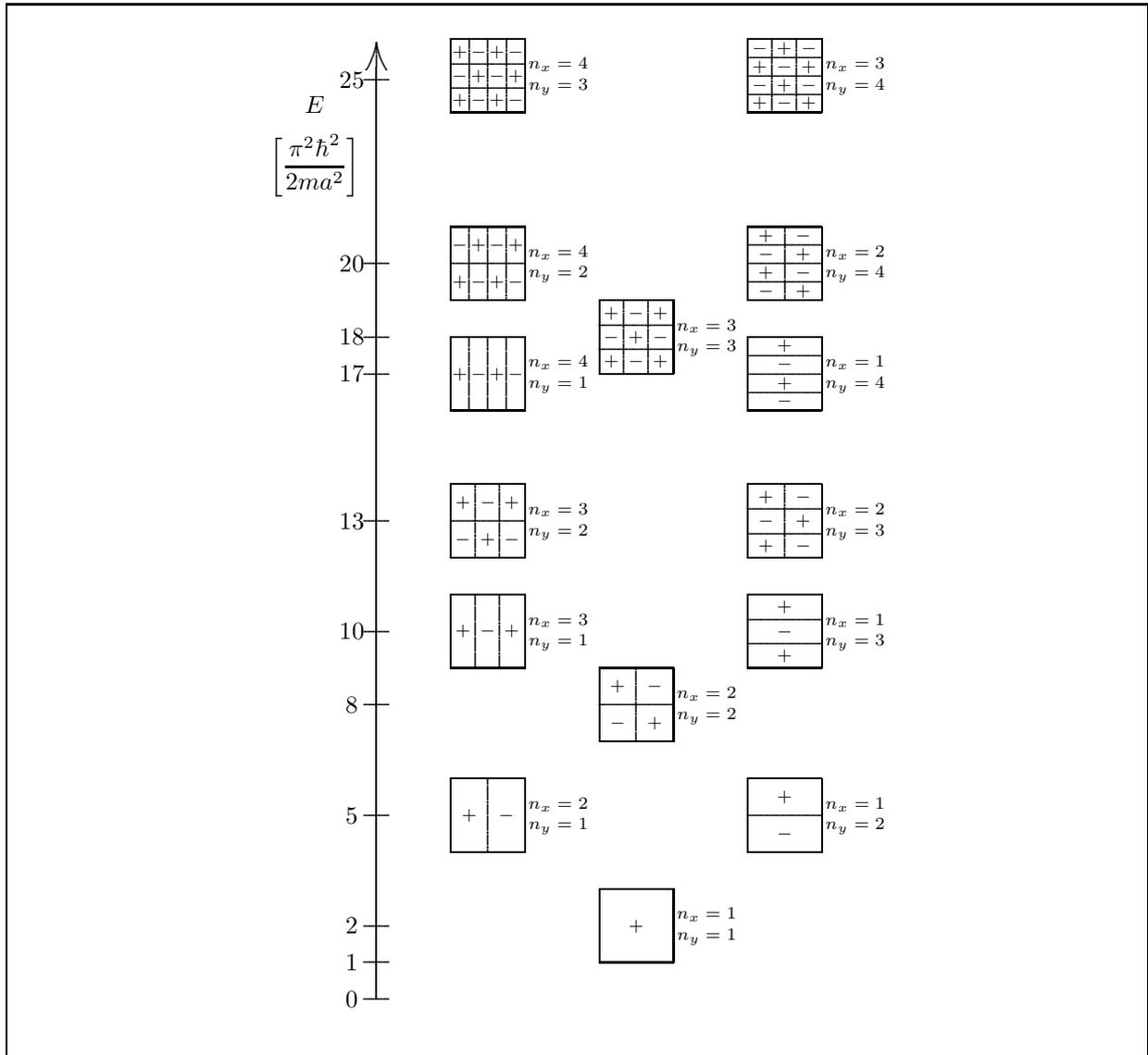


Abbildung 3.8: Die Amplitudenfunktionen $u_{n_x, n_y}(x, y)$ der dreizehn tiefsten Energiezustände in vereinfachter Darstellung.

3.1.3.2 Korrelationsdiagramm für den Übergang vom quadratischen Potential zum Rechteckpotential mit gleicher Fläche

Das quadratische Potential mit der Fläche $A = a^2$ wird schrittweise zu den beiden folgenden Rechteckpotentialen mit gleicher Fläche verzerrt, wie es in Abbildung 3.10 veranschaulicht wird. Die Verzerrung ist natürlich auch in umgekehrter Richtung möglich.

Dadurch ergeben sich die folgenden Energiebeziehungen für die drei Potentialformen:

$$E_{\text{I}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{a^2} \right) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2) \quad (3.67)$$

$$E_{\text{II}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{(2a)^2} + \frac{n_y^2}{\left(\frac{a}{2}\right)^2} \right) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \left(\frac{n_x^2}{4} + 4n_y^2 \right) \quad (3.68)$$

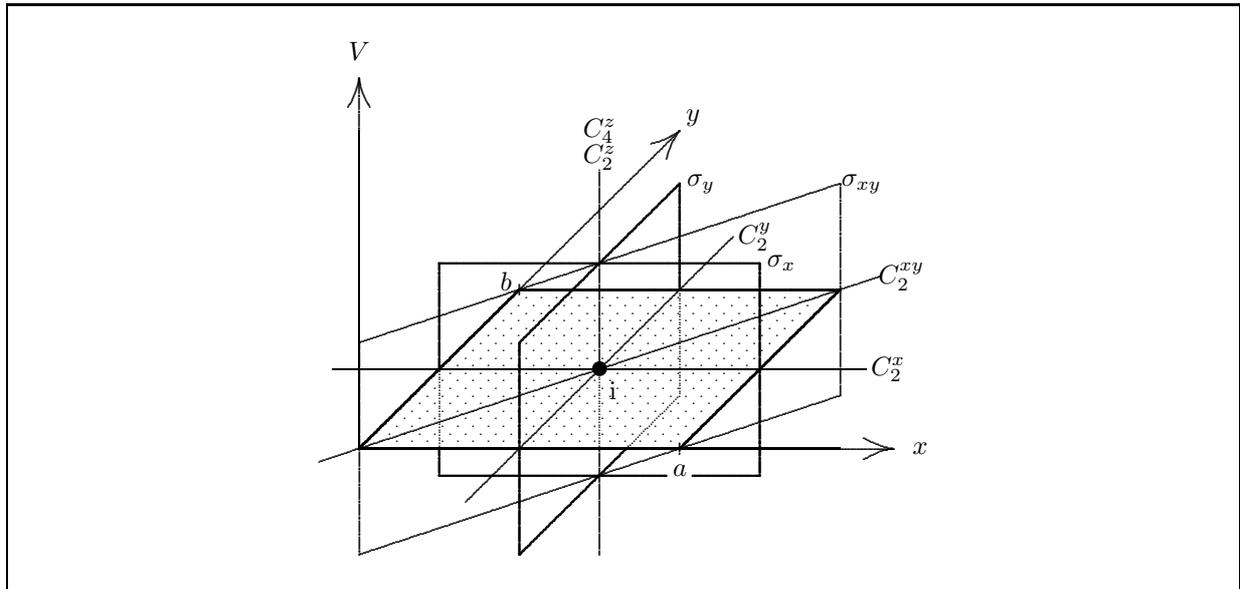


Abbildung 3.9: Die Symmetrieelemente des zweidimensionalen quadratischen Potentialtopfes. Der Übersichtlichkeit halber sind die zu den Symmetrieelementen C_2^x und σ_{xy} senkrechten Symmetrieelemente $-C_2^y$ und $-\sigma_{xy}$ nicht eingezeichnet.

Tabelle 3.2 Die Abhängigkeit des Symmetrieverhaltens der Amplitudenfunktion $u(x, y)$ von den Quantenzahlen n_x und n_y . S: symmetrisch; A: antisymmetrisch; -: nicht klassifizierbar (entartet).

Quantenzahlen		Verhalten der Symmetrieoperation bezüglich $u(x, y)$										
n_x	n_y	i	σ_x	σ_y	C_2^x	C_2^y	C_2^z	C_4^z	σ_{xy}	σ_{-xy}	C_2^{xy}	C_2^{-xy}
1	1	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s
1	2	a	a	s	a	s	a	-	-	-	-	-
2	1	a	s	a	s	a	a	-	-	-	-	-
2	2	s	a	a	a	a	s	a	s	s	s	s
3	1	s	s	s	s	s	s	-	-	-	-	-
1	3	s	s	s	s	s	s	-	-	-	-	-
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

$$E_{\text{III}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{(4a)^2} + \frac{n_y^2}{\left(\frac{a}{4}\right)^2} \right) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \left(\frac{n_x^2}{16} + 16n_y^2 \right) \quad (3.69)$$

In der Tabelle 3.3 werden die Gesamtenergien für die ersten Quantenzahlen aufgeführt.

Die Abbildung 3.11 zeigt die Werte aus Tabelle 3.3 einem sogenannten Korrelationsdiagramm, d. h. die Änderung der Höhe der Energieniveaus in Abhängigkeit von der Verzerrung (entlang der „Änderungskordinate“). Die gezogenen Korrelationslinien verbinden jeweils die Energieniveaus derjenigen Zustände, deren Zustandsfunktion jeweils die gleichen nodalen^b Eigenschaften aufweisen, d. h. durch das gleiche Wertepaar $n_x n_y$ gekennzeichnet sind.

^bNodale Eigenschaften: Eigenschaften, die die Anzahl, Art und Anordnung der Knotenpunkte, Knotenlinien und Knotenebenen betreffen.

3.1 Ein Masseteilchen im rechteckigen Potentialtopf

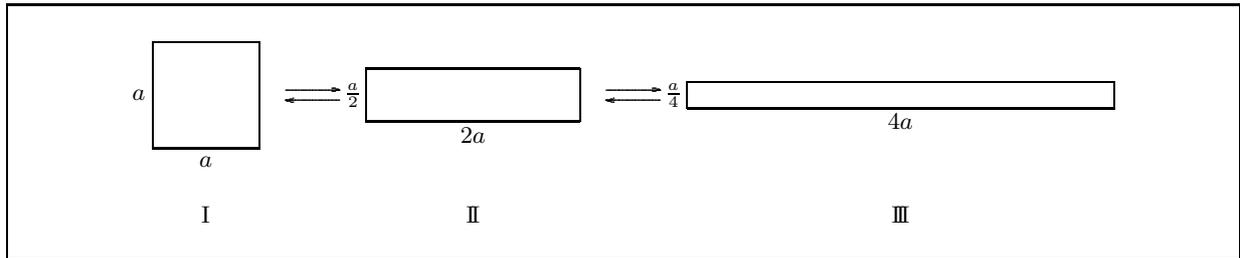


Abbildung 3.10: Die Verzerrung des quadratischen Potentials zum rechteckigen Potential gleicher Fläche.

Tabelle 3.3 Die Gesamtenergien des quadratischen Potentials E_I und der verzerrten rechteckigen Potentiale E_{II} und E_{III} in Abhängigkeit von den Quantenzahlen n_x und n_y . Die Energieeinheit ist dabei relativ auf $\pi^2\hbar^2/2ma^2$ bezogen.

Quantenzahlen		Energie des Potentials		
n_x	n_y	E_I	E_{II}	E_{III}
1	1	2	4.25	16.0625
1	2	5	16.25	64.0625
2	1	5	5	16.25
2	2	8	17	64.25
3	1	10	6.25	16.5625
1	3	10	36.25	144.0625
3	2	13	18.25	64.5625
2	3	13	37	144.25
3	3	18	38.25	144.5625
4	1	17	8	17
1	4	17	64.25	256.0625
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

Diese diskontinuierlichen, aber allgemein üblichen Korrelationsdiagramme bergen ein Gefahrenpotential in sich, da die lineare Verbindung der diskreten Energieniveaus den Verlauf der Funktion bei kontinuierlicher Verzerrung überspringt und auf diese Weise die tatsächliche Position der Energieminima „verheimlicht“.

Geht man von einer kontinuierlichen Verzerrung aus, so ist es notwendig, eine weitere Variable k einzuführen, die die Stärke der Verzerrung angibt. Die bereits betrachteten Verzerrungen waren ausgehend von $k = 1$ für $k = 2$ und $k = 4$ gemacht worden.

Das Rechteck hat also die Seitenlängen ka und a/k , so daß sich der folgende Ausdruck für die Energie ergibt.

$$E(n_x, n_y, k) = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \left(\frac{n_x^2}{k^2} + k^2 n_y^2 \right) \quad (3.70)$$

Der Verzerrungsfaktor k_{min} im Energieminimum E_{min} wird durch die Minimalwertbedingung für die

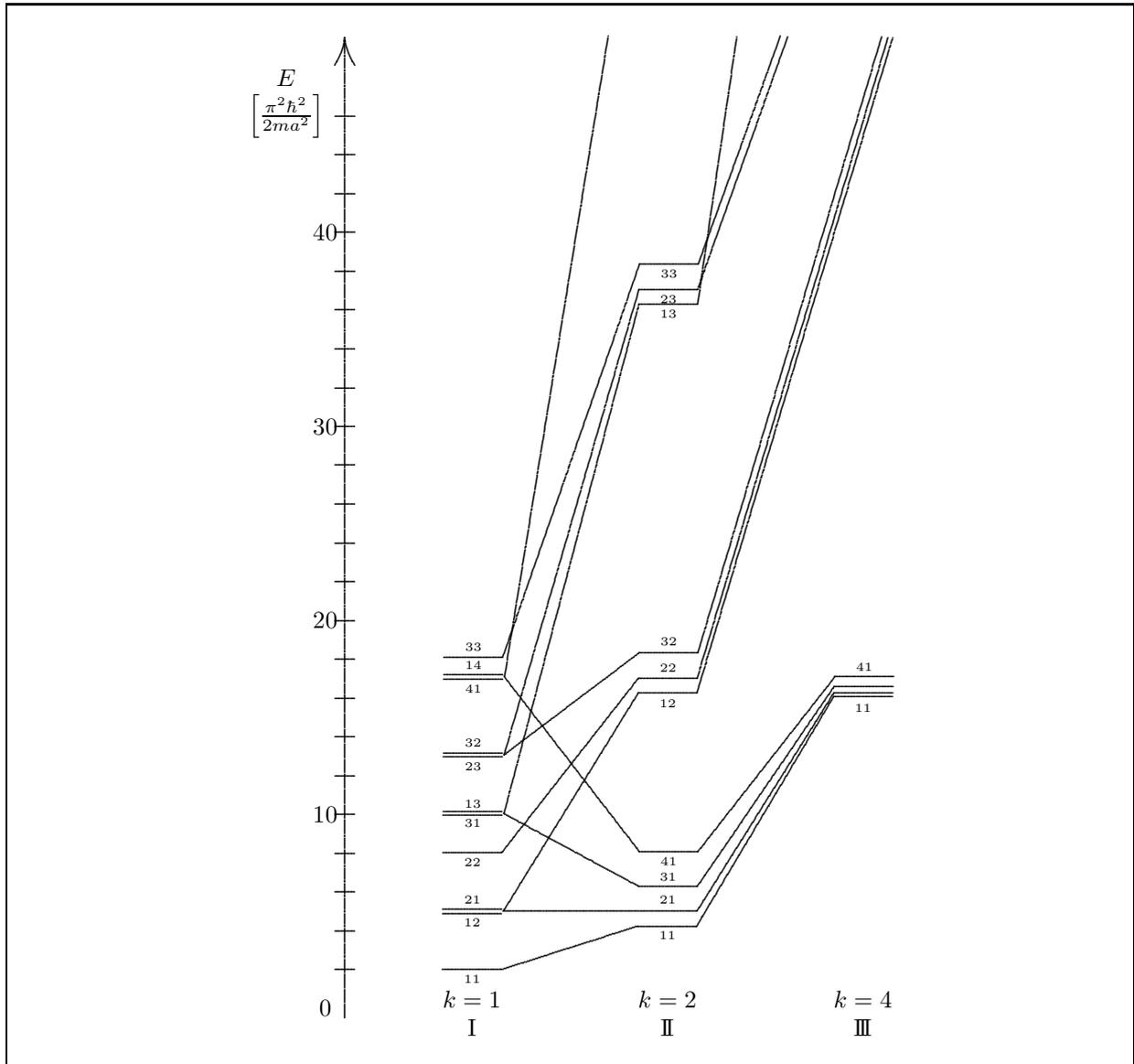


Abbildung 3.11: Ein Korrelationsdiagramm für die Änderung der Potentialform vom quadratischen zum verzerrt rechteckigen Potential bei konstanter Potentialfläche A . Der Verzerrungsfaktor k ändert sich dabei von $k = 1$, über $k = 2$ zu $k = 4$. Die einzelnen Energieniveaus sind durch das Wertepaar der Quantenzahlen $n_x n_y$ gekennzeichnet.

Energie bestimmt.

$$\frac{\partial E(n_x, n_y, k)}{\partial k} = 0 \quad (3.71)$$

$$\frac{\partial}{\partial k} \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \left(\frac{n_x^2}{k^2} + k^2 n_y^2 \right) = 0 \quad (3.72)$$

$$\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \frac{\partial}{\partial k} \left(\frac{n_x^2}{k^2} + k^2 n_y^2 \right) = 0 \quad (3.73)$$

$$\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \left(-\frac{2n_x^2}{k^3} + 2k n_y^2 \right) = 0 \quad (3.74)$$

$$-\frac{2n_x^2}{k_{min}^3} + 2k_{min}n_y^2 = 0 \quad (3.75)$$

$$-\frac{2n_x^2}{k_{min}^3} = -2k_{min}n_y^2 \quad (3.76)$$

$$\frac{n_x^2}{k_{min}^3} = k_{min}n_y^2 \quad (3.77)$$

$$n_x^2 = k_{min}^4 n_y^2 \quad (3.78)$$

$$k_{min}^2 = \frac{n_x}{n_y} \quad (3.79)$$

$$k_{min} = \sqrt{\frac{n_x}{n_y}} \quad (3.80)$$

Setzt man jetzt diesen Ausdruck in die Gleichung (3.70) ein, so erhält man folgende Formel für die Energieminima eines beliebigen Rechteckpotentials in Abhängigkeit von den Quantenzahlen n_x und n_y .

$$E_{min}(n_x, n_y) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} 2n_x n_y \quad (3.81)$$

Für die ersten Quantenzahlen n_x und n_y sind in der Tabelle 3.4 die Energieminima E_{min} und die dazugehörigen Verzerrungsfaktoren k_{min} aufgeführt.

Die Graphen in den Abbildungen 3.12 bis 3.15 veranschaulichen die Energieprofile einer kontinuierlichen Potentialverzerrung für alle Kombinationen der Quantenzahlen $n_x = 1, 2, 3, 4$ und $n_y = 1, 2, 3, 4$.^c

3.1.3.3 Wechselwirkungsdiagramm für die Vereinigung zweier Einzelpotentiale

In der Tabelle 3.5 sind noch einmal die Energien für das quadratische Potential mit dem Flächeninhalt $A = a^2$ aus Abschnitt 3.1.3.2 gezeigt sowie für ein rechteckiges Potential der doppelten Fläche $A = 2a^2$.

Mit diesen Energiewerten läßt sich jetzt folgendes Gedankenexperiment durchführen:

Zwei quadratische, nebeneinander liegende Potentiale, die durch einen „unendlich dünnen“ und „unendlich hohen“ Potentialwall voneinander abgetrennt und damit voneinander völlig isoliert und unabhängig sind (in der Abbildung 3.16 links), werden durch „Herausnehmen“ der Potentialwand zu einem Rechteckpotential (rechts im Bild) vereinigt.

Dann lassen sich die (jeweils paarweise auftretenden) Zustände der beiden isolierten quadratischen Potentiale, wie in Abbildung 3.17 dargestellt, mit den Zuständen des vereinigten Rechteckpotentials korrelieren.

So werden z. B. die beiden Zustände $n_x = 1, n_y = 1$ und $n_x = 2, n_y = 1$ des Rechteckpotentials durch Addition der beiden Quadratpotentiale mit $n_x = 1, n_y = 1$ gebildet, wobei

- die beiden Zustandsfunktionen der Quadratpotentiale in Phase schwingen, d. h. mit gleichem Vorzeichen addieren, so daß bei der resultierenden Zustandsfunktion des Rechteckpotentials kein Knoten an der ehemaligen Trennstelle auftritt;
- die beiden Zustandsfunktionen der Quadratpotentiale in Gegenphase schwingen, d. h. mit entgegengesetzten Vorzeichen addieren, so daß bei der resultierenden Zustandsfunktion des Rechteckpotentials ein Knoten an der ehemaligen Trennfläche entsteht.

Analog ergeben zum einen die beiden Zustände $n_x = 2, n_y = 1$ der Quadratpotentiale die beiden Zustände $n_x = 3, n_y = 1$ und $n_x = 4, n_y = 1$ des Rechteckpotentials und zum anderen ergeben die Zustände $n_x = 1, n_y = 2$ die Zustände $n_x = 1, n_y = 2$ und $n_x = 2, n_y = 2$.

^cWir danken Herrn Torsten Derr, der auf diese Problematik aufmerksam gemacht hat.

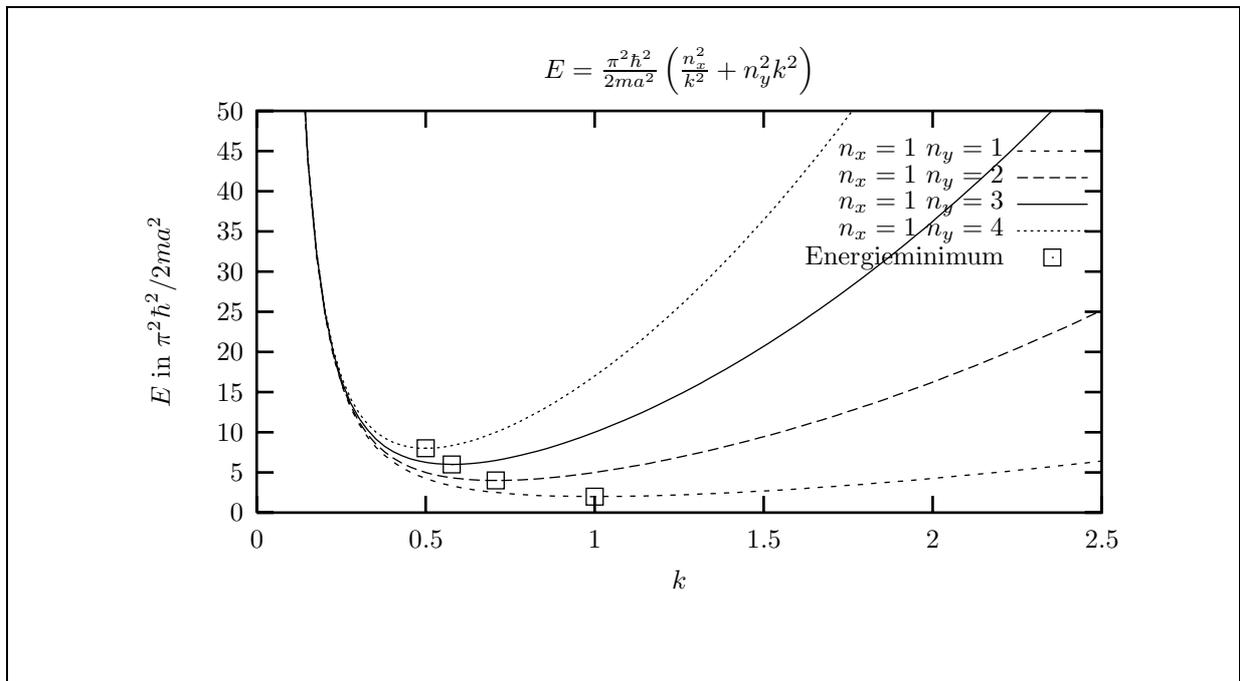


Abbildung 3.12: Kontinuierliche Energiediagramme in Abhängigkeit zum Verzerrungsfaktor k für die Quantenzahlen $n_x = 1$ und $n_y = 1, 2, 3, 4$. Die Einheit der Energie wird relativ zu $\pi^2 \hbar^2 / 2ma^2$ angegeben.

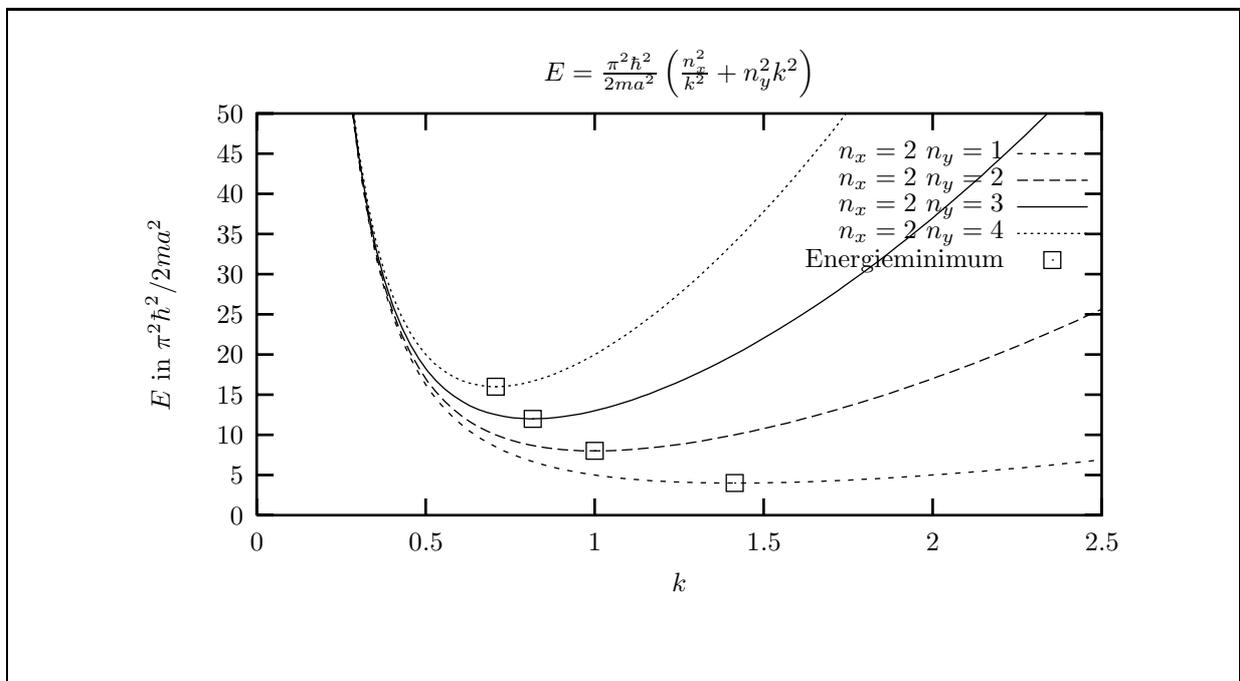


Abbildung 3.13: Kontinuierliche Energiediagramme in Abhängigkeit zum Verzerrungsfaktor k für die Quantenzahlen $n_x = 2$ und $n_y = 1, 2, 3, 4$. Die Einheit der Energie wird relativ zu $\pi^2 \hbar^2 / 2ma^2$ angegeben.

3.1 Ein Masseteilchen im rechteckigen Potentialtopf

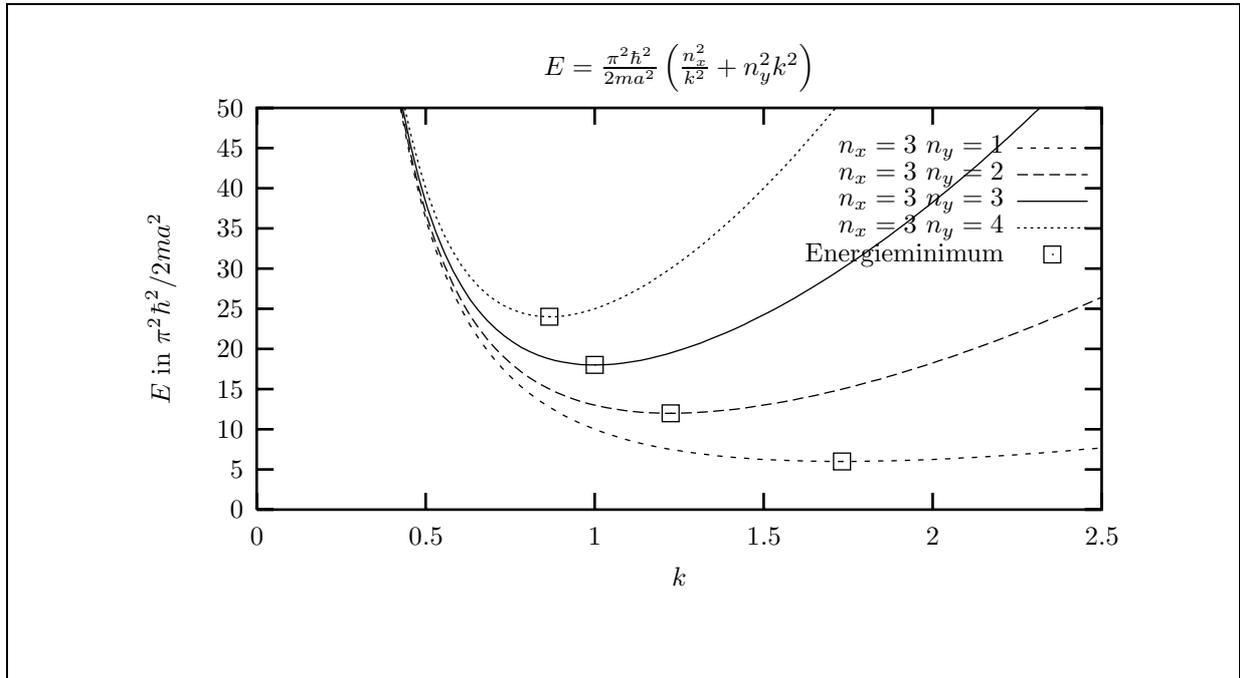


Abbildung 3.14: Kontinuierliche Energiediagramme in Abhängigkeit zum Verzerrungsfaktor k für die Quantenzahlen $n_x = 3$ und $n_y = 1, 2, 3, 4$. Die Einheit der Energie wird relativ zu $\pi^2 \hbar^2 / 2ma^2$ angegeben.

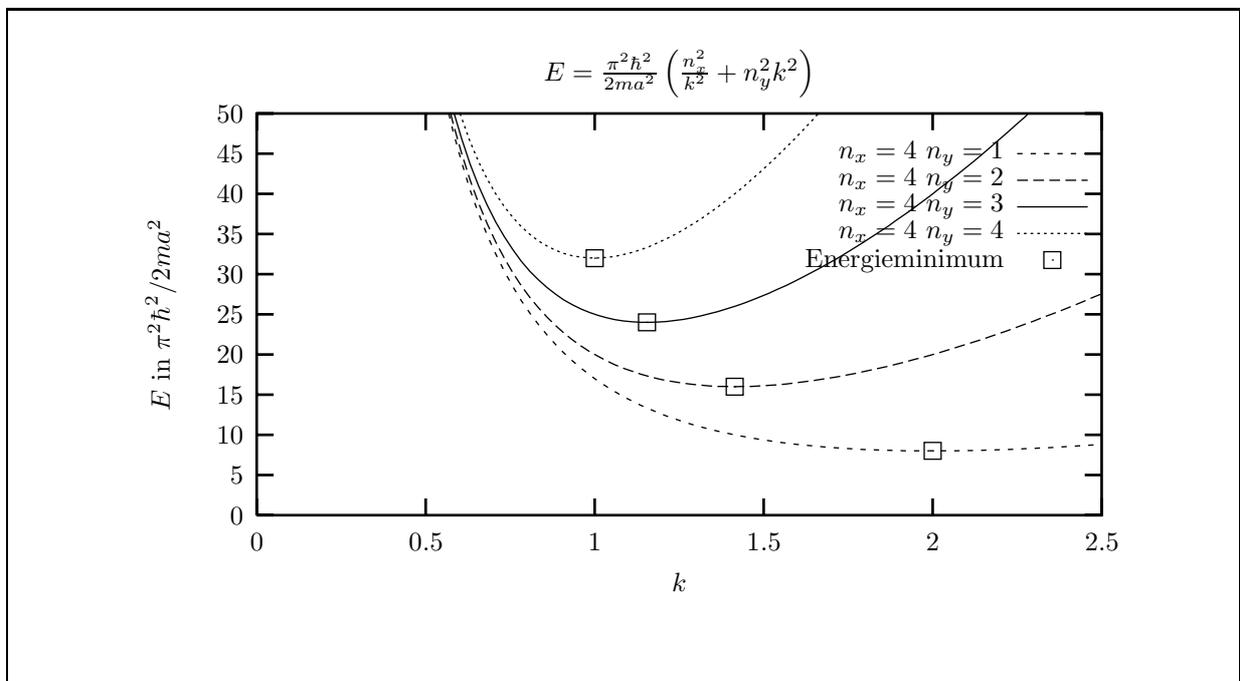


Abbildung 3.15: Kontinuierliche Energiediagramme in Abhängigkeit zum Verzerrungsfaktor k für die Quantenzahlen $n_x = 4$ und $n_y = 1, 2, 3, 4$. Die Einheit der Energie wird relativ zu $\pi^2 \hbar^2 / 2ma^2$ angegeben.

Tabelle 3.4 Die Energieminima E_{min} für rechteckige Potentiale und die entsprechenden Verzerrungsfaktoren k_{min} in Abhängigkeit zu den ersten Quantenzahlen n_x und n_y . Die Energieeinheit ist dabei relativ auf $\pi^2\hbar^2/2ma^2$ bezogen.

n_x	n_y	k_{min}	E_{min}
1	1	$1 = 1.0000$	2
1	2	$1/\sqrt{2} = 0.7071$	4
1	3	$1/\sqrt{3} = 0.5774$	6
1	4	$1/2 = 0.5000$	8
2	1	$\sqrt{2} = 1.4142$	4
2	2	$1 = 1.0000$	8
2	3	$\sqrt{2/3} = 0.8165$	12
2	4	$1/\sqrt{2} = 0.7071$	16
3	1	$\sqrt{3} = 1.7321$	6
3	2	$\sqrt{3/2} = 1.2247$	12
3	3	$1 = 1.0000$	18
3	4	$\sqrt{3}/2 = 0.8660$	24
4	1	$2 = 2.0000$	8
4	2	$\sqrt{2} = 1.4142$	16
4	3	$2/\sqrt{3} = 1.1547$	24
4	4	$1 = 1.0000$	32
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

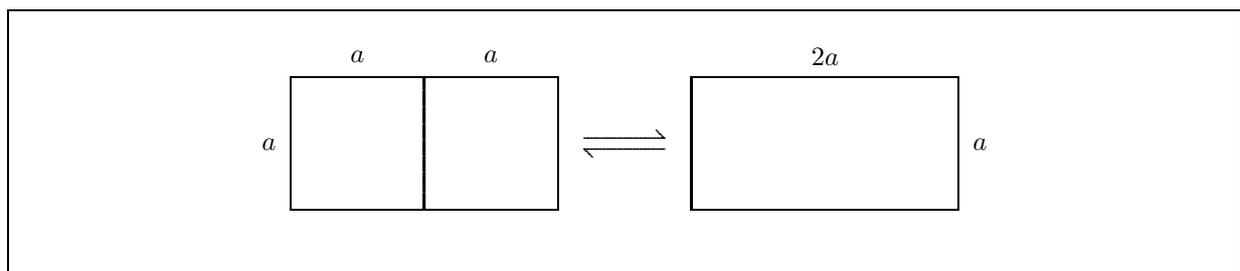


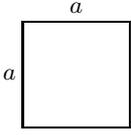
Abbildung 3.16: Vereinigung zweier quadratischer Potentiale zum Rechteckpotential.

Allgemein: Je ein Paar identischer, energiegleicher Potentialfunktionen „spaltet“ bei der Entfernung der Trennwand zu zwei energetisch unterschiedlichen Potentialfunktionen auf, wobei die beiden Ausgangsfunktionen in Phase bzw. in Gegenphase miteinander kombinieren, d. h. ohne bzw. mit Knoten in der Rechteckpotentialfunktion an der Stelle der ursprünglichen Trennwand.

Da die Zahl der Knoten in y -Richtung für alle x -Werte im entstandenen Rechteckpotential die gleiche ist, können grundsätzlich nur Quadratpotentialfunktionen mit gleichem n_y -Wert miteinander kombinieren.

3.1 Ein Masseteilchen im rechteckigen Potentialtopf

Tabelle 3.5 Die Gesamtenergien eines quadratischen Potentials mit der Fläche $A = a^2$ und eines rechteckigen Potentials mit der doppelten Fläche $A = 2a^2$ in Abhängigkeit von den Quantenzahlen n_x und n_y . Die Energieeinheit ist dabei relativ auf $\pi^2\hbar^2/2ma^2$ bezogen.

<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div>					
n_x	n_y	E	n_x	n_y	E
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
3	3	18	3	3	11.25
3	2	13	3	2	6.25
2	3	13	2	3	10
3	1	10	3	1	3.25
1	3	10	1	3	9.25
2	2	8	2	2	5
2	1	5	2	1	2
1	2	5	1	2	4.25
1	1	2	1	1	1.25

3.1.4 Ein Masseteilchen im unendlich tiefen, rechteckigen dreidimensionalen Potentialtopf

Zur Erweiterung des Modells des zweidimensionalen Potentialtopfes auf die dritte Dimension stelle man sich einen Potentialtopf vor, bei dem innerhalb des Quaders mit den Kantenlängen a , b und c das Potential $V = 0$ und außerhalb $V = \infty$ ist, wie in der Abbildung 3.18 skizziert.

Im Bereich $V = \infty$ lautet analog zu Abschnitt 3.1.2 die Zustandsfunktion $\Psi(x, y, z, t) = 0$. Für das zeitlich konstante Potential $V = 0$ wird zur Bestimmung der Amplitudenfunktionen $u(x, y, z)$ die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung genutzt.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 u(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u(x, y, z)}{\partial z^2} \right) = Eu(x, y, z) \quad (3.82)$$

Durch einen Separationsansatz analog zu Abschnitt 3.1.3 erhält man:

$$U_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \left(A \sin\left(\frac{\pi}{a}n_x\right)x \right) \left(B \sin\left(\frac{\pi}{b}n_y\right)y \right) \left(C \sin\left(\frac{\pi}{c}n_z\right)z \right) \quad (3.83)$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n_x^2 + \frac{\pi^2\hbar^2}{2mb^2}n_y^2 + \frac{\pi^2\hbar^2}{2mc^2}n_z^2 \quad (3.84)$$

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z, t) = ABC \sin\left(\frac{\pi}{a}n_x\right)x \sin\left(\frac{\pi}{b}n_y\right)y \sin\left(\frac{\pi}{c}n_z\right)z e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\pi^2\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) t} \quad (3.85)$$

Dabei gilt für alle drei Quantenzahlen unabhängig voneinander $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}$.

Für den Fall gleicher Kantenlängen $a = b = c$ zeigt die Tabelle 3.6 die Energie E der ersten Zustände in Einheiten von $\pi^2\hbar^2/2ma^2$.

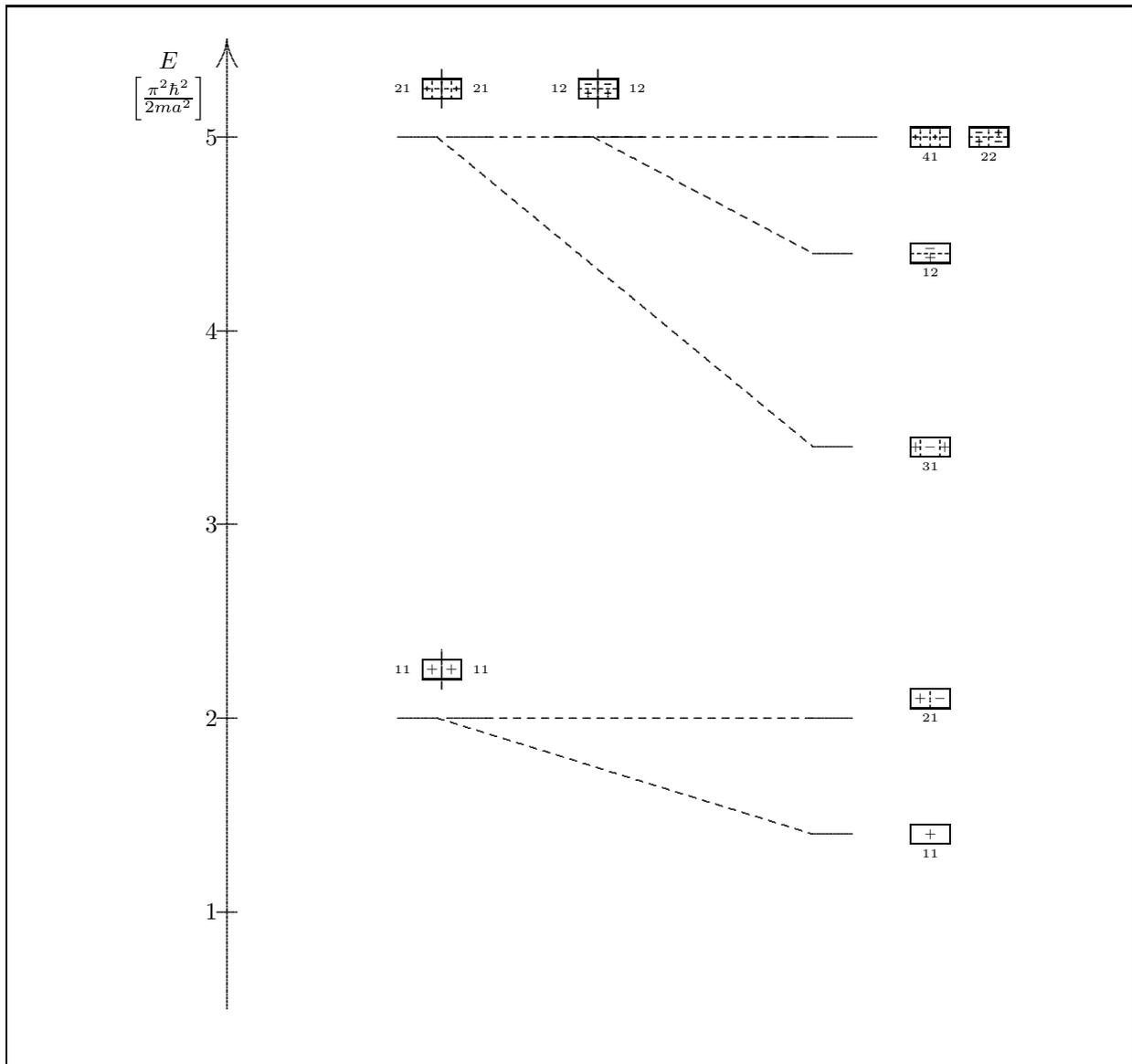


Abbildung 3.17: Diagramm der Energiekorrelation zweier quadratischer Potentiale und dem vereinigten Rechteckpotential.

Die Phasenbezeichnungen der Amplitudenfunktionen der sieben energetisch tiefsten Zustände sind in der Abbildung 3.19 graphisch dargestellt. Zweimal sind jeweils drei Zustände aufgrund der Symmetrie ($a = b = c$) bzw. der Gleichberechtigung der Quantenzahlen energetisch entartet.

Analog zum Abschnitt 3.1.3.3 ergibt sich das Wechselwirkungsdiagramm in Abbildung 3.20 für die Vereinigung zweier isolierter, identischer, würfelförmiger Potentiale.

Wieder wechselwirken nur Zustände der beiden würfelförmigen Potentiale mit jeweils gleichen Quantenzahlen n_y und n_z , da die Knotenzahlen entlang der y - und der z -Achse überall jeweils gleich sein müssen.

Wesentlich ist, daß die Nullpunktsenergie durch die Vergrößerung des zur Verfügung stehenden Raumes abgesenkt wird.

Zu diesem Ergebnis, das auch für die ein- und zweidimensionale Box gilt, kommt man auch rein qualitativ mit Hilfe der HEISENBERGSchen Unschärferelation, wie im folgenden kurz angedeutet wird.

3.1 Ein Masseteilchen im rechteckigen Potentialtopf

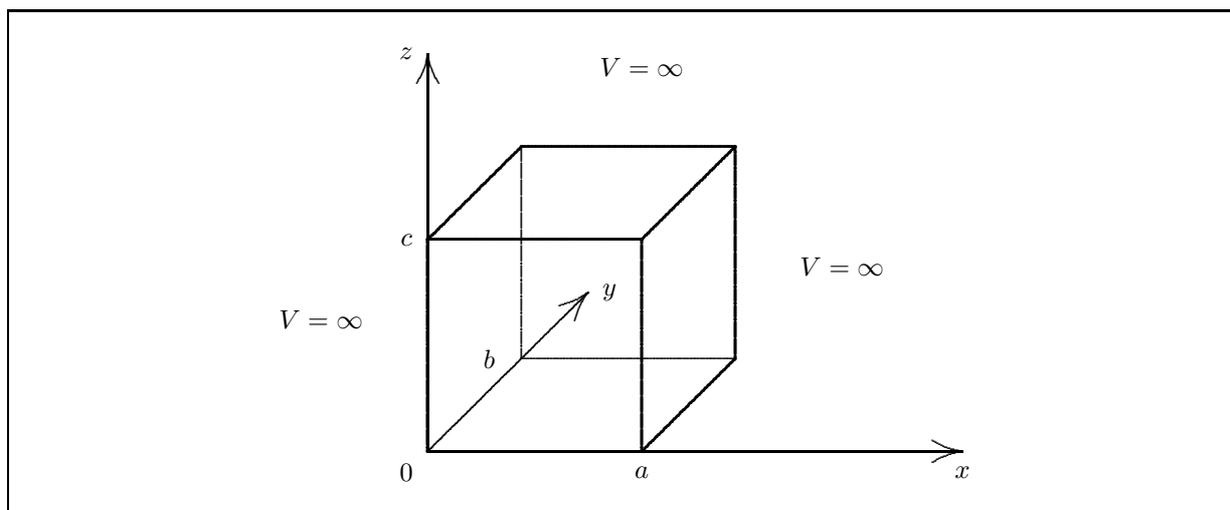


Abbildung 3.18: Unendlich tiefer dreidimensionaler Potentialtopf. Außerhalb des Quaders ist das Potential $V = \infty$ und innerhalb $V = 0$.

Tabelle 3.6 Die Gesamtenergien eines unendlich tiefen würfelförmigen Potentialtopfes mit der Kantenlänge a in Abhängigkeit von den Quantenzahlen n_x , n_y und n_z . Die Energieeinheit ist dabei relativ auf $\pi^2\hbar^2/2ma^2$ bezogen.

n_x	n_y	n_z	E
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
3	1	1	11
2	2	2	12
1	2	2	9
2	1	2	9
2	2	1	9
1	1	2	6
1	2	1	6
2	1	1	6
1	1	1	3

Je kleiner der dem Teilchen zur Verfügung stehende Raum entlang der x -Koordinate ist, desto kleiner ist die Unschärfe Δx der Ortsmessung x und desto größer ist die Unschärfe Δp_x der Impulsmessung p_x . Da der mittlere Impuls $\langle p_x \rangle = 0$ sein muß, sieht das Verteilungsmuster für kleineres $\Delta p_{x,1}$ bzw. für größeres $\Delta p_{x,2}$ wie in Abbildung 3.21 aus.

In einem großen Potentialtopf wird ein kleines Δp_x gemessen ($p_{x,1}$). Da die kinetische Energie proportional zu $\langle p_x^2 \rangle$ ist, korrespondiert zu den Meßwerten $p_{x,1}$ auch eine kleinere Energie. Der umgekehrte Fall gilt für den kleinen Potentialtopf: kleines Δx , großes Δp_x , großes $\langle p_x^2 \rangle$ und damit auch große kinetische Energie.

Diese Betrachtung gilt ganz allgemein und läßt sich deshalb auch auf den zwei- und dreidimensionalen Potentialtopf übertragen.

Diese Absenkung der kinetischen Energie bei Raumvergrößerung ist auch die Ursache der chemischen

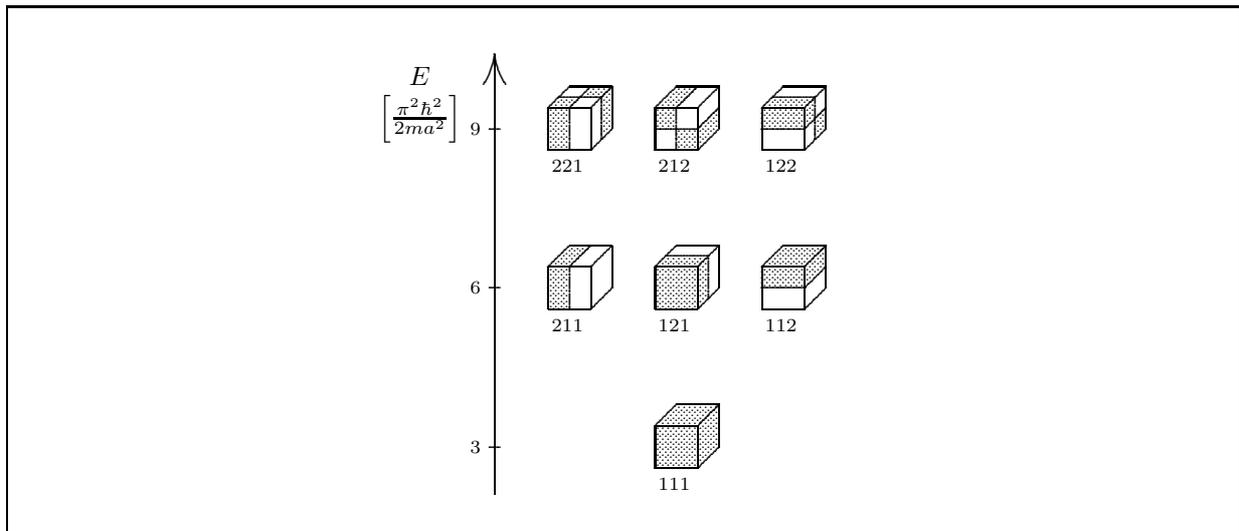


Abbildung 3.19: Knotenflächen und Vorzeichen der Amplitudenfunktionen der sieben energetisch tiefsten Zustände des würfelförmigen Potentials.

Bindung. Die in vielen Lehrbüchern aufgestellte Behauptung, die potentielle Energie nehme bei Bindung ab, ist falsch. Richtig ist: die potentielle Energie nimmt zu, die kinetische Energie nimmt ab!

3.1.5 Der Tunneleffekt

Im Abschnitt 3.1.1 ergab die Lösung der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung für den endlich tiefen Potentialtopf das klassisch absolut unverständliche Ergebnis, daß die Amplitudenfunktion im Bereich $V_0 > E$ einen endlichen, wenn auch exponentiell rasch abfallenden Wert aufweist; mit anderen Worten: Rein formal postuliert die Quantenmechanik eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Teilchen im Topf für einen Bereich, der vom klassischen und damit alltäglichen Verständnis her für das Teilchen absolut tabu sein sollte.

Diese Konsequenz aus den Postulaten der Quantenmechanik ist — so unverständlich sie auch für den gesunden Menschenverstand sein mag — real! Dieses Phänomen, wonach ein Masseteilchen in klassisch nicht erlaubte Bereiche eindringen kann und dabei gewissermaßen den „Berg“ der potentiellen Energie „untertunnelt“, wird als Tunneleffekt bezeichnet und konnte bzw. kann an vielen Systemen experimentell nachgewiesen werden.

In der Abbildung 3.22 wird dieses Verhalten für ein Teilchen mit der kinetischen Energie $E < V_0$ skizziert. Dabei gelten folgende Bedingungen für die Bereiche I bis IV:

$$\begin{array}{lll}
 \text{Bereich I:} & -\infty \leq x \leq 0 & V = \infty \\
 \text{Bereich II:} & 0 < x < a & V = 0 \\
 \text{Bereich III:} & a \leq x \leq a + d & V = V_0 \\
 \text{Bereich IV:} & a + d < x \leq \infty & V = 0
 \end{array}$$

Die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung gemäß Abschnitt 3.1.1 ergibt folgendes Verhalten für die Funktion $u(x)$:

$$\begin{array}{ll}
 \text{Bereich I:} & u(x) = 0 \\
 \text{Bereich II:} & u(x) = \text{harmonische Funktion} \\
 \text{Bereich III:} & u(x) = \text{exponentiell abfallende Funktion}
 \end{array}$$

3.1 Ein Masseteilchen im rechteckigen Potentialtopf

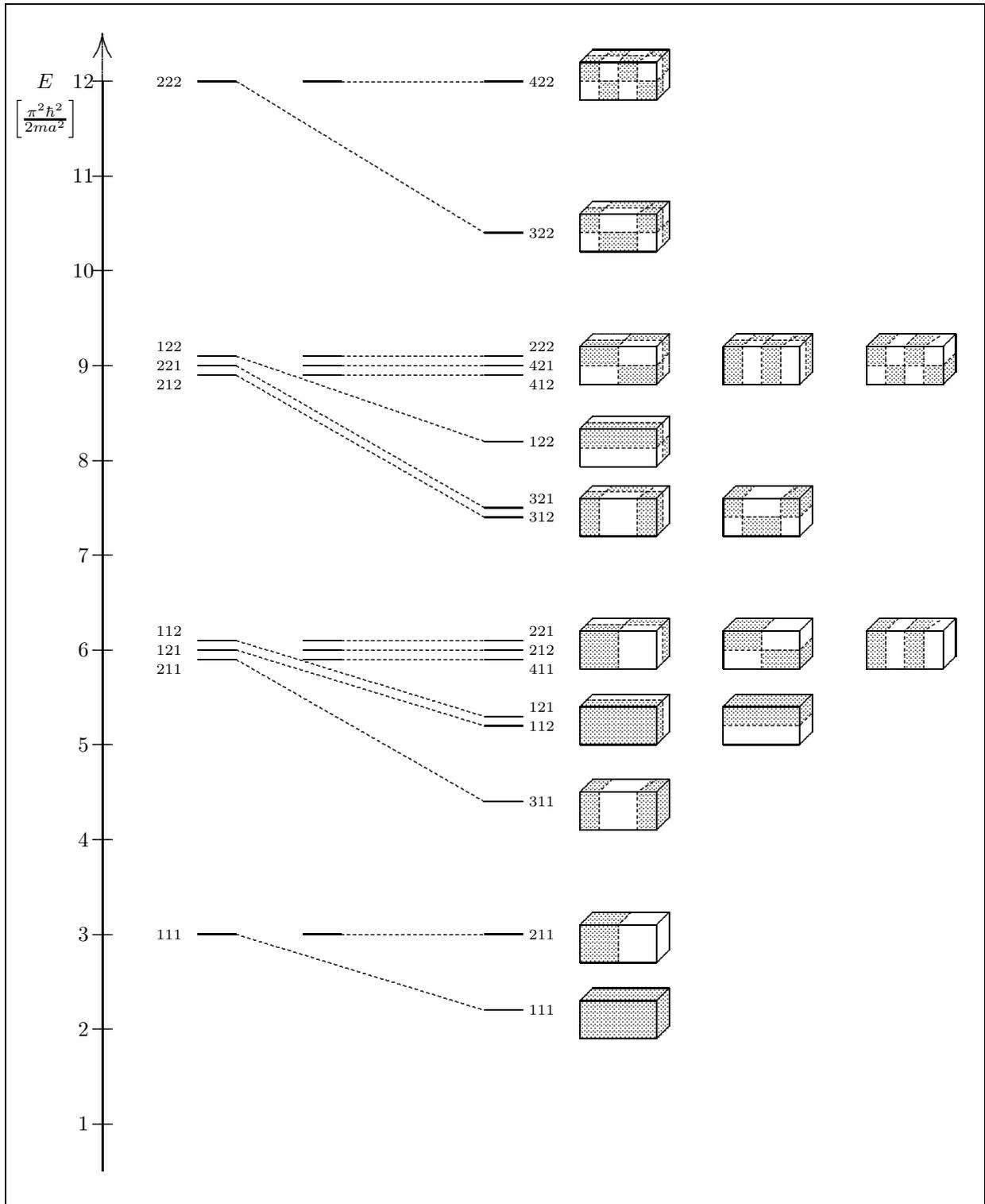


Abbildung 3.20: Energiekorrelationsdiagramm für die Vereinigung zweier würfelförmiger Potentiale (links) zum vereinigten Quaderpotential (rechts). (Die Energien von auf gleicher Höhe liegenden Quadern sollen entartet sein und sind aus rein zeichnerischen Gründen nicht auf exakt gleicher Höhe. Entsprechendes gilt für die Würfelpotentiale.)

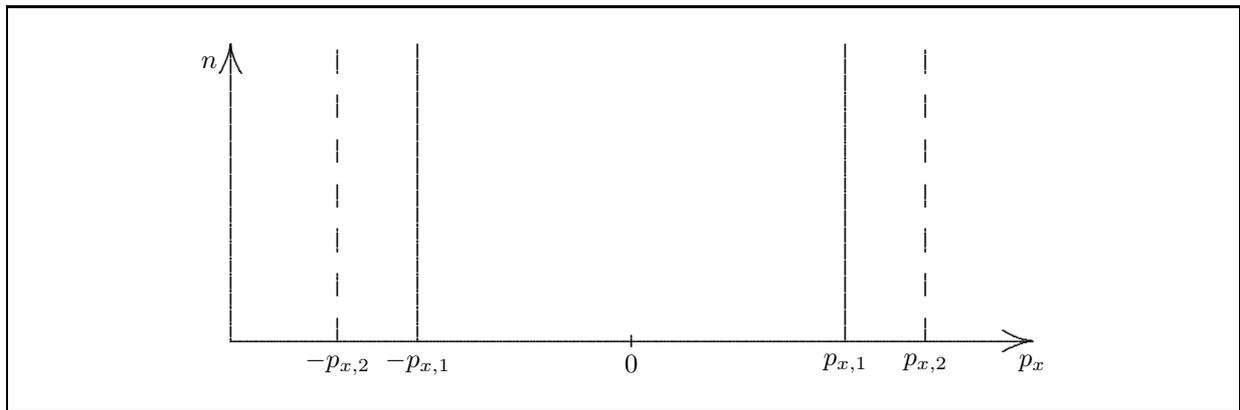


Abbildung 3.21: Durch die HEISENBERGSche Unschärferelation begründete Energieabsenkung durch die Vergrößerung des Bewegungsraumes eines Teilchens im Potential. Die durchgezogenen Linien ($p_{x,1}$) stellen die Meßwerte der Impulsmessungen im größeren Potentialtopf dar, während die gestrichelten Linien ($p_{x,2}$) die Meßwerte der Impulsmessungen im kleineren Potentialtopf repräsentieren.

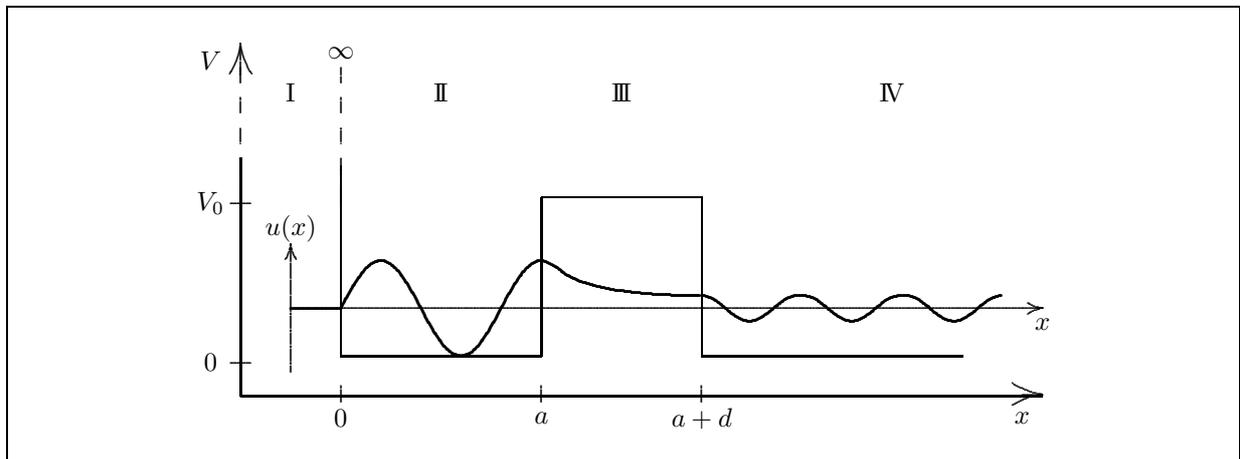


Abbildung 3.22: Beispielskizze für den Tunneleffekt eines Teilchens in einem einseitig endlich tiefen eindimensionalen Potentialtopf. Die Bedingungen für das Potential des Systems sind im Text (Seite 68) angegeben.

Die exponentiell abfallende Funktion im Bereich III hat an der Stelle $x = a + d$ mit Sicherheit einen endlichen Wert größer null, so daß die Funktion im Bereich IV schon alleine aus Gründen der Stetigkeit an der Stelle $x = a + d$ einen endlichen Wert größer null aufweisen muß; die SCHRÖDINGER-Gleichung ergibt für den Bereich IV analog zu II eine harmonische Funktion.

Aus diesem, in Abbildung 3.22 eingezeichneten, qualitativen Verhalten der Funktion $u(x)$ folgt:

1. Das Teilchen läßt sich nicht — wie klassisch selbstverständlich — im Potentialtopf des Bereiches II einsperren; das in den Potentialtopf II gebrachte Teilchen hat eine gewisse Wahrscheinlichkeit $W_{\text{II} \rightarrow \text{IV}}$, durch den (klassisch verbotenen) Potentialwall V_0 in den klassisch wieder erlaubten Bereich IV zu „tunneln“.
2. Gemäß Abschnitt 3.1.1 lautet die Zustandsfunktion für den Bereich III:

$$\Psi(x, t) = Ae^{-\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}x} e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (3.86)$$

3.1 Ein Masseteilchen im rechteckigen Potentialtopf

3. Für die Wahrscheinlichkeitsdichte des Teilchens $\varrho(x)$ an der Stelle a gilt:

$$\varrho(a) = \frac{dW_a}{dx} = \Psi^*(a, t)\Psi(a, t) = e^{-2\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}a} A^* A \quad (3.87)$$

4. Für die Wahrscheinlichkeitsdichte des Teilchens $\varrho(x)$ an der Stelle $(a+d)$ gilt:

$$\varrho(a+d) = \frac{dW_{(a+d)}}{dx} = \Psi^*(a+d, t)\Psi(a+d, t) = e^{-2\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}(a+d)} A^* A \quad (3.88)$$

5. Das Teilchen befinde sich bei einer Messung im Bereich II „zufällig“ an der Stelle a ; die Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen bei der nächsten Messung im Bereich IV an der Stelle $(a+d)$ zu finden ist, ist identisch mit der Wahrscheinlichkeit $W_{\text{II} \rightarrow \text{IV}}$ für die Durchtunnelung des Potentialwalls V_0 ; damit gilt aber:

$$W_{\text{II} \rightarrow \text{IV}} = \frac{\varrho(a+d)}{\varrho(a)} = e^{-\frac{2d}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}} \quad (3.89)$$

6. Für die Wahrscheinlichkeit der Reflexion des Teilchens im Bereich II an der Stelle a gilt damit logischerweise:

$$W_{\text{II} \rightarrow \text{II}} = 1 - W_{\text{II} \rightarrow \text{IV}} \quad (3.90)$$

7. Die Wahrscheinlichkeit $W_{\text{II} \rightarrow \text{IV}} = e^{-(2d/\hbar)\sqrt{2m(V_0-E)}}$ für die Tunnelung ist damit um so größer

- je kleiner d , d. h. je „dünner“ der Potentialwall ist,
- je kleiner die Masse m ist,
- je kleiner $(V_0 - E)$, d. h. je „niedriger“ der zu untertunnelnde Potentialwall ist; die Gesamthöhe des Potentialwalls ist also irrelevant.

Für die Durchtunnelung eines beliebig geformten Potentialwalls $V(x)$ (vergleiche Abbildung 3.23) gilt allgemein die folgende Gleichung:

$$W_{\text{I} \rightarrow \text{III}} = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_0^d \sqrt{2m(V(x) - E)} dx\right) \quad (3.91)$$

Es existiert auch eine (klassisch ebenso völlig unverständliche) „Umkehrung“ des Tunneleffekts, die in

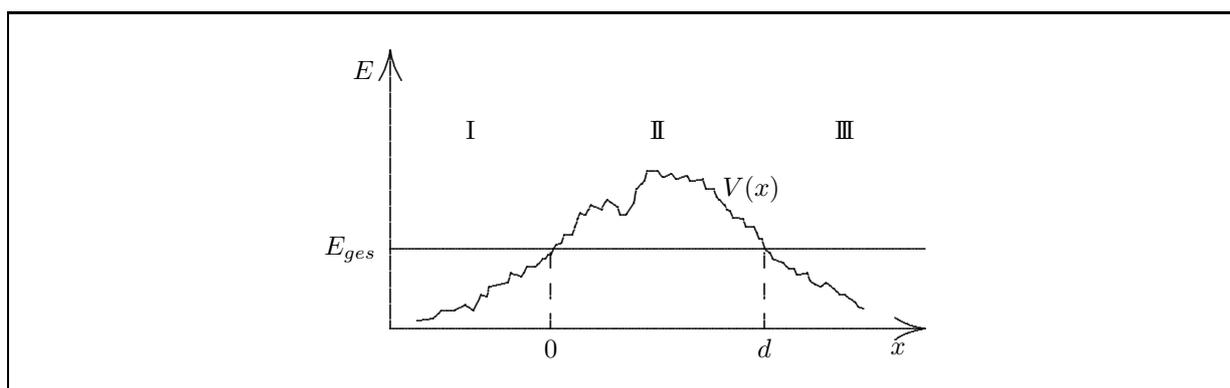


Abbildung 3.23: Modellskizze für den Tunneleffekt eines Teilchens durch einen beliebig geformten Potentialwall der Funktion $V(x)$.

Abbildung 3.24 dargestellt ist.

Ein Teilchen mit der Gesamtenergie $E_{ges} > V_0$, das sich von links dem Potentialabsatz a nähert, wird klassisch mit Sicherheit den Potentialtopf im Bereich zwischen a und $(a+d)$ „überfliegen“; quantenmechanisch besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, an der Stelle a reflektiert zu werden!

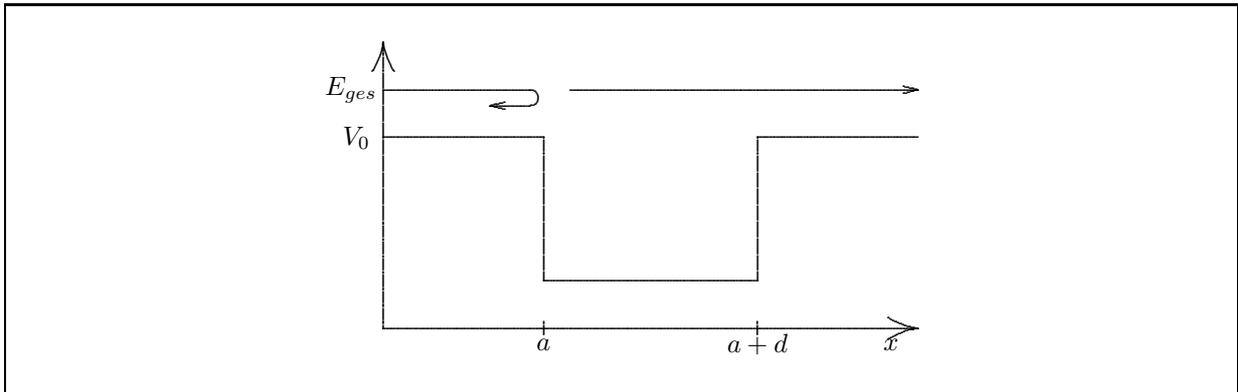


Abbildung 3.24: Modellskizze der möglichen Reflexion eines Teilchens am Absatz eines rechteckigen Potentialtopfes.

Bemerkung: Die obige Behandlung des Tunneffektes zeigt die wesentlichen Phänomene in transparenter Weise, leidet aber an der Unzulänglichkeit, daß die gezeichnete Zustandsfunktion aufgrund ihres angenommenen Verhaltens im Bereich IV nicht quadratisch integrierbar ist. An Stelle der hier benutzten einfachen Darstellung müßte bei einer exakten Behandlung zumindest im Bereich IV ein quadratisch integrierbares Wellenpaket gemäß Abschnitt 2.3 Verwendung finden. Die Ausführung mit einem Wellenpaket offenbart aber prinzipiell nichts Neues.

3.2 Der eindimensionale Oszillator

3.2.1 Der eindimensionale harmonische Oszillator

Für die klassische Behandlung einer entlang der x -Achse mit der potentiellen Energie $V(x) = Dx^2/2$ schwingenden Masse m siehe Abschnitt 1.2.2.1.

Die Schrödinger-Gleichung als Lösungsansatz

Im folgenden wird diese Schwingung quantenmechanisch exakt behandelt. Da die potentielle Energie $V(x)$ zeitunabhängig ist, kann die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung als Ausgangspunkt der Bestimmung der gesuchten Amplitudenfunktion $u(x)$ und der Energie E angesetzt werden.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} Dx^2 u(x) = Eu(x) \quad (3.92)$$

Mit $D = m\omega_0^2$ wird daraus:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega_0^2 x^2 u(x) = Eu(x) \quad (3.93)$$

Die formale Vereinfachung der Eigenwertgleichung

Der folgende Lösungsansatz für dieses Eigenwertproblem zur Bestimmung von $u(x)$ und E unterscheidet sich von dem in den meisten Lehrbüchern üblichen Weg. Die hier vorgezeichnete Lösung arbeitet mit „Erzeugungs-“ und „Vernichtungsoperatoren“ und ist um vieles eleganter als die übliche Lehrbuchlösung, zumal sie keine Kenntnis der HERMITESchen Differentialgleichungen voraussetzt.

Zuerst ersetzt man die Energie E durch eine normierte Energie ε gemäß den beiden folgenden Gleichungen:

$$E = \hbar\omega_0 \varepsilon \quad (3.94)$$

$$\varepsilon = \frac{E}{\hbar\omega_0} \quad (3.95)$$

Weiter ersetzt man die x -Koordinate durch eine ϱ -Koordinate entsprechend den beiden folgenden Gleichungen:

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}} \varrho \quad (3.96)$$

$$\varrho = \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}} x \quad (3.97)$$

Das bedeutet, daß die Funktion $u(x)$ zu einer Funktion $u(\varrho)$ wird, wobei gleichzeitig das Differential dx durch das Differential $d\varrho$ ersetzt werden muß. Aus Gleichung (3.96) folgt für diese beiden Differentiale:

$$dx = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}} d\varrho \quad (3.98)$$

$$dx^2 = \frac{\hbar}{m\omega_0} d\varrho^2 \quad (3.99)$$

Damit wird die SCHRÖDINGER-Gleichung (3.93) mit den Gleichungen (3.96) und (3.99) zu:

$$-\frac{1}{2} \hbar\omega_0 \frac{d^2 u(\varrho)}{d\varrho^2} + \frac{1}{2} \hbar\omega_0 \varrho^2 u(\varrho) = \hbar\omega_0 \varepsilon u(\varrho) \quad (3.100)$$

Zum Schluß wird die gesamte Gleichung noch durch $\hbar\omega_0$ dividiert und zusammengefaßt.

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 u(\varrho)}{d\varrho^2} + \frac{1}{2} \varrho^2 u(\varrho) = \varepsilon u(\varrho) \quad (3.101)$$

$$\frac{1}{2} \left(-\frac{d^2}{d\varrho^2} + \varrho^2 \right) u(\varrho) = \varepsilon u(\varrho) \quad (3.102)$$

Nebenrechnung zur Umformung von Gleichung (3.102)

Nach der Produktregel gilt für die Ableitung des Ausdrucks $\varrho u(\varrho)$:

$$\frac{d}{d\varrho} \varrho u(\varrho) = \varrho \frac{d}{d\varrho} u(\varrho) + u(\varrho) \frac{d}{d\varrho} \varrho \quad (3.103)$$

$$\frac{d}{d\varrho} \varrho u(\varrho) = \varrho \frac{d}{d\varrho} u(\varrho) + u(\varrho) \quad (3.104)$$

$$0 = -\frac{d}{d\varrho} \varrho u(\varrho) + \varrho \frac{d}{d\varrho} u(\varrho) + u(\varrho) \quad (3.105)$$

$$0 = \left(-\frac{d}{d\varrho} \varrho + \varrho \frac{d}{d\varrho} + 1 \right) u(\varrho) \quad (3.106)$$

$$0 = \frac{1}{2} \left(-\frac{d}{d\varrho} \varrho + \varrho \frac{d}{d\varrho} + 1 \right) u(\varrho) \quad (3.107)$$

Eine Addition der rechten Seite der Gleichung (3.107) zur linken Seite der Gleichung (3.102) ist also einer Addition von null gleichwertig, was selbstverständlich ohne weiteres zulässig ist.

$$\frac{1}{2} \left(-\frac{d^2}{d\varrho^2} + \varrho^2 - \underbrace{\frac{d}{d\varrho} \varrho + \varrho \frac{d}{d\varrho} + 1}_{\text{aus Gleichung (3.107)}} \right) u(\varrho) = \varepsilon u(\varrho) \quad (3.108)$$

Jetzt wird die eins auf der linken Seite ausgeklammert, auf die rechte Seite gebracht und dort wieder zusammengefaßt.

$$\frac{1}{2} \left(-\frac{d^2}{d\varrho^2} - \frac{d}{d\varrho} \varrho + \varrho \frac{d}{d\varrho} + \varrho^2 \right) u(\varrho) = \left(\varepsilon - \frac{1}{2} \right) u(\varrho) \quad (3.109)$$

Der Ausdruck (3.109) ist dem folgenden gleich, was durch Ausmultiplizieren der beiden Klammern auf der linken Seite der folgenden Gleichung leicht nachvollziehbar ist, wobei die Reihenfolge der Operatoren nicht geändert werden darf!

$$\frac{1}{2} \left(-\frac{d}{d\varrho} + \varrho \right) \left(\frac{d}{d\varrho} + \varrho \right) u(\varrho) = \left(\varepsilon - \frac{1}{2} \right) u(\varrho) \quad (3.110)$$

Zu guter letzt teilt man noch den Faktor 1/2 zu gleichen Teilen auf die Operatorterme auf.

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{d\varrho} + \varrho \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{d\varrho} + \varrho \right) u(\varrho) = \left(\varepsilon - \frac{1}{2} \right) u(\varrho) \quad (3.111)$$

Auf diese Weise erhält man die beiden fast identischen Operatorausdrücke $(-d/d\varrho + \varrho)/\sqrt{2}$ und $(d/d\varrho + \varrho)/\sqrt{2}$, die fortan als die Operatoren \overline{a}^+ und \overline{a}^- bezeichnet werden. Desweiteren wird der Term $\varepsilon - 1/2$ durch γ substituiert.

$$\overline{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{d\varrho} + \varrho \right) \quad (3.112)$$

$$\overline{a}^- = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{d\varrho} + \varrho \right) \quad (3.113)$$

$$\gamma = \varepsilon - \frac{1}{2} \quad (3.114)$$

Daraus ergibt sich eine vereinfachte Darstellung der Gleichung (3.111).

$$\overline{a^+} \overline{a^-} u(\varrho) = \gamma u(\varrho) \quad (3.115)$$

Der Kommutator $[\overline{a^-}, \overline{a^+}]$

Für die weitere Herleitung des harmonischen Oszillators ist es notwendig, den Kommutator des Operatorpaars $\overline{a^+}$ und $\overline{a^-}$ zu bestimmen. Der Kommutator $[\overline{a^-}, \overline{a^+}]$ wurde bereits in Abschnitt 1.7 wie folgt definiert:

$$[\overline{a^-}, \overline{a^+}] = \overline{a^-} \overline{a^+} - \overline{a^+} \overline{a^-} \quad (3.116)$$

Von diesem Ausdruck ausgehend wird jetzt der Wert des Kommutators bestimmt werden.

Als erstes wird die Kommutatorgleichung mit einer beliebigen Funktion $u(\varrho)$ zu einer „echten“ Gleichung erweitert.

$$[\overline{a^-}, \overline{a^+}] u(\varrho) = (\overline{a^-} \overline{a^+} - \overline{a^+} \overline{a^-}) u(\varrho) \quad (3.117)$$

Nun setzt man die ursprünglichen Operatoren gemäß den Gleichungen (3.112) und (3.113) wieder ein.

$$[\overline{a^-}, \overline{a^+}] u(\varrho) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{d\varrho} + \varrho \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{d\varrho} + \varrho \right) - \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{d\varrho} + \varrho \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{d\varrho} + \varrho \right) \right) u(\varrho) \quad (3.118)$$

Zwei kleine Umformungen erleichtern die weitere Bearbeitung.

$$[\overline{a^-}, \overline{a^+}] u(\varrho) = \frac{1}{2} \left(\left(\frac{d}{d\varrho} + \varrho \right) \left(-\frac{d}{d\varrho} + \varrho \right) u(\varrho) - \left(-\frac{d}{d\varrho} + \varrho \right) \left(\frac{d}{d\varrho} + \varrho \right) u(\varrho) \right) \quad (3.119)$$

Jetzt löst man alle Operatorklammern auf, wobei die Reihenfolge der Operatoren beibehalten wird.

$$\begin{aligned} [\overline{a^-}, \overline{a^+}] u(\varrho) &= \frac{1}{2} \left(\left(-\frac{d^2}{d\varrho^2} u(\varrho) + \frac{d}{d\varrho} \varrho u(\varrho) - \varrho \frac{d}{d\varrho} u(\varrho) + \varrho^2 u(\varrho) \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(-\frac{d^2}{d\varrho^2} u(\varrho) - \frac{d}{d\varrho} \varrho u(\varrho) + \varrho \frac{d}{d\varrho} u(\varrho) + \varrho^2 u(\varrho) \right) \right) \end{aligned} \quad (3.120)$$

Die quadratischen Terme heben sich gegenseitig auf, so daß schließlich nur noch gemischte Terme stehen bleiben.

$$[\overline{a^-}, \overline{a^+}] u(\varrho) = \frac{1}{2} \left(2 \frac{d}{d\varrho} \varrho u(\varrho) - 2 \varrho \frac{d}{d\varrho} u(\varrho) \right) \quad (3.121)$$

$$[\overline{a^-}, \overline{a^+}] u(\varrho) = \frac{d}{d\varrho} \varrho u(\varrho) - \varrho \frac{d}{d\varrho} u(\varrho) \quad (3.122)$$

$$[\overline{a^-}, \overline{a^+}] u(\varrho) = \left(\varrho \frac{d}{d\varrho} u(\varrho) + u(\varrho) \frac{d}{d\varrho} \varrho \right) - \varrho \frac{d}{d\varrho} u(\varrho) \quad (3.123)$$

$$[\overline{a^-}, \overline{a^+}] u(\varrho) = 1 u(\varrho) \quad (3.124)$$

Aus dieser „echten“ Gleichung folgt die Operatorgleichung für den Wert des Kommutators:

$$[\overline{a^-}, \overline{a^+}] = 1 \quad (3.125)$$

Aufgrund dieses Ergebnisses gilt wegen Gleichung (3.116) die folgende Gleichung:

$$\overline{a^-} \overline{a^+} = 1 + \overline{a^+} \overline{a^-} \quad (3.126)$$

Der „Vernichtungsoperator“ $\overline{a^-}$

Im folgenden wird das Eigenwertproblem (3.115) bearbeitet werden, mit dem Ziel, den kleinsten möglichen Eigenwert zu erhalten.

Man bearbeitet dafür zuerst die Eigenwertgleichung ein wenig, indem man sie von links mit dem Operator $\overline{a^-}$ erweitert.

$$\overline{a^-} \overline{a^+} \overline{a^-} u(\varrho) = \gamma \overline{a^-} u(\varrho) \quad (3.127)$$

Nach Gleichung (3.126) wird die Operatorkombination $\overline{a^-} \overline{a^+}$ auf der linken Seite durch den Ausdruck $1 + \overline{a^+} \overline{a^-}$ ersetzt:

$$\left\{ \overline{a^-} \overline{a^+} \right\} \overline{a^-} u(\varrho) = \gamma \overline{a^-} u(\varrho) \quad (3.127)$$

$$\left\{ 1 + \overline{a^+} \overline{a^-} \right\} \overline{a^-} u(\varrho) = \gamma \overline{a^-} u(\varrho) \quad (3.128)$$

$$\overline{a^-} u(\varrho) + \left\{ \overline{a^+} \overline{a^-} \right\} \overline{a^-} u(\varrho) = \gamma \overline{a^-} u(\varrho) \quad (3.129)$$

$$\overline{a^+} \overline{a^-} \overline{a^-} u(\varrho) = \gamma \overline{a^-} u(\varrho) - \overline{a^-} u(\varrho) \quad (3.130)$$

$$\overline{a^+} \overline{a^-} \overline{a^-} u(\varrho) = (\gamma - 1) \overline{a^-} u(\varrho) \quad (3.131)$$

$$\overline{a^+} \overline{a^-} \left\{ \overline{a^-} u(\varrho) \right\} = (\gamma - 1) \left\{ \overline{a^-} u(\varrho) \right\} \quad (3.132)$$

Dreh- und Angelpunkt der gesamten Herleitung ist der Vergleich der beiden identischen Eigenwertgleichungen (3.115) und (3.132).

$$\overline{a^+} \overline{a^-} u(\varrho) = \gamma u(\varrho) \quad (3.115)$$

$$\overline{a^+} \overline{a^-} \left\{ \overline{a^-} u(\varrho) \right\} = (\gamma - 1) \left\{ \overline{a^-} u(\varrho) \right\} \quad (3.132)$$

Nach Gleichung (3.115) ist $u(\varrho)$ Eigenfunktion zum Operator $\overline{a^+} \overline{a^-}$ mit dem Eigenwert γ , wobei der Eigenwert gemäß den Gleichungen (3.95) und (3.114) eine Energie darstellt. Nach Gleichung (3.132) ist $\left\{ \overline{a^-} u(\varrho) \right\} = u'(\varrho)$ ebenfalls Eigenfunktion zum gleichen Operator $\overline{a^+} \overline{a^-}$ mit dem Eigenwert $(\gamma - 1)$.

Daraus folgt: Die Eigenfunktion $u(\varrho)$ zum Operator $\overline{a^+} \overline{a^-}$ mit dem Eigenwert γ wird durch den Operator $\overline{a^-}$ in die Eigenfunktion $u'(\varrho) = \overline{a^-} u(\varrho)$ zum Operator $\overline{a^+} \overline{a^-}$ mit dem um 1 verringerten Eigenwert $\gamma - 1$ überführt. Die Anwendung von $\overline{a^-}$ auf $u'(\varrho)$ ergibt analog die Eigenfunktion $u''(\varrho) = \overline{a^-} u'(\varrho) = \overline{a^-}^2 u(\varrho)$ zum Operator $\overline{a^+} \overline{a^-}$ mit dem erneut um 1 verringerten Eigenwert $\gamma - 1 - 1$; und so fort ...

Man kann also sagen, der Operator $\overline{a^-}$ „vernichtet“ jeweils eine Einheit des Eigenwertes und wird deshalb einfach Vernichtungsoperator genannt.

Allgemein: Die Funktion $u^{(n)}(\varrho) = \overline{a^-}^n u(\varrho)$ ist Eigenfunktion zum Operator $\overline{a^+} \overline{a^-}$ mit dem Eigenwert $\gamma - n$.

Schlußfolgerung: Mathematisch gesehen ließe sich dieser Vorgang unendlich lange fortsetzen. Da aber ein physikalisches System betrachtet wird und der Eigenwert eine Energie darstellt, muß es eine Randbedingung geben, da die Energie niemals kleiner null sein kann (nicht einmal in klassischen Systemen). Somit gilt also für den Eigenwert $\gamma - n$ die Grenzwertbedingung $\gamma - n \geq 0$.

Es existiert eine kleinste Energie γ_0 zur Eigenfunktion $u_0(\varrho)$ mit folgender Eigenwertgleichung.

$$\overline{a^+} \overline{a^-} u_0(\varrho) = \gamma_0 u_0(\varrho) \quad (3.134)$$

Entsprechend den oben genannten Eigenschaften des Vernichtungsoperators würde jetzt die weitere Anwendung von $\overline{a^-}$ auf $u_0(\varrho)$ den Eigenwert $\gamma_0 - 1$ liefern, der aber definitionsgemäß nicht existent ist, da

γ_0 vereinbarungsgemäß die tiefste Energie darstellt, d. h., der zu $\overline{a^-}u_0(\varrho)$ korrelierende Zustand ist nicht existent. Die Zustandsfunktion $u'_0(\varrho)$ muß den Wert null haben.

$$u'_0(\varrho) = \overline{a^-}u_0(\varrho) = 0 \quad (3.135)$$

Mit $\overline{a^-}u_0(\varrho) = 0$ folgt aus Gleichung (3.134):

$$\overline{a^+} \left\{ \overline{a^-}u_0(\varrho) \right\} = \gamma_0 u_0(\varrho) \quad (3.134)$$

$$\overline{a^+} \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \end{array} \right\} = \gamma_0 u_0(\varrho) \quad (3.136)$$

$$0 = \gamma_0 u_0(\varrho) \quad (3.137)$$

Die Nullpunktsenergie

Da $u_0(\varrho)$ für einen existenten Zustand aus Gründen der physikalischen Plausibilität ungleich null sein muß, folgt $\gamma_0 = 0$. Mit den Gleichungen (3.114) und (3.95) folgt eine tiefste Energie E_0 :

$$\gamma_0 = 0 \quad (3.138)$$

$$\varepsilon_0 - \frac{1}{2} = 0 \quad (3.139)$$

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \quad (3.140)$$

$$\frac{E_0}{\hbar\omega_0} = \frac{1}{2} \quad (3.141)$$

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 \quad (3.142)$$

Die Grundzustandsfunktion

Auf einem vergleichbaren Weg kann man jetzt noch die Zustandsfunktion $u_0(\varrho)$ mit Hilfe der Gleichung (3.135) bestimmen.

$$\overline{a^-}u_0(\varrho) = 0 \quad (3.143)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{d\varrho} + \varrho \right) u_0(\varrho) = 0 \quad (3.144)$$

$$\frac{d}{d\varrho} u_0(\varrho) = -\varrho u_0(\varrho) \quad (3.145)$$

Die Lösung für diese Eigenwertgleichung ist die folgende Funktion, wie man durch Einsetzen in die Eigenwertgleichung (3.145) zeigen kann.

$$u_0(\varrho) = C e^{-\frac{1}{2}\varrho^2} \quad (3.146)$$

Macht man jetzt noch die Substitution von ϱ gemäß Gleichung (3.97) rückgängig, so erhält man für die energetisch tiefste Zustandsfunktion den folgenden Ausdruck.

$$u_0(x) = C e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega_0}{\hbar}x^2} \quad (3.147)$$

Um den Wert des Normierungsfaktors C zu erhalten, bedient man sich der Normierungsbedingung.

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_0^*(x)u_0(x)dx := 1 \quad (3.148)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_0^2(x)dx = 1 \quad (3.149)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left(C e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega_0}{\hbar} x^2} \right)^2 dx = 1 \quad (3.150)$$

$$C^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m\omega_0}{\hbar} x^2} dx = 1 \quad (3.151)$$

Das unbestimmte Integral entspricht einer GAUSSSchen Glockenkurve, deren Lösung sich in Integralta-bellen findet: $\int_0^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\pi/4a}$. Da die Glockenkurve zur Ordinate achsensymmetrisch ist, braucht die Lösung des Integrals nur mit zwei multipliziert zu werden, um die Integralgrenzen von $-\infty$ bis ∞ laufen zu lassen.

$$C^2 \sqrt{\frac{\pi}{\frac{m\omega_0}{\hbar}}} = 1 \quad (3.152)$$

$$C^2 = \sqrt{\frac{m\omega_0}{\pi\hbar}} \quad (3.153)$$

$$C = \sqrt[4]{\frac{m\omega_0}{\pi\hbar}} \quad (3.154)$$

Somit erhält man die vollständige Amplitudenfunktion für den energetisch tiefsten Zustand des quanten-mechanisch behandelten harmonischen Oszillators:

$$u_0(x) = \sqrt[4]{\frac{m\omega_0}{\pi\hbar}} e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega_0}{\hbar} x^2} \quad (3.155)$$

Der „Erzeugungoperator“ \bar{a}^+

Analog zum Vernichtungsoperator \bar{a}^- gibt es einen Erzeugungoperator \bar{a}^+ . Die Anwendung des Opera-tors \bar{a}^+ auf Gleichung (3.115) ergibt:

$$\bar{a}^+ \bar{a}^+ \bar{a}^- u(\varrho) = \gamma \bar{a}^+ u(\varrho) \quad (3.156)$$

Mit dem bereits bestimmten Ausdruck (3.126) für den Kommutator $[\bar{a}^-, \bar{a}^+]$ kann diese Gleichung um-geformt werden.

$$\bar{a}^+ \left\{ \bar{a}^+ \bar{a}^- \right\} u(\varrho) = \gamma \bar{a}^+ u(\varrho) \quad (3.156)$$

$$\bar{a}^+ \left\{ \bar{a}^- \bar{a}^+ - 1 \right\} u(\varrho) = \gamma \bar{a}^+ u(\varrho) \quad (3.157)$$

$$\bar{a}^+ \bar{a}^- \bar{a}^+ u(\varrho) - \bar{a}^+ u(\varrho) = \gamma \bar{a}^+ u(\varrho) \quad (3.158)$$

$$\bar{a}^+ \bar{a}^- \bar{a}^+ u(\varrho) = \gamma \bar{a}^+ u(\varrho) + \bar{a}^+ u(\varrho) \quad (3.159)$$

$$\bar{a}^+ \bar{a}^- \left\{ \bar{a}^+ u(\varrho) \right\} = (\gamma + 1) \left\{ \bar{a}^+ u(\varrho) \right\} \quad (3.160)$$

Durch den Vergleich der Gleichungen (3.115) und (3.160) zeigt sich, daß durch die Einwirkung des Erzeu-gungsoperators \bar{a}^+ die Eigenfunktion $u(\varrho)$ zum Operator $\bar{a}^+ \bar{a}^-$ mit dem Eigenwert γ in die Eigenfunktion $\bar{a}^+ u(\varrho)$ zum gleichen Operator $\bar{a}^+ \bar{a}^-$ mit dem um eins vergrößerten Eigenwert $\gamma + 1$ überführt wird.

Die Energien der angeregten Zustände E_n

Für den kleinsten Eigenwert γ_0 gelten folgende Beziehungen:

$$\gamma_0 = \varepsilon_0 - \frac{1}{2} = \frac{E_0}{\hbar\omega_0} - \frac{1}{2} = 0 \quad (3.161)$$

Da der Erzeugungsoperator $\overline{a^+}$ die Energieeigenwerte um jeweils eins erhöht, folgt $\gamma_n = \gamma_0 + n = n$.

$$\gamma_n = n \quad (3.162)$$

$$\varepsilon_n - \frac{1}{2} = n \quad (3.163)$$

$$\frac{E_n}{\hbar\omega_0} = n + \frac{1}{2} \quad (3.164)$$

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0 \quad (3.165)$$

Die Zustandsfunktionen der angeregten Zustände

Da die Zustandsfunktion des energetisch niedrigsten Zustandes bekannt ist (Gleichung (3.155)), können davon ausgehend, durch schrittweise Einwirkung des Erzeugungsoperators $\overline{a^+}$, die höheren Eigenfunktionen bestimmt werden.

$$u_1(\varrho) = \overline{a^+} u_0(\varrho) \quad (3.166)$$

$$u_1(\varrho) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{d\varrho} + \varrho\right) \left(\sqrt{\frac{m\omega_0}{\pi\hbar}} e^{-\frac{1}{2}\varrho^2}\right) \quad (3.167)$$

$$u_1(\varrho) = \sqrt{\frac{m\omega_0}{4\pi\hbar}} \left(-\frac{d}{d\varrho} e^{-\frac{1}{2}\varrho^2} + \varrho e^{-\frac{1}{2}\varrho^2}\right) \quad (3.168)$$

$$u_1(\varrho) = \sqrt{\frac{m\omega_0}{4\pi\hbar}} \left(-\left(-\frac{1}{2}\right)(2\varrho) e^{-\frac{1}{2}\varrho^2} + \varrho e^{-\frac{1}{2}\varrho^2}\right) \quad (3.169)$$

$$u_1(\varrho) = \sqrt{\frac{m\omega_0}{4\pi\hbar}} \left(\varrho e^{-\frac{1}{2}\varrho^2} + \varrho e^{-\frac{1}{2}\varrho^2}\right) \quad (3.170)$$

$$u_1(\varrho) = \sqrt{\frac{m\omega_0}{4\pi\hbar}} 2\varrho e^{-\frac{1}{2}\varrho^2} \quad (3.171)$$

Wie sich leicht einsehen läßt, gilt allgemein, daß die n -te Zustandsfunktion $u_n(\varrho)$ sich aus der n -fachen Anwendung des Erzeugungsoperators $\overline{a^+}$ auf die Grundzustandsfunktion $u_0(\varrho)$ ergibt.

$$u_n(\varrho) = \overline{a^+}^n u_0(\varrho) \quad (3.172)$$

Durch Umkehrung der Substitution von x erhält man schließlich die Zustandsfunktion $u_1(x)$ des ersten angeregten Zustands als Funktion von x .

$$u_1(x) = \sqrt{\frac{m\omega_0}{4\pi\hbar}} 2\sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}} x e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega_0}{\hbar} x^2} \quad (3.173)$$

Die Lösungen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

Die Amplitudenfunktionen $u_n(x)$ sind ebenfalls Lösungen der zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung, wenn man sie mit dem zeitlich oszillierenden Faktor $e^{-iE_n t/\hbar}$ multipliziert.

$$\Psi_n(x, t) = u_n(x) e^{-i\frac{E_n}{\hbar} t} \quad (3.174)$$

Das Ergebnis

Die Abbildung 3.25 zeigt die Darstellung der erhaltenen Eigenwerte E_n und der Amplitudenfunktionen $u_n(x)$ des quantenmechanischen harmonischen Oszillators mit der potentiellen Energie $V(x) = Dx^2/2 = m\omega_0^2 x^2/2$.

Aus den erhaltenen Ergebnissen resultieren die folgenden Unterschiede zum klassischen harmonischen Oszillator:

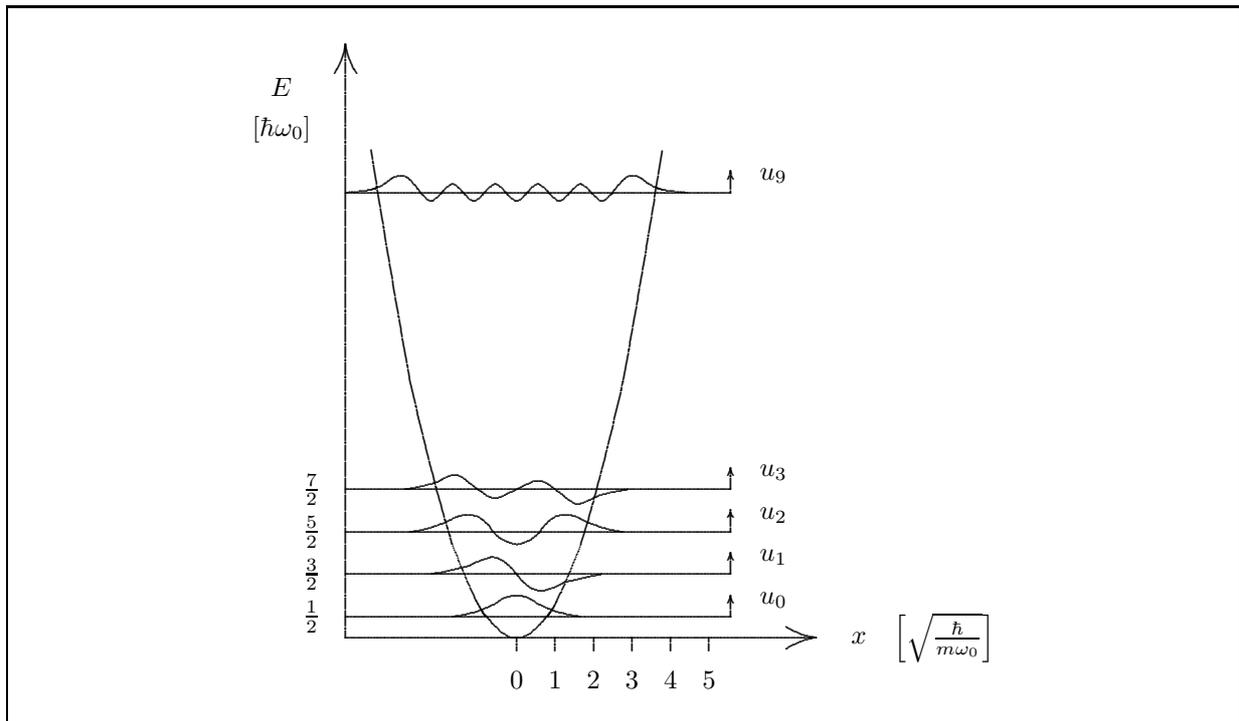


Abbildung 3.25: Quantenmechanischer harmonischer Oszillator inklusive der Energieniveaus und der Amplitudenfunktionen $u_n(x)$. Die Auslenkung x ist in Einheiten von $\sqrt{\hbar/m\omega_0}$ und die Energie E in Einheiten von $\hbar\omega_0$ aufgetragen.

1. Es existiert eine Nullpunktsenergie, d. h. eine minimal mögliche Energie, die aber größer als null ist. Dies folgt aber „lediglich“ aus dem Postulat, daß es eine tiefste Energie gibt.
2. Es existieren nur die diskreten Energieniveaus E_n für den Oszillator.

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0 = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\sqrt{\frac{D}{m}} \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.175)$$

Das bedeutet zum einen, daß mit zunehmender Federkonstante D , also stärkerer Kopplung, die Niveaus weiter auseinanderrücken und die Nullpunktsenergie angehoben wird. Zum anderen bedeutet es, daß mit einer zunehmenden Masse m die Niveaus dichter zusammenrücken und die Nullpunktsenergie absinkt. Dieser durch eine Vergrößerung der Masse hervorgerufene Effekt wird auch als *Isotopie-Effekt* bei molekularen Schwingungen bezeichnet (vergleiche Abschnitt 3.2.4 auf Seite 86).

3. Es ergibt sich für den Grundzustand, im Vergleich zur klassisch zu erwartenden Aufenthaltswahrscheinlichkeit, eine „umgekehrte“ Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten nähern sich mit zunehmendem n der klassischen Erwartung.
4. Es existiert ein Tunneffekt für die „Wände“ des parabolischen Potentialtopfes.

3.2.2 Der anharmonische Oszillator

Die Energie eines zweiatomigen Moleküls A–B als Funktion des Kernabstandes $r = d_{\text{A–B}}$ ist kein quadratisches Potential (mit resultierendem harmonischen Potential), sondern ein sogenanntes Morsepotential (mit resultierender anharmonischer Schwingung der beiden Atome A und B gegeneinander). Ein solches Morsepotential wird in Abbildung 3.26 gezeigt, wobei A definitionsgemäß im Koordinatenursprung $r = 0$

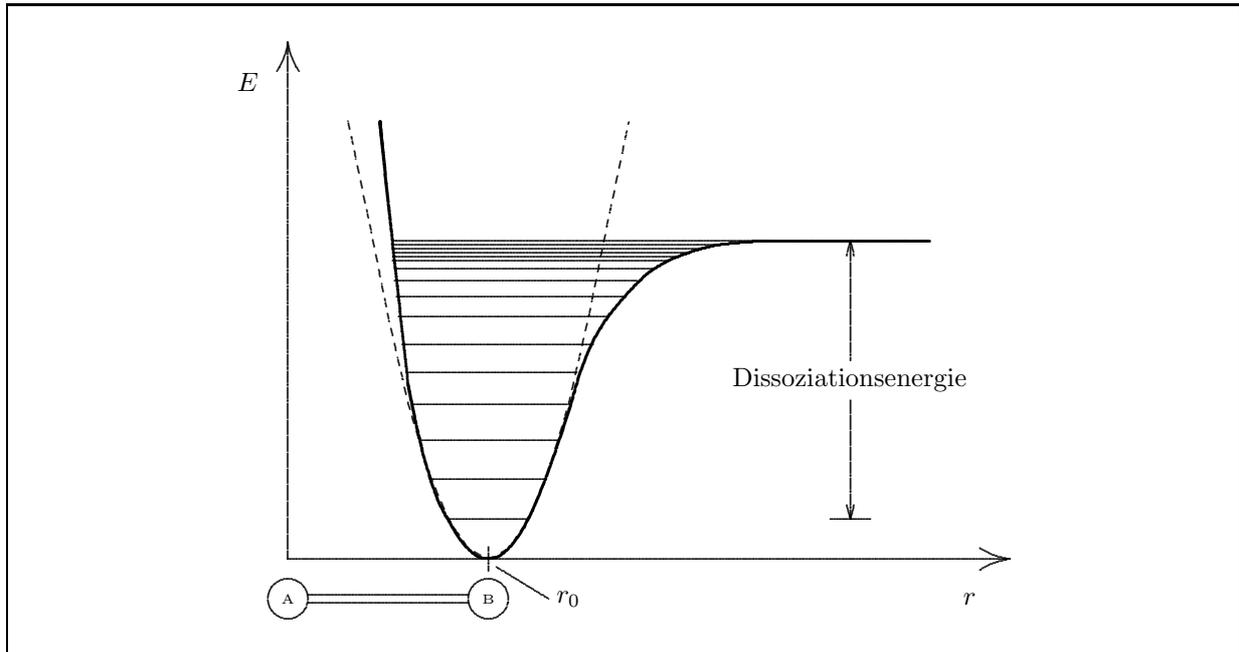


Abbildung 3.26: Quantenmechanischer anharmonischer Oszillator unter dem Einfluß eines MORSE-Potentials (durchgezogene Linie) inklusive der Energieniveaus. Die gestrichelte Linie zeigt zum Vergleich die Potentialkurve $V(x) = D(r - r_0)^2/2$ einer harmonischen Schwingung.

ruht, d. h. es wird in einem Koordinatensystem gearbeitet, bei dem die reduzierte Masse von B relativ zum ruhend gedachten Teilchen A entlang der Koordinate r schwingt.

Bei einer harmonischen Schwingung mit dem Potential $V(x) = D(r - r_0)^2/2$ könnte das Molekül A–B beliebig viel Schwingungsenergie aufnehmen, ohne jemals zu dissoziieren.

Das MORSE-Potential hat dagegen vollkommen andere Eigenschaften:

- Bei $r < r_0$ steigt das Potential schneller an als beim gestrichelten Potential.
- Bei $r > r_0$ hat das Potential einen Wendepunkt.
- Im Grenzfalle $r \rightarrow \infty$ bleibt das Potential konstant, was bedeutet, daß es eine maximale Energiedifferenz für die Trennung der beiden Teilchen A und B gibt. Es existiert eine endliche Dissoziationsenergie E_{Diss} .

In der Umgebung des Abstandes r_0 wird die MORSE-Funktion hinreichend gut durch das quadratische Potential angenähert und damit das Verhalten des Oszillators im Bereich der unteren Schwingungsniveaus, insbesondere der bei Normaltemperatur fast ausschließlich auftretenden Nullpunktsschwingung, durch eine harmonische Schwingung hinreichend gut beschrieben.

Die quantenmechanische Behandlung eines Masseteilchens im MORSE-Potential zeigt nun, daß die Abstände zwischen den erlaubten Schwingungsenergien nicht mehr konstant sind, sondern mit zunehmender Energie immer kleiner werden. Die Zahl der diskreten Schwingungsniveaus bleibt dabei endlich. Oberhalb der Dissoziationsgrenze liegen keine Niveaus mehr, d. h. die jetzt vollkommen freien Atome A und B können jede beliebige (kinetische) Energie aufnehmen.

Auch in der Quantenmechanik sind nur Teilchen in einem Potentialtopf, also gebundene Teilchen, durch diskrete Energieniveaus gekennzeichnet!

3.2.3 Die Born-Oppenheimer-Approximation

Die Definition des MORSE-Potentials mit seinen diskreten Schwingungsniveaus basiert auf der BORN-OPPENHEIMER-Approximation, die wohl eine der bedeutendsten Näherungen in der gesamten Chemie darstellt.

Die Zustandsfunktion $\Psi_i(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, t)$ eines Moleküls, bestehend aus m Atomkernen und n Elektronen, ist in der folgenden Gleichung angegeben, wobei die Variablen \vec{R}_l die Ortskoordinate des Kernes l , \vec{r}_k die Ortskoordinate des Elektrons k und E_i die Gesamtenergie des Moleküls im i -ten stationären Zustand darstellen.

$$\Psi_i(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, t) = \psi_i(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} \quad (3.176)$$

Die Amplitudenfunktion $\psi_i(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ ist (jedenfalls im Prinzip) Lösung der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{k=1}^n \nabla_k^2 - \sum_{l=1}^m \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 - \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^m \frac{Z_l e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_l - \vec{r}_k|} + \sum_{l=1}^{m-1} \sum_{p=l+1}^m \frac{Z_l Z_p e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_l - \vec{R}_p|} + \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{q=k+1}^n \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_k - \vec{r}_q|} \right\} \psi_i(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = E_i \psi_i(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (3.177)$$

Die ersten beiden Operatortermere repräsentieren die kinetische Energie und die letzten drei Operatortermere repräsentieren die potentiellen Energien aufgrund der COULOMB-Wechselwirkungen zwischen den Kernen und Elektronen, den Kernen untereinander und den Elektronen untereinander.

Die Amplitudenfunktion $\psi_i(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ hängt gleichzeitig vom „Verhalten“ der Kerne und Elektronen ab, d. h. das „Verhalten“ eines Elektrons wird von dem der restlichen Elektronen und der Kerne beeinflusst; gleichermaßen wird das „Verhalten“ eines Kernes durch das der restlichen Kerne und der Elektronen beeinflusst. Aufgrund der sehr viel geringen Masse sind nun Elektronen sehr viel weniger träge als die Kerne, d. h. einer Änderung der Kernanordnung und den damit geänderten COULOMB-Kräften werden die Elektronen schnell folgen, einer Änderung der Elektronenanordnung und den damit geänderten COULOMB-Kräften aber die Kerne nur langsam. Aus der „Sicht“ der Kerne sind die Elektronen schnell, fast unendlich schnell. Aus der „Sicht“ der Elektronen sind die Kerne langsam, fast unendlich langsam. Eine durch die Praxis gerechtfertigte Näherung, die BORN-OPPENHEIMER-Näherung, streicht nun die beiden obigen Wörter *fast*, d. h. die BORN-OPPENHEIMER-Approximation geht also davon aus, daß sich die Elektronen einer Änderung der Kernanordnung unendlich rasch anpassen würden, bzw., daß aus der „Sicht“ der Elektronen die Kernbewegungen unendlich langsam wären.

Dies bedeutet:

1. Für die momentane Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Feld der Kerne spielt die momentane Bewegung der Kerne keine Rolle, sondern nur deren momentane Anordnung.
2. Einer Änderung der Kernanordnung folgt verzögerungsfrei die dazu korrespondierende Änderung der Elektronenanordnung; anders formuliert: eine bestimmte Kernanordnung, deren Wahrscheinlichkeit durch die Zustandsfunktion gegeben ist, bedingt zwingend und automatisch die dazu (gemäß 1) korrespondierende Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen.

Damit ergibt sich aber die Möglichkeit, — ohne dies hier mathematisch durchzuführen — die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen und die der Kerne zu entkoppeln und jeweils getrennt zu bestimmen, d. h. die Gesamtfunktion $\psi_i(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ in folgendes Produkt zu separieren:

$$\psi_i(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \phi_\nu \left(\left\{ \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m \right\}_{const}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n \right) \chi_{\nu\mu}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m) \quad (3.178)$$

Folglich muß sich die Energie E_i des molekularen Zustandes i additiv aus der Energie der Elektronen im Zustand ν mit ruhend angenommenen Kerngerüst und der Schwingungsenergie der Kerne im Zustand μ , während die Elektronen im Zustand ν sind, zusammensetzen:

$$E_i = E_\nu + E_{\nu\mu} \quad (3.179)$$

Dabei beschreiben

1. die Funktionen $\phi_\nu(\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ das Verhalten, also die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im ν -ten elektronischen Zustand im Potentialfeld der ruhend gedachten Kerne und
2. die Funktionen $\chi_{\nu\mu}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m)$ das Verhalten, also die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne im μ -ten Schwingungszustand im Gesamtpotential der Elektronen in deren ν -ten Elektronenzustand.

3.2.3.1 Elektronenzustände

Die Amplitudenfunktionen $\phi_\nu(\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ beschreiben das Verhalten der Elektronen im ν -ten elektronischen Zustand unter dem Einfluß des „momentanen“, d. h. ruhenden Kerngerüsts $\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const}$. Diese Funktionen $\phi_\nu(\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ sind (im Prinzip) Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung und hängen natürlich von der Geometrie des fest angenommenen Kerngerüsts bzw. von dessen Potential ab, d. h. die Kernkoordinaten $\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const}$ sind konstant.

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{k=1}^n \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^m \frac{Z_l e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_l - \vec{r}_k|} + \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{q=k+1}^n \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_k - \vec{r}_q|} \right. \\ & \left. + \underbrace{\sum_{l=1}^{m-1} \sum_{p=l+1}^m \frac{Z_l Z_p e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_l - \vec{R}_p|}}_{\substack{\text{Konstantes Kernpotential,} \\ \text{da die Kernkoordinaten } \vec{R}_i \\ \text{konstant sind.}}} \right\} \phi_\nu \left(\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n \right) \\ & = E_\nu \left(\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const} \right) \phi_\nu \left(\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n \right) \quad (3.180) \end{aligned}$$

Für eine bestimmte Kernanordnung $\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const}$ ergibt sich (im Prinzip) aus der SCHRÖDINGER-Gleichung der vollständige Satz von Amplitudenfunktionen $\phi_\nu(\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ und Energien $E_\nu(\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const})$ der verschiedenen möglichen stationären elektronischen Zustände bei diesem vorgegebenen Kerngerüst. Dabei enthält diese Energie $E_\nu(\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const})$ eines bestimmten Elektronenzustandes ν die kinetische und potentielle Energie der Elektronen und die potentielle Energie der ruhenden Kerne. Diese Energie $E_\nu(\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const})$ hängt explizit nur von den Kernkoordinaten $\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const}$ ab, nicht aber von den impliziten Elektronenkoordinaten $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n$, da die für die Kernanordnung $\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const}$ berechneten Elektronenzustände stationär, d. h. unabhängig von den Elektronenkoordinaten sind. Damit kann diese Energie $E_\nu(\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const})$ definitionsgemäß aus der Sicht der Kerne als potentielle Energie verstanden werden. Dies kann wie folgt veranschaulicht werden: Die Energie eines schlafenden Igels, also dessen potentielle Energie, setzt sich zusammen aus der potentiellen Energie des Igels, der potentiellen Energie seiner Flöhe in Ruhe und der kinetischer Energie seiner Flöhe in hüpfender Aktion. Die potentielle Energie des Igels hängt damit nur von der Position des Igels ab, nicht aber von der Position der Flöhe!

Trägt man jetzt für eine zweite Kernanordnung, eine dritte Kernanordnung, usw. die Energien für jeden elektronischen Zustand in ein Energie-Kernkoordinaten-Diagramm, so bilden die Energien E_0 aller möglichen Kernanordnungen die Energiehyperfläche des elektronischen Grundzustandes des Moleküls, die

Energien E_1 die Energiehyperfläche des ersten angeregten Zustandes, die Energien E_2 die Energiehyperfläche des zweiten angeregten Zustandes, usw. Anstelle des Begriffes der Energiehyperfläche wird häufig auch der Begriff der Potentialfläche verwendet, da die Energie einer Potentialfläche, wie oben ausgeführt, explizit nur von der Lage der Kerne und nicht von den Positionen der Elektronen abhängt.^d

Als einfachstes Beispiel sei hier der Fall des H_2 -Moleküls aufgeführt, bei dem für verschiedene feste Kernabstände jeweils die vier energetisch tiefsten Elektronenzustände berechnet wurden, die dann die in Abbildung 3.27 gezeigten Energien ergeben.

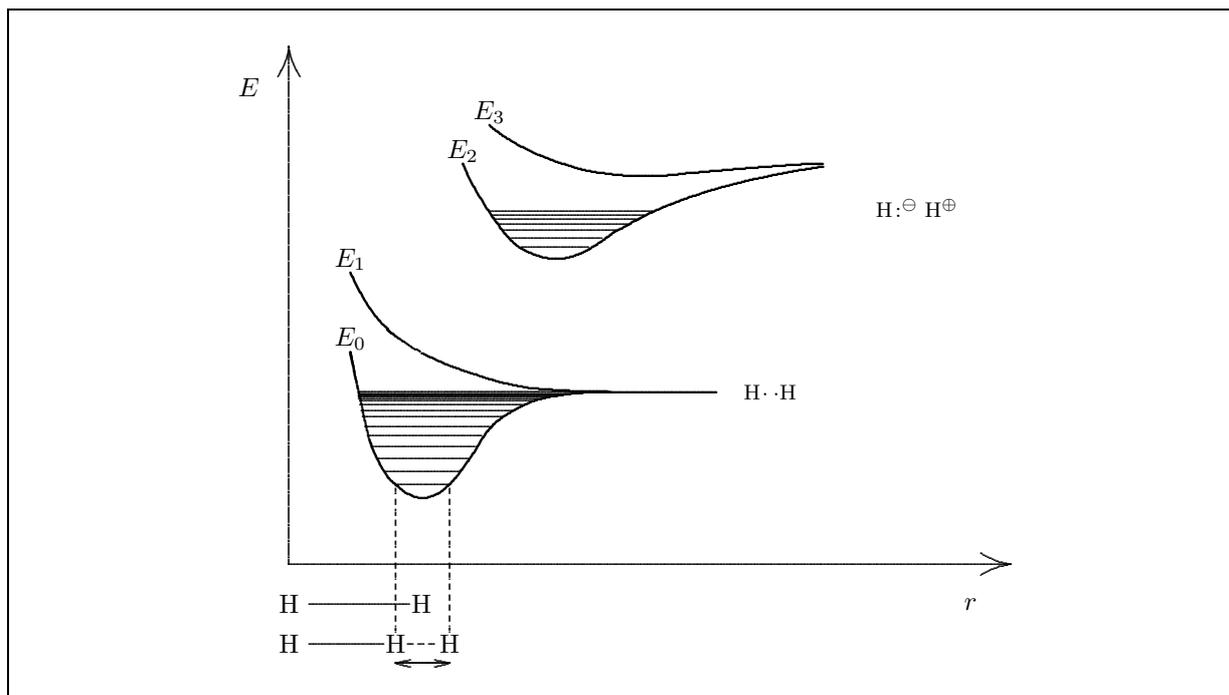


Abbildung 3.27: Die vier energetisch tiefsten Elektronenzustände des Wasserstoffmoleküls. x -Achse: Kern-Kern-Abstand r . y -Achse: Energie E . Der Einfachheit halber sind die Elektronenzustände mit E_0 , E_1 , E_2 und E_3 bezeichnet und nicht mit den sonst üblichen gruppentheoretischen Symbolen.

Die Masse der Atomkerne kommt in der SCHRÖDINGER-Gleichung für die Elektronenzustände nicht vor, d. h. das Ergebnis hängt nicht von den Massen der Kerne ab, wohl aber von deren Ladungen!

3.2.3.2 Schwingungszustände

Die Berechnung der Amplitudenfunktionen $\phi_\nu(\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ der Elektronenzustände beruht darauf, daß das Kerngerüst jeweils als konstant, d. h. mit ruhenden Kernen angenommen wird. Die Atomkerne werden also klassisch behandelt, d. h. Ort \vec{R} und Impuls ($\vec{p} = 0$) werden als gleichzeitig scharf meßbar angenommen. Dies widerspricht dem HEISENBERGSchen Unschärfepinzip und damit einem wesentlichen Postulat der Quantenmechanik. Quantenmechanisch gesehen müssen die Kernbewegungen, also die molekularen Schwingungen des Elektronenzustandes ν , durch die Amplitudenfunktionen $\chi_{\nu\mu}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m)$ beschrieben werden.

Diese Schwingungsfunktionen enthalten nur die Kernkoordinaten, obwohl sich natürlich bei molekularen Schwingungen auch die Elektronenkoordinaten ändern. Da aber die Elektronen praktisch verzögerungsfrei den Kernbewegungen folgen, ist die Elektronenverteilung zu jedem Moment den Kernbewegungen adaptiert und gegeben durch die jeweilige Elektronenzustandsfunktion $\phi_\nu(\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$

^dDiese Potential-„Fläche“ ist bei einem Molekül aus m Atomen $(3m - 6 + 1)$ -dimensional: Die Energie E wird gegen die $3m - 6$ Freiheitsgrade der Kernanordnungen aufgetragen.

für die jeweilige (fixiert angenommene) Kernanordnung $\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const}$ des betrachteten Zeitpunktes. Mit anderen Worten, eine bestimmte Kernanordnung im Verlauf einer molekularen Geometrieänderung bedingt (fast!) momentan eine bestimmte Anordnung der Elektronen, die durch die elektronische Zustandsfunktion für diese Kernanordnung (bereits) gegeben ist. Damit ist aber die Bewegung der Kerne einschließlich der damit gekoppelten Umordnung der Elektronen eindeutig durch die Kernkoordinaten gegeben.

Die Amplitudenfunktionen $\chi_{\nu\mu}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m)$ sind selbstverständlich ebenfalls Lösungen der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$\left\{ -\sum_{l=1}^m \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 + \bar{V}_\nu(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m) \right\} \chi_{\nu\mu}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m) = E_{\nu\mu} \chi_{\nu\mu}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m) \quad (3.181)$$

Der zur Lösung notwendige Potentialoperator $\bar{V}_\nu(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m)$ in Gleichung (3.181), der nur von den Kernkoordinaten abhängt, ist durch die Energiehyperfläche/Potentialfläche $E_\nu(\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const})$ gemäß Gleichung (3.180) für alle möglichen Kernanordnungen gegeben.

Die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung für die Funktionen $\chi_{\nu\mu}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m)$ mit der durch die Potentialfläche gegebenen potentiellen Energie ergibt dann das bekannte Ergebnis, daß in einem Potentialtopf nicht alle Energiewerte der Energiehyperfläche möglich sind, sondern nur einzelne diskrete, eben die erlaubten Schwingungszustände. Die Abbildung 3.28 will diesen Übergang von den klassischen zur quantenmechanischen Beschreibung der Kernbewegungen für die Schwingung auf einer Energiehyperfläche verdeutlichen.

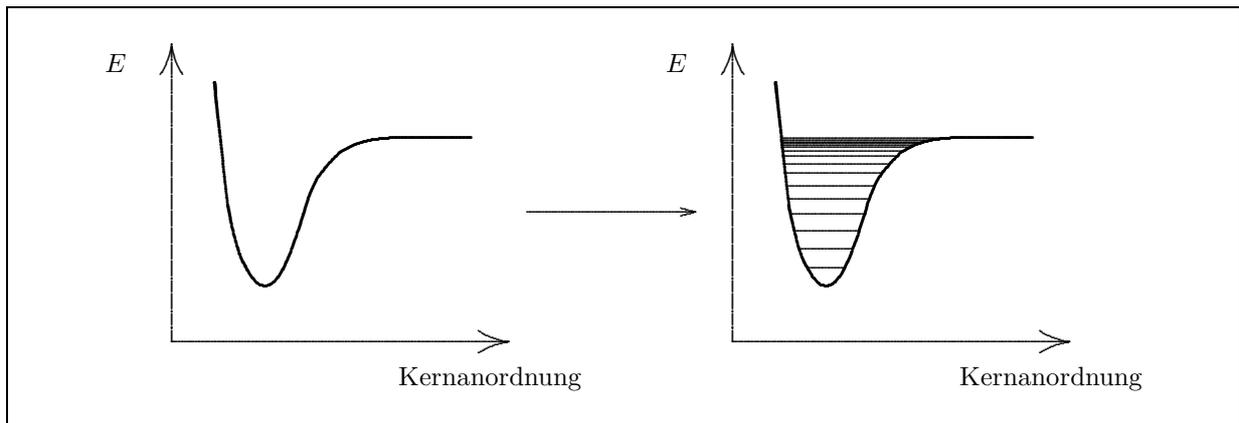


Abbildung 3.28: Bei klassischer Betrachtung der Kernbewegungen ist die Energie der Schwingung kontinuierlich variabel (links im Bild), während bei quantenmechanischer Betrachtung der Kernbewegungen nur diskrete Schwingungsniveaus auf der Potentialfläche zulässig sind (rechts im Bild).

3.2.3.3 Die Bedeutung der Born-Oppenheimer-Approximation

Häufig hört oder liest man, die Bedeutung der BORN-OPPENHEIMER-Approximation liege darin, daß der mathematische Aufwand bei der Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung reduziert werde, denn bei einem Molekül mit m Atomkernen und n Elektronen

- wird zuerst für eine Vielzahl verschiedener ruhender Kernanordnungen jeweils die SCHRÖDINGER-Gleichung für $\phi_\nu(\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m\}_{const}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ gelöst, woraus dann die Potentialflächen für die verschiedenen Elektronenzustände folgen; es handelt sich um ein n -Teilchenproblem;
- wird dann die SCHRÖDINGER-Gleichung für $\chi_{\nu\mu}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m)$ unter Benutzung der erhaltenen Potentialfunktion des jeweils interessierenden Elektronenzustands ν gelöst, woraus sich dann die

Schwingungszustände des Kerngerüsts des jeweils interessierenden Elektronenzustands folgen; es handelt sich um ein m -Teilchenproblem.

Wesentlich ist aber *nicht* die Reduktion eines $(m + n)$ -Teilchenproblems auf ein m -Teilchen- und ein n -Teilchenproblem, sondern vielmehr, daß die für die Diskussion chemischer Probleme elementaren Begriffe

- Elektronenzustand,
- Energiehyperfläche und
- Schwingungszustand

direkt aus der BORN-OPPENHEIMER-Approximation folgen und ohne diese gar nicht definiert wären, denn die Unterscheidung zwischen Elektronenzuständen und Schwingungszuständen ist eine direkte Folge der Separation der Gesamtzustandsfunktion in eine Elektronenzustandsfunktion und eine Kernschwingungsfunktion.

Ohne die Begriffe „Elektronenzustand“, „Energiehyperfläche“ und „Schwingungszustand“ wäre die konzeptionelle Behandlung chemischer Phänomene in der heute bekannten Form undenkbar!

3.2.4 Der Isotopieeffekt

Die Potentialkurve hängt gemäß der BORN-OPPENHEIMER-Approximation nur von den Elektronen und den Kernladungen ab, nicht aber von den Massen der ruhend gedachten Kerne. Daraus folgt, daß die Potentialkurve keinen Isotopieeffekt zeigt.

Dagegen hängen aber bekanntermaßen die Nullpunktsenergie der Schwingungen bzw. die Differenz zwischen den Schwingungsniveaus im vorgegebenen Potential von den Massen der beteiligten, schwingenden Atome ab.

Es gilt, daß je größer die Massen, desto

- tiefer liegt die Nullpunktsenergie und desto
- enger liegen die Schwingungsniveaus.

Daraus ergeben sich z. B. für H_2 und D_2 die folgenden beiden Kurven in Abbildung 3.29, aus denen hervorgeht, daß aufgrund der tieferen Nullpunktsenergie im D_2 die Dissoziationsenergie für D_2 größer ist als für H_2 .

Die H_2 - bzw. $H-X$ -Bindung ist somit leichter zu spalten als die D_2 - bzw. $D-X$ -Bindung; dies kann als kinetischer Isotopieeffekt Einfluß auf die Reaktionskinetik haben, bei der als geschwindigkeitsbestimmender Schritt eine Bindung zum Wasserstoff gespalten wird. Dieser Isotopieeffekt wird umso kleiner, je kleiner der relative Massenunterschied der Isotope ist.

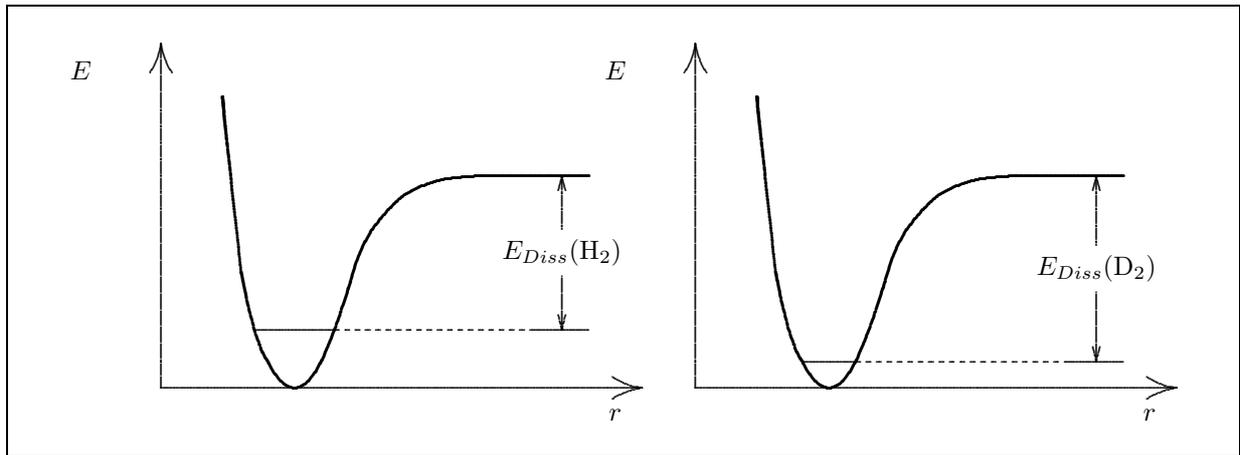


Abbildung 3.29: Die Vergrößerung der Dissoziationsenergie durch die Absenkung der Nullpunktsenergie durch die Vergrößerung der Massen — der Isotopieeffekt.

3.3 Der starre Rotator *oder* Der Drehimpuls

Unter einem starren Rotator verstehen wir eine Masse m , die sich mit dem Impuls \vec{p} im konstanten Abstand $|\vec{r}|$ um einen festen Punkt, also auf der Oberfläche einer Kugel, bewegt und definitionsgemäß die potentielle Energie $V = 0$ besitzt.

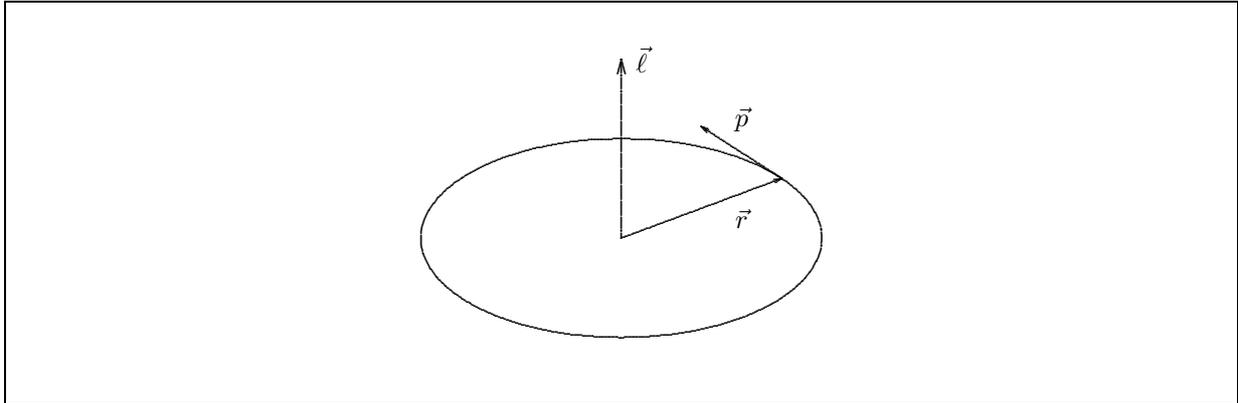


Abbildung 3.30: Der starre Rotator auf einer Kreisbahn mit dem Radius $|\vec{r}|$.

Der klassische Drehimpuls

Eine sich aufgrund einer Zentripetalkraft kreisförmig bewegende Masse (vergleiche Abbildung 3.30) hat den Drehimpuls $\vec{\ell}$, für den die folgenden Beziehungen gelten:

$$\vec{\ell} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = \Theta \vec{\omega} \quad (3.182)$$

In den obigen Gleichungen stellt

- \vec{r} den momentanen Ortsvektor,
- \vec{p} den momentanen Bahnimpuls,
- $\vec{\omega}$ die Winkelgeschwindigkeit (mit $|\vec{\omega}| = d\alpha/dt$) und
- Θ das Trägheitsmoment des Teilchens dar. Das Trägheitsmoment ergibt sich für eine punktförmige Masse m auf einer Kreisbahn durch den Ausdruck $\Theta = m\vec{r}^2$ und für die kinetische Energie des Teilchens gilt $E_{kin} = m\vec{v}^2/2 = m\vec{r}^2\vec{\omega}^2/2 = \Theta\vec{\omega}^2/2$.

Aufgrund der Definition des Vektorprodukts gelten für die drei Komponenten des Drehimpulses ℓ_x , ℓ_y und ℓ_z entlang der x -, y - und z -Achse folgende Gleichungen:

$$\ell_x = yp_z - zp_y \quad (3.183)$$

$$\ell_y = zp_x - xp_z \quad (3.184)$$

$$\ell_z = xp_y - yp_x \quad (3.185)$$

Der „quantenmechanische“ Drehimpuls

Die dazu korrespondierenden Operatoren der Quantenmechanik lauten dann gemäß den Postulaten in Abschnitt 2.1 folgendermaßen:

$$\bar{\ell}_x = i\hbar z \frac{\partial}{\partial y} - i\hbar y \frac{\partial}{\partial z} \quad (3.186)$$

$$\bar{\ell}_y = i\hbar x \frac{\partial}{\partial z} - i\hbar z \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.187)$$

$$\bar{\ell}_z = i\hbar y \frac{\partial}{\partial x} - i\hbar x \frac{\partial}{\partial y} \quad (3.188)$$

Damit muß der Operator für den Gesamtdrehimpuls $\vec{\ell}$ lauten:

$$\vec{\ell} = \vec{e}_x \bar{\ell}_x + \vec{e}_y \bar{\ell}_y + \vec{e}_z \bar{\ell}_z \quad (3.189)$$

Für das skalare Produkt des Drehimpulses $\vec{\ell} \cdot \vec{\ell}$ lautet der korrespondierende Operator:

$$\bar{\ell}^2 = \bar{\ell}_x^2 + \bar{\ell}_y^2 + \bar{\ell}_z^2 \quad (3.190)$$

$$\bar{\ell}^2 = \hbar^2 \left(\left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \right) \quad (3.191)$$

Drehimpulskommutatoren

Nach der Definition des Kommutators für $[\bar{\ell}_x, \bar{\ell}_y]$ gilt folgender Ausdruck:

$$[\bar{\ell}_x, \bar{\ell}_y] = \bar{\ell}_x \bar{\ell}_y - \bar{\ell}_y \bar{\ell}_x \quad (3.192)$$

Setzt man die bereits bekannten Operatoren ein, so erhält man die folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} [\bar{\ell}_x, \bar{\ell}_y] &= \left(i\hbar z \frac{\partial}{\partial y} - i\hbar y \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(i\hbar x \frac{\partial}{\partial z} - i\hbar z \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ &\quad - \left(i\hbar x \frac{\partial}{\partial z} - i\hbar z \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(i\hbar y \frac{\partial}{\partial x} - i\hbar x \frac{\partial}{\partial y} \right) \end{aligned} \quad (3.193)$$

Man multipliziert die Klammern unter Beachtung der Rechenregeln für Operatoren aus.

$$\begin{aligned} [\bar{\ell}_x, \bar{\ell}_y] &= \left(-\hbar^2 z \frac{\partial}{\partial y} \left(x \frac{\partial}{\partial z} \right) + \hbar^2 z \frac{\partial}{\partial y} \left(z \frac{\partial}{\partial x} \right) + \hbar^2 y \frac{\partial}{\partial z} \left(x \frac{\partial}{\partial z} \right) - \hbar^2 y \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial}{\partial x} \right) \right) \\ &\quad - \left(-\hbar^2 x \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial}{\partial y} \right) + \hbar^2 x \frac{\partial}{\partial z} \left(y \frac{\partial}{\partial z} \right) + \hbar^2 z \frac{\partial}{\partial x} \left(z \frac{\partial}{\partial y} \right) - \hbar^2 z \frac{\partial}{\partial x} \left(y \frac{\partial}{\partial z} \right) \right) \end{aligned} \quad (3.194)$$

Jetzt faßt man die Differentialquotienten zusammen, wobei man sich der Produktregel bedienen muß, um die Klammern aufzulösen.

$$\begin{aligned} [\bar{\ell}_x, \bar{\ell}_y] &= \hbar^2 \left(\left(-zx \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} + yx \frac{\partial^2}{\partial z^2} - y \left(\frac{\partial}{\partial x} + z \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} \right) \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(-x \left(\frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} \right) + xy \frac{\partial^2}{\partial z^2} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} - zy \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \right) \right) \end{aligned} \quad (3.195)$$

Es heben sich alle Differentialquotienten zweiter Ordnung gegenseitig auf, so daß sich eine Gleichung ergibt, in der nur noch Differentialquotienten erster Ordnung vorkommen.

$$[\bar{\ell}_x, \bar{\ell}_y] = \hbar^2 \left(-y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (3.196)$$

$$[\overline{\ell_x}, \overline{\ell_y}] = i^2 \hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (3.197)$$

$$[\overline{\ell_x}, \overline{\ell_y}] = i \hbar \left(i \hbar y \frac{\partial}{\partial x} - i \hbar x \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (3.198)$$

$$[\overline{\ell_x}, \overline{\ell_y}] = i \hbar \overline{\ell_z} \quad (3.199)$$

Analog gelten für die beiden anderen Kommutatoren $[\overline{\ell_y}, \overline{\ell_z}]$ und $[\overline{\ell_z}, \overline{\ell_x}]$ die folgenden zwei Gleichungen:

$$[\overline{\ell_y}, \overline{\ell_z}] = i \hbar \overline{\ell_x} \quad (3.200)$$

$$[\overline{\ell_z}, \overline{\ell_x}] = i \hbar \overline{\ell_y} \quad (3.201)$$

Auf ganz ähnliche Weise ließe sich zeigen, daß die folgenden drei Gleichungen für den Kommutator zwischen $\overline{\ell_x}$, $\overline{\ell_y}$ bzw. $\overline{\ell_z}$ und dem Operator $\overline{\ell^2}$ gelten:

$$[\overline{\ell_x}, \overline{\ell^2}] = \overline{\ell_x} \overline{\ell^2} - \overline{\ell^2} \overline{\ell_x} = 0 \quad (3.202)$$

$$[\overline{\ell_y}, \overline{\ell^2}] = \overline{\ell_y} \overline{\ell^2} - \overline{\ell^2} \overline{\ell_y} = 0 \quad (3.203)$$

$$[\overline{\ell_z}, \overline{\ell^2}] = \overline{\ell_z} \overline{\ell^2} - \overline{\ell^2} \overline{\ell_z} = 0 \quad (3.204)$$

Unter Anwendung des Satzes 2.1 auf Seite 42 kann man aus den erhaltenen Gleichungen folgende Schlüsse ziehen:

- Es können nicht zwei der drei Drehimpulskomponenten ℓ_x , ℓ_y und ℓ_z gleichzeitig scharf gemessen werden. Damit kann der Drehimpuls selbst auch nicht scharf gemessen werden, da dies eine gleichzeitige scharfe Messung aller drei Komponenten voraussetzen würde.
- Es ist allerdings eine gleichzeitige scharfe Messung einer — und nur einer — Drehimpulskomponente und dem Skalarprodukt des Drehimpulses $\vec{\ell} \cdot \vec{\ell}$ (Quadrat des Betrages des Drehimpulses) möglich.

Gemäß den Postulaten der Quantenmechanik ergibt sich daraus, daß es weder eine Funktion geben kann, die gleichzeitig Eigenfunktionen zu den Operatoren $\overline{\ell_x}$, $\overline{\ell_y}$ und $\overline{\ell_z}$ ist, noch eine Eigenfunktion zum Operator $\overline{\ell}$ existiert.

Es sollte aber prinzipiell Funktionen geben, die gleichzeitig Eigenfunktion zu $\overline{\ell^2}$ und $\overline{\ell_x}$ respektive $\overline{\ell^2}$ und $\overline{\ell_y}$ respektive $\overline{\ell^2}$ und $\overline{\ell_z}$ sind.^e Die Suche nach diesen Eigenfunktionen wird üblicherweise aus Gründen der mathematischen Bequemlichkeit in Polarkoordinaten anstatt in kartesischen Koordinaten durchgeführt.

Polarkoordinatensystem

Für einen beliebigen Vektor \vec{r} im orthogonalen dreidimensionalen Raum, wie in der Abbildung 3.31 verdeutlicht, gelten die folgende Beziehungen zwischen kartesischen Koordinaten und Polarkoordinaten.

$$d = \sqrt{x^2 + y^2} = \frac{x}{\cos \varphi} = \frac{y}{\sin \varphi} = r \sin \vartheta \quad (3.205)$$

$$r = |\vec{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (3.206)$$

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi \quad (3.207)$$

$$y = r \sin \vartheta \sin \varphi \quad (3.208)$$

$$z = r \cos \vartheta \quad (3.209)$$

$$\vartheta = \arctan \left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z} \right) \quad (3.210)$$

$$\varphi = \arctan \left(\frac{y}{x} \right) \quad (3.211)$$

^eDiese Funktionen müssen ebenfalls Eigenfunktion zum HAMILTON-Operator sein.

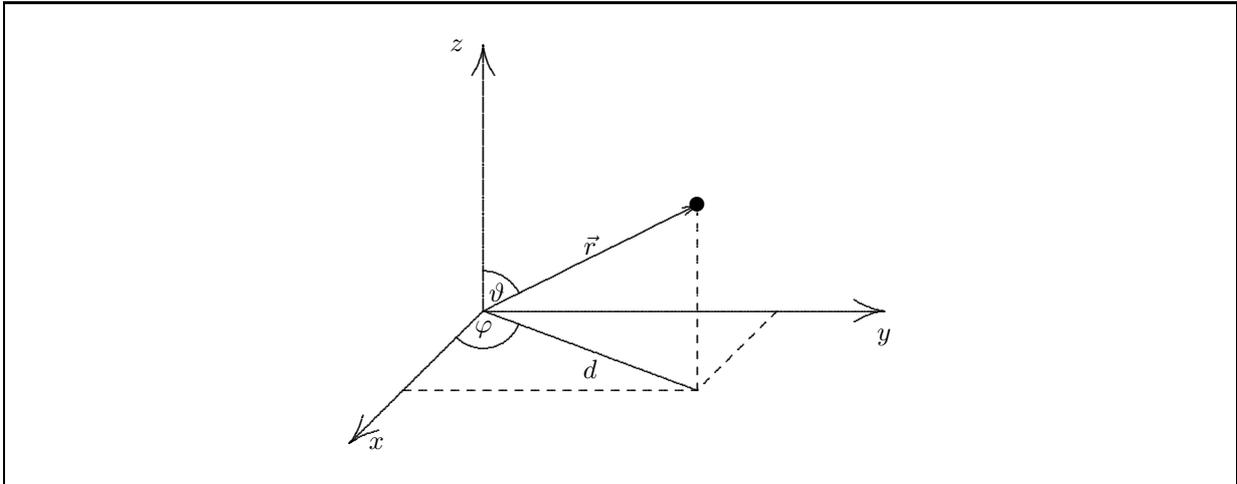


Abbildung 3.31: Ein Vektor \vec{r} im orthogonalen dreidimensionalen Raum kann sowohl durch die kartesischen Koordinaten x, y, z als auch durch die Polarkoordinaten r, ϑ, φ beschrieben werden.

Die Umformung von Differentialquotienten mit kartesischen Koordinaten in Differentialquotienten mit Polarkoordinaten ist für die Transformation vom kartesischen Koordinatensystem ins Polarkoordinatensystem zwar elementar, aber die Ableitungen dieser Regeln sind sehr raum- und zeitaufwendig, weshalb hier nur eine dieser Ableitung beispielhaft durchgeführt wird.

Für die Transformation des Differentialquotienten $\partial/\partial x$, der auf eine beliebige Funktion $f(x, y, z)$ wirkt, in von Polarkoordinaten abhängige Differentialquotienten, die auf eine Funktion $g(r, \varphi, \vartheta)$ wirken, gilt entsprechend der Kettenregel folgende Beziehung.

$$\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial g(r, \varphi, \vartheta)}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial g(r, \varphi, \vartheta)}{\partial \varphi} + \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \frac{\partial g(r, \varphi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \quad (3.212)$$

Im weiteren Verlauf sollen jetzt die drei Differentialquotienten $\partial r/\partial x$, $\partial \varphi/\partial x$ und $\partial \vartheta/\partial x$ bestimmt werden, wobei die sichere Beherrschung der Kettenregel als Ableitungsregel unbedingt notwendig ist.

Für den Ausdruck $\partial r/\partial x$ gilt folgende Umrechnung:

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (3.213)$$

$$\frac{\partial r}{\partial x} = (2x) \left(\frac{1}{2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-\frac{1}{2}} \right) \quad (3.214)$$

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.215)$$

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} \quad (3.216)$$

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \cos \varphi \sin \vartheta \quad (3.217)$$

Der Term $\partial \varphi/\partial x$ läßt sich folgendermaßen umformen:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \arctan(yx^{-1}) \quad (3.218)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = (-1yx^{-2}) \frac{1}{1 + (yx^{-1})^2} \quad (3.219)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{y}{x^2} \frac{1}{x^{-2}(x^2 + y^2)} \quad (3.220)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{y}{x^2 + y^2} \quad (3.221)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{y}{\frac{y^2}{\sin^2 \varphi}} \quad (3.222)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\sin^2 \varphi}{r \sin \vartheta \sin \varphi} \quad (3.223)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\sin \varphi}{r \sin \vartheta} \quad (3.224)$$

Der Differentialquotient $\partial \vartheta / \partial x$ kann letztendlich in folgender Weise umgeformt werden:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \arctan \left(\frac{1}{z} (x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (3.225)$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = (2x) \left(\frac{1}{2z} (x^2 + y^2)^{-\frac{1}{2}} \right) \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{z} (x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}} \right)^2} \quad (3.226)$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{x}{z} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2}} \frac{1}{1 + \frac{1}{z^2} (x^2 + y^2)} \quad (3.227)$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{x}{z} \frac{1}{\frac{x}{\cos \varphi}} \frac{1}{\frac{1}{z^2} (z^2 + x^2 + y^2)} \quad (3.228)$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{x \cos \varphi}{z} \frac{z^2}{x r^2} \quad (3.229)$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{z \cos \varphi}{r^2} \quad (3.230)$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{r \cos \vartheta \cos \varphi}{r^2} \quad (3.231)$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{r} \quad (3.232)$$

Die drei berechneten Terme aus den Gleichungen (3.217), (3.224) und (3.232) können jetzt in die Gleichung (3.212) eingesetzt werden.

$$\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} = \cos \varphi \sin \vartheta \frac{\partial g(r, \varphi, \vartheta)}{\partial r} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial g(r, \varphi, \vartheta)}{\partial \varphi} + \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{r} \frac{\partial g(r, \varphi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \quad (3.233)$$

Betrachtet man nur die Operatoren in der letzten Gleichung, d. h. läßt die Funktionen weg, so erhält man für die Substitution des Differentialquotienten $\partial / \partial x$ in Polarkoordinaten die Gleichung (3.234).

In analoger Weise ließen sich auch die Ersetzungen für die anderen zwei Differentialquotienten $\partial / \partial y$ und $\partial / \partial z$ bestimmen. Da diese Ableitungen aber keine neuen Einsichten bieten, sollen an dieser Stelle nur die Ergebnisse in den Gleichungen (3.235) und (3.236) wiedergegeben werden.

$$\frac{\partial}{\partial x} = \cos \varphi \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \quad (3.234)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \quad (3.235)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \vartheta}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \quad (3.236)$$

Der quantenmechanische Drehimpuls im Polarkoordinatensystem

Mit Hilfe dieser drei Transformationsgleichungen und den Gleichungen (3.207), (3.208) und (3.209) können jetzt die Operatoren $\overline{\ell}_x$, $\overline{\ell}_y$, $\overline{\ell}_z$ und $\overline{\ell}^2$ in eine von Polarkoordinaten abhängige Form gebracht werden.

$$\overline{\ell}_x = -i\hbar \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cot \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (3.237)$$

$$\bar{\ell}_y = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cot \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (3.238)$$

$$\bar{\ell}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (3.239)$$

$$\bar{\ell}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2 \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (3.240)$$

Da der starre Rotator definitionsgemäß durch einen konstanten Radius gekennzeichnet ist, werden die gesuchten Eigenfunktionen zu den Operatoren $\bar{\ell}^2$ und $\bar{\ell}_x$ respektive $\bar{\ell}^2$ und $\bar{\ell}_y$ respektive $\bar{\ell}^2$ und $\bar{\ell}_z$ keine Funktionen von r , sondern nur von ϑ und φ sein.

In der Natur ist keine Richtung gegenüber einer anderen bevorzugt, denn erst wir als Beobachter legen die Ausrichtung eines mathematischen Koordinatensystems nach eigenem Ermessen fest, so daß es also gleichgültig ist, ob nach Eigenfunktionen zu $\bar{\ell}^2$ und $\bar{\ell}_x$ respektive $\bar{\ell}^2$ und $\bar{\ell}_y$ respektive $\bar{\ell}^2$ und $\bar{\ell}_z$ gesucht wird. Es ist allerdings abzusehen, daß eine Eigenfunktion zu einem Operatorpaar nicht gleichzeitig Eigenfunktion zu einem anderen Operatorpaar ist. Wenn nun allgemein in den Lehrbüchern nur über die Eigenfunktion $\mathcal{Y}(\vartheta, \varphi)$ zum Operatorpaar $\bar{\ell}^2$ und $\bar{\ell}_z$ berichtet wird, dann nur deshalb, weil der $\bar{\ell}_z$ -Operator rein mathematisch sehr viel einfacher zu bearbeiten ist als der Operator $\bar{\ell}_x$ oder $\bar{\ell}_y$ und nicht etwa, weil die z -Richtung gegenüber der x - oder y -Richtung ausgezeichnet wäre. Soll also ein Experiment durchgeführt werden, so braucht man nur die Richtung, relativ zu der der Drehimpuls gemessen werden soll/kann, als z -Achse zu definieren.

Die Lösung der Drehimpuls-Eigenwertgleichungen

Im folgenden soll jetzt die Eigenfunktion $\mathcal{Y}(\vartheta, \varphi)$ zum $\bar{\ell}^2$ -Operator mit dem Eigenwert ℓ^2 bestimmt werden. Diese Eigenfunktion beinhaltet gemäß den Postulaten der Quantenmechanik alle Informationen über die am starren Rotator observablen Größen; so ist z. B. die Wahrscheinlichkeit dW , das Teilchen auf der Oberfläche der Kugel im differentiell kleinen Flächenelement dA an der durch die beiden Winkel ϑ und φ definierten Stelle durch $dW = \mathcal{Y}^*(\vartheta, \varphi) \mathcal{Y}(\vartheta, \varphi) dA$ gegeben. Zur Bestimmung dieser Eigenfunktion $\mathcal{Y}(\vartheta, \varphi)$ ist es sinnvoll, sich einmal mehr eines Separationsansatzes zu bedienen. Bei dieser Separation wird die Gesamtfunktion $\mathcal{Y}(\vartheta, \varphi)$ in zwei unabhängige Teilfunktionen $\theta(\vartheta)$ und $\phi(\varphi)$ zerlegt, wobei die Substitution $\mathcal{Y}(\vartheta, \varphi) = \theta(\vartheta)\phi(\varphi)$ gelten soll.

$$\bar{\ell}^2 \mathcal{Y}(\vartheta, \varphi) = \ell^2 \mathcal{Y}(\vartheta, \varphi) \quad (3.241)$$

$$-\frac{\hbar^2}{\sin^2 \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \mathcal{Y}(\vartheta, \varphi) = \ell^2 \mathcal{Y}(\vartheta, \varphi) \quad (3.242)$$

Jetzt wird die Separation durch die Substitution der Funktion $\mathcal{Y}(\vartheta, \varphi)$ durch das Funktionsprodukt $\theta(\vartheta)\phi(\varphi)$ eingeleitet:

$$-\frac{\hbar^2}{\sin^2 \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d}{d\vartheta} \right) + \frac{d^2}{d\varphi^2} \right) \theta(\vartheta)\phi(\varphi) = \ell^2 \theta(\vartheta)\phi(\varphi) \quad (3.243)$$

$$\sin \vartheta \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d}{d\vartheta} \theta(\vartheta)\phi(\varphi) \right) + \frac{d^2}{d\varphi^2} \theta(\vartheta)\phi(\varphi) = -\frac{\sin^2 \vartheta}{\hbar^2} \ell^2 \theta(\vartheta)\phi(\varphi) \quad (3.244)$$

$$\phi(\varphi) \sin \vartheta \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d}{d\vartheta} \theta(\vartheta) \right) + \theta(\vartheta) \frac{d^2}{d\varphi^2} \phi(\varphi) = -\frac{\sin^2 \vartheta}{\hbar^2} \ell^2 \theta(\vartheta)\phi(\varphi) \quad (3.245)$$

$$\frac{1}{\theta(\vartheta)} \sin \vartheta \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d}{d\vartheta} \theta(\vartheta) \right) + \frac{1}{\phi(\varphi)} \frac{d^2}{d\varphi^2} \phi(\varphi) = -\frac{\sin^2 \vartheta}{\hbar^2} \ell^2 \quad (3.246)$$

$$\frac{1}{\theta(\vartheta)} \sin \vartheta \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d}{d\vartheta} \theta(\vartheta) \right) + \frac{\sin^2 \vartheta}{\hbar^2} \ell^2 = -\frac{1}{\phi(\varphi)} \frac{d^2}{d\varphi^2} \phi(\varphi) \quad (3.247)$$

Nach diesen Umformungen hat die Eigenwertgleichung eine Form erreicht, in der die linke Seite nur noch von ϑ und die rechte Seite nur noch von φ abhängt, so daß sich daraus zwei voneinander unabhängige

Differentialgleichungen schreiben lassen, die beide demselben Wert A gleich sind.

$$\frac{1}{\theta(\vartheta)} \sin \vartheta \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d}{d\vartheta} \theta(\vartheta) \right) + \frac{\sin^2 \vartheta}{\hbar^2} \ell^2 = A \quad (3.248)$$

$$-\frac{1}{\phi(\varphi)} \frac{d^2}{d\varphi^2} \phi(\varphi) = A \quad (3.249)$$

Vorerst soll nur die Funktion $\phi(\varphi)$ in der Gleichung (3.249) bestimmt werden.

$$-\frac{1}{\phi(\varphi)} \frac{d^2}{d\varphi^2} \phi(\varphi) = A \quad (3.250)$$

$$\frac{d^2}{d\varphi^2} \phi(\varphi) = -A\phi(\varphi) \quad (3.251)$$

Lösung zu dieser Eigenwertgleichung ist die folgende Funktion:

$$\phi(\varphi) = e^{\pm i\sqrt{A}\varphi} \quad (3.252)$$

Da die Zustandsfunktion $\mathcal{Y}(\vartheta, \varphi)$ eindeutig sein muß und in Polarkoordinaten gearbeitet wird, gelten die folgenden Gleichungen:

$$\mathcal{Y}(\vartheta, \varphi) = \mathcal{Y}(\vartheta, \varphi + 2\pi) \quad (3.253)$$

$$\phi(\varphi) = \phi(\varphi + 2\pi) \quad (3.254)$$

$$e^{\pm i\sqrt{A}\varphi} = e^{\pm i\sqrt{A}(\varphi+2\pi)} \quad (3.255)$$

$$e^{\pm i\sqrt{A}\varphi} = e^{\pm i\sqrt{A}\varphi} \underbrace{e^{\pm i\sqrt{A}2\pi}}_{=1} \quad (3.256)$$

Die letzte Gleichung kann aber nur erfüllt sein, wenn der Term $e^{\pm i\sqrt{A}2\pi}$ gleich eins ist, so daß sich weiter formulieren läßt:

$$e^{\pm i\sqrt{A}2\pi} = \cos(\sqrt{A}2\pi) \pm i \sin(\sqrt{A}2\pi) = 1 \quad (3.257)$$

Daraus ergeben sich die folgenden Bedingungen bezüglich \sqrt{A} :

$$\left. \begin{array}{l} \cos(\sqrt{A}2\pi) = 1 \\ \pm i \sin(\sqrt{A}2\pi) = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \sqrt{A} = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (3.258)$$

Da die Konstante \sqrt{A} , im weiteren der Einfachheit halber nur noch m genannt, alle negativen und positiven ganzen Zahlen einschließlich null annehmen kann, ist es egal, ob das Vorzeichen des Exponenten ein Minus oder ein Plus ist, so daß man also schließlich für die Funktion $\phi(\varphi)$, mit $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, das folgende Ergebnis erhält:

$$\phi(\varphi) = e^{im\varphi} \quad \forall m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (3.259)$$

Für die Funktion $\mathcal{Y}(\vartheta, \varphi)$ gilt also schon einmal folgende Gleichung:

$$\mathcal{Y}(\vartheta, \varphi) = \theta(\vartheta) e^{im\varphi} \quad \forall m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (3.260)$$

Auf die sehr viel kompliziertere Herleitung der Funktion $\theta(\vartheta)$ nach Gleichung (3.248) soll hier verzichtet werden^f und nur das Ergebnis bezüglich der Eigenfunktion $\mathcal{Y}(\vartheta, \varphi)$ zu ℓ_z und ℓ^2 dargestellt und diskutiert werden.

^fDas Ergebnis der einheitlichen Funktion $\theta(\vartheta)$ wird nicht vorgestellt, da dafür die Kenntnis über sogenannte assoziierte LEGENDREpolynome notwendig ist. Die Existenz der im nächsten Absatz eingeführten Laufzahl l ist grundsätzlich auf die iterative Natur der LEGENDREpolynome zurückzuführen. Im weiteren Verlauf dieses Unterkapitels werden jedoch die expliziten Funktionen von $\mathcal{Y}(\vartheta, \varphi)$ für konkrete Laufzahlen m und l vorgestellt werden.

Interessanterweise ist diese Form der Funktion $\mathcal{Y}(\vartheta, \varphi)$ bereits Eigenfunktion zum Operator $\overline{\ell}_z$, da dieser Operator nur auf die Variable φ wirkt.

$$\overline{\ell}_z \mathcal{Y}(\vartheta, \varphi) = \ell_z \mathcal{Y}(\vartheta, \varphi) \quad (3.261)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \theta(\vartheta) e^{im\varphi} = \ell_z \mathcal{Y}(\vartheta, \varphi) \quad (3.262)$$

$$-i\hbar \theta(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \varphi} e^{im\varphi} = \ell_z \mathcal{Y}(\vartheta, \varphi) \quad (3.263)$$

$$-i\hbar \theta(\vartheta) i m e^{im\varphi} = \ell_z \mathcal{Y}(\vartheta, \varphi) \quad (3.264)$$

$$m\hbar \theta(\vartheta) e^{im\varphi} = \ell_z \mathcal{Y}(\vartheta, \varphi) \quad (3.265)$$

$$m\hbar \mathcal{Y}(\vartheta, \varphi) = \ell_z \mathcal{Y}(\vartheta, \varphi) \quad (3.266)$$

$$m\hbar = \ell_z \quad (3.267)$$

Die Eigenfunktion $\mathcal{Y}(\vartheta, \varphi)$ zu den Operatoren $\overline{\ell}_z$ und $\overline{\ell}^2$ hängt von den beiden Quantenzahlen l und m ab⁸. Deshalb werden im weiteren die einzelnen Funktionen von $\mathcal{Y}(\vartheta, \varphi)$ in Abhängigkeit von l und m als $\mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi)$ bezeichnet. Die Funktionen $\mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi)$ werden auch Kugelflächenfunktionen genannt, da sie immer den Funktionswert zu jedem Punkt auf der Oberfläche einer Kugel mit dem Einheitsradius angibt.

Es gelten die folgenden zwei Eigenwertgleichungen bezüglich der Eigenfunktion $\mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi)$ zu den Operatoren $\overline{\ell}_z$ und $\overline{\ell}^2$.

$$\overline{\ell}^2 \mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 \mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (3.268)$$

$$\overline{\ell}_z \mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi) = m\hbar \mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (3.269)$$

Für die Quantenzahlen l und m gelten die folgenden Einschränkungen:

1. Die Quantenzahl l kann die Werte aller positiven ganzen Zahlen einschließlich null annehmen.

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.270)$$

2. Die Quantenzahl m kann die Werte aller ganzen Zahlen von $-l$ bis l annehmen.

$$m = -l, -(l-1), -(l-2), \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, (l-2), (l-1), l \quad (3.271)$$

Aus diesen Ergebnissen lassen sich einige wesentliche Schlußfolgerungen ableiten:

1. Ein starrer Rotator kann nicht alle (klassisch erlaubten) Drehimpulsbeträge aufweisen, sondern nur bestimmte, gemäß der Quantenzahl l erlaubte Werte.

$$\ell^2 = |\vec{\ell}|^2 = |\Theta\vec{\omega}|^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad (3.272)$$

$$\ell = |\vec{\ell}| = |\Theta\vec{\omega}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (3.273)$$

2. Die ℓ_z -Komponente des Drehimpulses kann ebenfalls nicht alle (klassisch erlaubten) Werte annehmen, sondern nur bestimmte, gemäß der Quantenzahl m erlaubte Werte.

$$\ell_z = m\hbar \quad (3.274)$$

3. Die Funktionen $\mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi)$ sind gemäß den Vertauschungsrelationen in Gleichung (3.199) bis (3.201) keine Eigenfunktionen zu $\overline{\ell}_x$ und/oder $\overline{\ell}_y$.

Aufgrund der bereits oben genannten Abhängigkeit zwischen den Quantenzahlen l und m sind nur bestimmte Kombination zwischen l und m möglich. Mit der Festlegung der Quantenzahlen sind aber auch die Eigenwerte ℓ^2 und ℓ_z bestimmt.

Tabelle 3.7 Die ersten neun Eigenwerte für ℓ^2 und ℓ_z in Abhängigkeit zu den Quantenzahlen l und m .

$\mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi)$	l	m	ℓ^2	ℓ_z
$\mathcal{Y}_0^0(\vartheta, \varphi)$	0	0	0	0
$\mathcal{Y}_1^{-1}(\vartheta, \varphi)$	1	-1	$2\hbar^2$	$-\hbar$
$\mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)$	1	0	$2\hbar^2$	0
$\mathcal{Y}_1^1(\vartheta, \varphi)$	1	1	$2\hbar^2$	\hbar
$\mathcal{Y}_2^{-2}(\vartheta, \varphi)$	2	-2	$6\hbar^2$	$-2\hbar$
$\mathcal{Y}_2^{-1}(\vartheta, \varphi)$	2	-1	$6\hbar^2$	$-\hbar$
$\mathcal{Y}_2^0(\vartheta, \varphi)$	2	0	$6\hbar^2$	0
$\mathcal{Y}_2^1(\vartheta, \varphi)$	2	1	$6\hbar^2$	\hbar
$\mathcal{Y}_2^2(\vartheta, \varphi)$	2	2	$6\hbar^2$	$2\hbar$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

In der Tabelle 3.7 sind die ersten neun Kombinationen von l und m , die Funktionsbezeichnungen für $\mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi)$ und die resultierenden Eigenwerte ℓ^2 und ℓ_z aufgeführt.

Es wird aus der Tabelle deutlich, daß bei gleicher Quantenzahl l die Eigenwerte zum Operator $\overline{\ell^2}$ $(2l+1)$ -fach entartet sind und die Eigenwerte zum Operator $\overline{\ell_z}$ symmetrisch um null in Schritten von \hbar verteilt sind.

Die graphische Repräsentation des quantenmechanischen Modells des Drehimpulses

Für die Quantenzahl $l = 1$ folgt für den Betrag des Drehimpulsoperators:

$$|\vec{\ell}| = \sqrt{\ell^2} = \sqrt{2}\hbar \quad (3.275)$$

Diese Aussage allein bedeutet, daß sich die Spitze dieses (in der Richtung nicht festgelegten) Vektors $\vec{\ell}$ irgendwo auf der Oberfläche einer Kugel mit dem Radius $|\vec{\ell}| = \sqrt{2}\hbar$, in deren Mittelpunkt der Ursprung des Vektors liegt, befinden muß. Diese Beliebigkeit der Orientierung wird dadurch eingeschränkt, daß die z -Komponente des Vektors $\vec{\ell}$ entsprechend der Quantenzahl $m = -1, 0, 1$ nur die Werte $\ell_z = -\hbar, 0, \hbar$ annehmen darf. Für $m = 0$ darf sich die Spitze des Drehimpulsvektors nur noch irgendwo auf dem Äquator dieser Kugel bewegen, wenn die z -Achse durch die Pole der Kugel verläuft. In den Fällen mit $m = \pm 1$ muß der Drehimpulsvektor irgendwo auf den 45. Breitengrad ober- bzw. unterhalb des Äquators zeigen, denn nur dann hat die z -Komponente des Vektors den Wert $\pm\hbar$.

In der Abbildung 3.32 wird dieses Verhalten des Drehimpulsvektors für die Quantenzahl $l = 1$ noch einmal graphisch veranschaulicht.

Eine weitere Festlegung der Ausrichtung des Drehimpulsvektors ist aber aus prinzipiellen Gründen nicht mehr möglich, denn wie bereits bekannt, wird dies durch die Vertauschungsrelationen der Operatoren $\overline{\ell_x}$, $\overline{\ell_y}$ und $\overline{\ell_z}$ verboten.

Auf gleiche Weise läßt sich jetzt die Ausrichtung des Drehimpulsvektors für die Quantenzahl $l = 2$ festlegen. Die beschriebene Kugel muß den Radius $|\vec{\ell}| = \sqrt{6}\hbar$ haben und die z -Komponente des Vektors

[§]Die Quantenzahl m wird auch häufig als m_l bezeichnet, weil m von l abhängt.

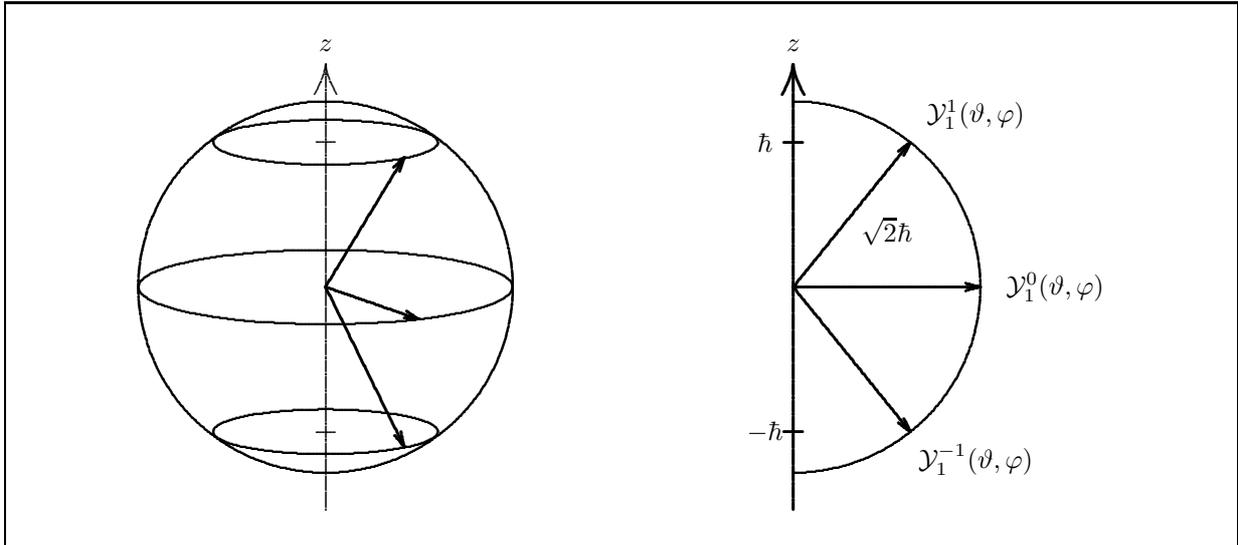


Abbildung 3.32: Der Drehimpulsvektor \vec{l} , der durch die Funktionen $\mathcal{Y}_1^{-1}(\vartheta, \varphi)$, $\mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)$ bzw. $\mathcal{Y}_1^1(\vartheta, \varphi)$ beschrieben wird, kann nur auf ganz bestimmte Breitengrade einer Kugel mit dem Radius $\sqrt{2}\hbar$ zeigen. Die rechte Grafik zeigt einen Teil des Schnittes durch die Kugel auf der linken Seite.

kann die Werte $2\hbar$, \hbar , 0 , $-\hbar$ bzw. $-2\hbar$ annehmen. Damit zeigt die Vektorspitze immer auf den 55., 24. Grad „nördlicher Breite“, 0. Breitengrad (Äquator), 24. oder 55. Grad „südlicher Breite“ der Kugel, wie es in der Abbildung 3.33 noch einmal veranschaulicht wird.

Die komplexen Winkelfunktionen $\mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi)$

Für die Quantenzahlen $l = 0$, $l = 1$ und $l = 2$ sind in den folgenden sechs Gleichungen die Eigenfunktionen $\mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi)$ zu den Operatoren \vec{l}^2 und l_z aufgeführt.

$$\mathcal{Y}_0^0(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} e^{i0\varphi} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad (3.276)$$

$$\mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta e^{i0\varphi} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta \quad (3.277)$$

$$\mathcal{Y}_1^{\pm 1}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi} \quad (3.278)$$

$$\mathcal{Y}_2^0(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1) e^{i0\varphi} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \quad (3.279)$$

$$\mathcal{Y}_2^{\pm 1}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{24\pi}} 3 \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi} \quad (3.280)$$

$$\mathcal{Y}_2^{\pm 2}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{96\pi}} 3 \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi} \quad (3.281)$$

Die Darstellung der komplexen Winkelfunktionen^h

Wie bereits festgestellt, ist das Produkt $[\mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi)]^* \mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi)$ gleich der Wahrscheinlichkeit dW , das Masseteilchen m an der durch ϑ und φ definierten Stelle auf der Kugeloberfläche im differentiell kleinen Flächenelement dA zu finden.

^hDie bisher benutzten Kugeloberflächen mit dem Radius $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ zur graphischen Verdeutlichung des Verhaltens des Drehimpulsvektors eines Teilchens mit der Quantenzahl l darf auf keinen Fall verwechselt werden, mit der Kugel mit dem festen Radius $|\vec{r}|$ auf der sich das Teilchen definitionsgemäß (als starrer Rotator) ausschließlicly bewegen darf.

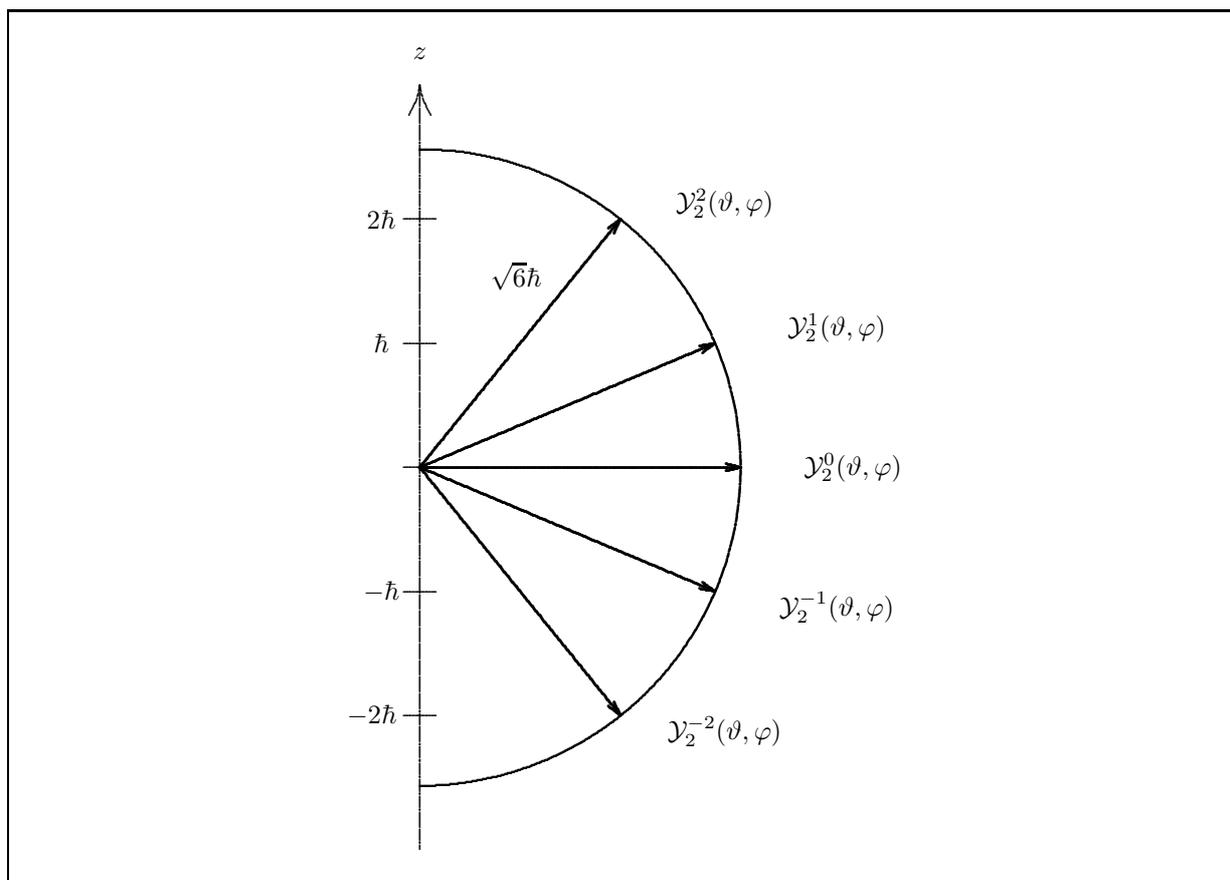


Abbildung 3.33: Der Drehimpulsvektor \vec{l} , der durch die Funktionen $\mathcal{Y}_2^{-2}(\vartheta, \varphi)$, $\mathcal{Y}_2^{-1}(\vartheta, \varphi)$, $\mathcal{Y}_2^0(\vartheta, \varphi)$, $\mathcal{Y}_2^1(\vartheta, \varphi)$ bzw. $\mathcal{Y}_2^2(\vartheta, \varphi)$ beschrieben wird, kann nur auf den 24. und 55. Grad „nördlicher Breite“, den Äquator (0. Breitengrad) und den 24. und 55. Grad „südlicher Breite“ einer Kugel mit dem Radius $\sqrt{6}\hbar$ zeigen, wie es der Schnitt durch eine solche Kugel zeigt.

Die Funktion $\mathcal{Y}_0^0(\vartheta, \varphi)$ hat für alle Werte von ϑ und φ den gleichen Funktionswert $\sqrt{1/4\pi}$. Damit ist die Wahrscheinlichkeit das Teilchen, das durch diese Funktion beschrieben wird, auf der Oberfläche der Kugel zu finden, überall gleich groß.

Die Funktionen $\mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)$ bzw. $[\mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)]^* \mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)$ lassen sich, wie in der Abbildung 3.34 zu sehen ist, graphisch noch sehr leicht darstellen, wobei für die Funktion $[\mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)]^* \mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)$ gilt:

$$[\mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)]^* \mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi) = [\mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)]^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \vartheta \quad (3.282)$$

Die dreidimensionale Repräsentation der Funktion $\mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi)$ geschieht dadurch, daß der Funktionswert $\mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi)$ bzw. dessen „Quadrat“ $\mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi)^* \mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi)$ an einer bestimmten Stelle (ϑ, φ) auf der Kugeloberfläche durch die Länge eines im Kugelmittelpunkt beginnenden und in Richtung der Stelle (ϑ, φ) zeigenden Vektors angezeigt wird.

Die Spitzen dieser Vektoren bilden unterschiedlich komplizierte „Gebilde“ im dreidimensionalen Raum. Im Falle der Funktion $\mathcal{Y}_0^0(\vartheta, \varphi)$ ist dieses „Gebilde“ eine Kugel; für die Funktion $\mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)$ bzw. dessen „Quadrat“ $\mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)^* \mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)$ wird eine „Doppelkugel“ bzw. eine „Doppelkeule“ erhalten, wie in Abbildung 3.35 als Schnitt durch dieses dreidimensionale „Gebilde“ gezeigt ist.

Die in Abbildung 3.35 gezeigten „Gebilde“ sind (noch) keine Orbitale, wenngleich das Orbital p_z häufig in dieser (falschen) Art repräsentiert wird.

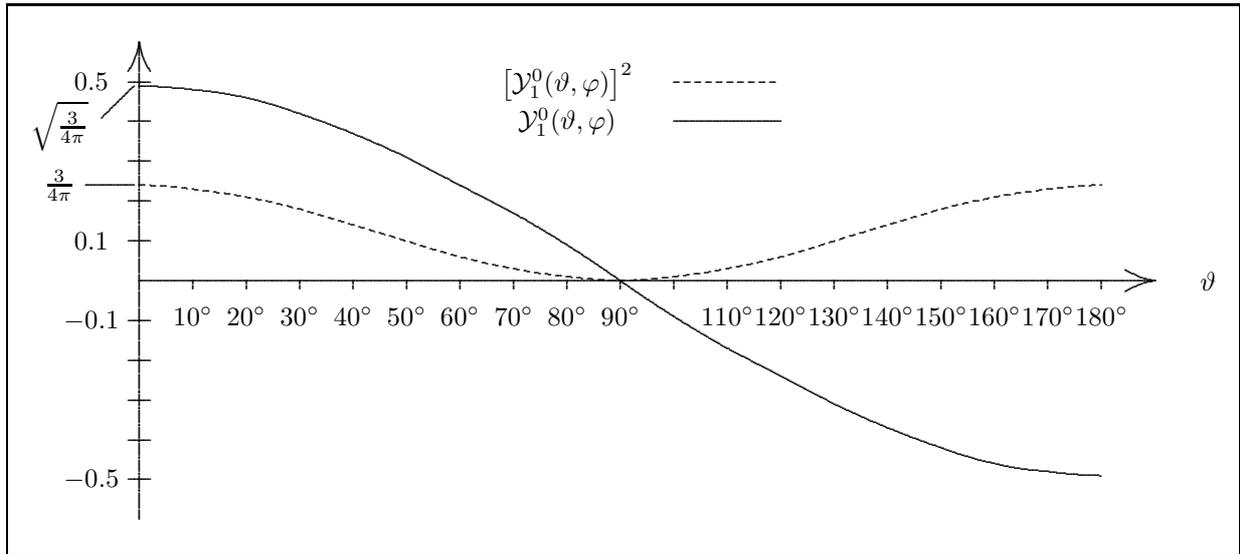


Abbildung 3.34: Die graphische Darstellung der Kugelflächenfunktionen $\mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)$ bzw. $[\mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)]^2$. Der Winkel ϑ ist in Grad angegeben. Die Maxima der Funktionen haben die Werte $\sqrt{3/4\pi}$ bzw. $3/4\pi$.

Um es nochmals zu verdeutlichen: Die in der „Doppelkeule“ als Vektorlängen aufgetragenen Werte der Funktion $[\mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)]^2$ sind proportional der Wahrscheinlichkeit, daß der Ortsvektor \vec{r} (mit fester Länge $|\vec{r}|$) des durch die Funktion $\mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)$ beschriebenen Masseteilchens den Winkel ϑ mit der z -Achse bildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens, das ja auf die Oberfläche einer Kugel mit Radius $|\vec{r}|$ beschränkt ist, ist gleich null in der x - y -Ebene (auf dem Äquator) und maximal an den Schnittpunkten mit der z -Achse (an den Polen). Es handelt sich also bei der x - y -Ebene um eine Knotenebene.

Diese Vektoren haben folglich nichts, aber auch gar nichts mit den in der in Abbildung 3.32 und Abbildung 3.33 gezeigten projizierten Vektoren der Drehimpulse des starren Rotators zu tun.

Ganz analog zur Funktion $\mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)$ ließen sich auch die Funktionen $\mathcal{Y}_1^{\pm 1}(\vartheta, \varphi)$ in eine solche „Doppelkugel-Darstellung“ projizieren, wenn diese Funktionen nicht komplex wären. Aus diesem Grund kann nur die Funktion $[\mathcal{Y}_1^{\pm 1}(\vartheta, \varphi)]^* \mathcal{Y}_1^{\pm 1}(\vartheta, \varphi)$ dargestellt werden, wie es in der Abbildung 3.36 geschehen ist.

$$[\mathcal{Y}_1^{\pm 1}(\vartheta, \varphi)]^* \mathcal{Y}_1^{\pm 1}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{2} \frac{3}{4\pi} \sin^2 \vartheta = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \vartheta \quad (3.283)$$

In den Zuständen, die durch die Funktionen $\mathcal{Y}_1^{+1}(\vartheta, \varphi)$ bzw. $\mathcal{Y}_1^{-1}(\vartheta, \varphi)$ beschrieben werden, ist für den Ortsvektor \vec{r} des Teilchens die Wahrscheinlichkeit null, einen Winkel von $\vartheta = 0^\circ$ oder $\vartheta = 180^\circ$ zur z -Achse einzunehmen. Andererseits ist für den Ortsvektor \vec{r} des Teilchens die Wahrscheinlichkeit maximal, einen Winkel von $\vartheta = 90^\circ$ zur z -Achse einzunehmen. In anderen Worten bedeutet das, daß das Teilchen auf der Kugelschale niemals an den Polen und am häufigsten am Äquator zu finden ist.

Die Zustandsfunktionen mit $m \neq 0$ sind alle komplex, so daß es aufgrund ihrer Unanschaulichkeit nicht vorteilhaft ist, mit ihnen weiter zu arbeiten. Statt dessen werden ihre Linearkombinationen verwendet, was durchaus erlaubt ist, da die Linearkombination von entarteten Eigenfunktionen zu einem Operator ebenfalls Eigenfunktion zu diesem Operator mit gleichem Eigenwert ist.¹

Die reellen Winkelfunktionen $\mathcal{S}_{l,|m|}^\pm(\vartheta, \varphi)$

Durch eine geschickte Linearkombination ist es möglich, aus zwei komplexen, bezüglich $\overline{\ell^2}$ entarteten Zu-

¹Der Beweis dieses Satzes ist in Abschnitt 6.2.3 zu finden.

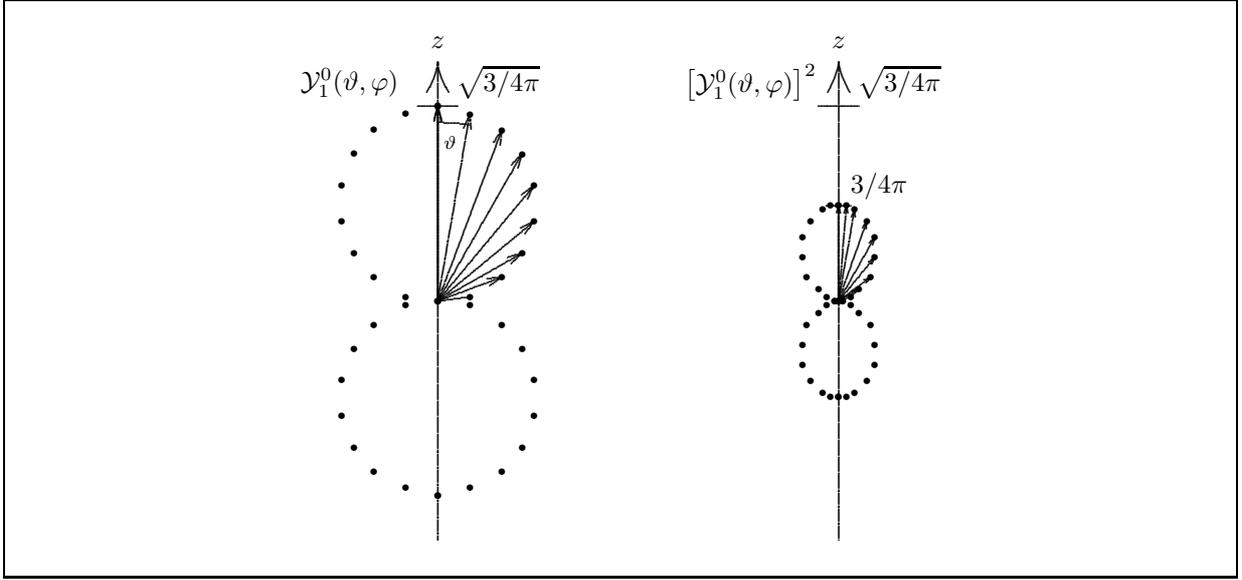


Abbildung 3.35: Der Schnitt durch die Spezialdarstellungen der Kugelflächenfunktionen $\mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)$ (links im Bild) und $[\mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)]^2$ (rechts im Bild). Die einzelnen Punkte der Graphen werden durch die Endpunkte der Vektoren gebildet, deren Winkel zur z -Achse gleich dem jeweiligen Winkel ϑ ist und deren Länge gleich dem Betrag des Funktionswertes von $\mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)$ bzw. $[\mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi)]^2$ auf der nicht eingezeichneten Kugeloberfläche mit festem Radius $|\vec{r}|$ für den jeweiligen Winkel ϑ ist.

standsfunktionen, zwei reelle aber immer noch bezüglich $\bar{\ell}^2$ entartete Zustandsfunktionen zu formulieren.^j

$$\mathcal{S}_{l,|m|}^+(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mathcal{Y}_l^{+|m|}(\vartheta, \varphi) + \mathcal{Y}_l^{-|m|}(\vartheta, \varphi) \right) \quad (3.284)$$

$$\mathcal{S}_{l,|m|}^-(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{i\sqrt{2}} \left(\mathcal{Y}_l^{+|m|}(\vartheta, \varphi) - \mathcal{Y}_l^{-|m|}(\vartheta, \varphi) \right) \quad (3.285)$$

Diese reellen Funktionen sind zwar noch Eigenfunktion zu $\bar{\ell}^2$, aber nicht mehr zu $\bar{\ell}_z$, denn die Eigenfunktionen $\mathcal{Y}_l^{+|m|}(\vartheta, \varphi)$ und $\mathcal{Y}_l^{-|m|}(\vartheta, \varphi)$ sind bezüglich des $\bar{\ell}_z$ -Operators nicht entartet!

In den Lehrbüchern werden die auf diese Weise erhaltenen Funktionen häufig verwendet.

$$\mathcal{S}_{0,0}(\vartheta, \varphi) = \mathcal{Y}_0^0(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad (3.286)$$

$$\mathcal{S}_{1,0}(\vartheta, \varphi) = \mathcal{Y}_1^0(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta \quad (3.287)$$

$$\mathcal{S}_{1,1}^+(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi \quad (3.288)$$

$$\mathcal{S}_{1,1}^-(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi \quad (3.289)$$

$$\mathcal{S}_{2,0}(\vartheta, \varphi) = \mathcal{Y}_2^0(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \quad (3.290)$$

$$\mathcal{S}_{2,1}^+(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{12\pi}} 3 \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi \quad (3.291)$$

^jAbweichend von der in der Literatur üblicherweise benutzten Konvention für die linearkombinierten Kugelflächenfunktionen wird hier die Schreibweise $\mathcal{S}_{l,|m|}^\pm(\vartheta, \varphi)$ verwendet, um bei gleichbleibender Funktionsbezeichnung \mathcal{S} noch die Information über die additive oder subtraktive Linearkombination zu erhalten.

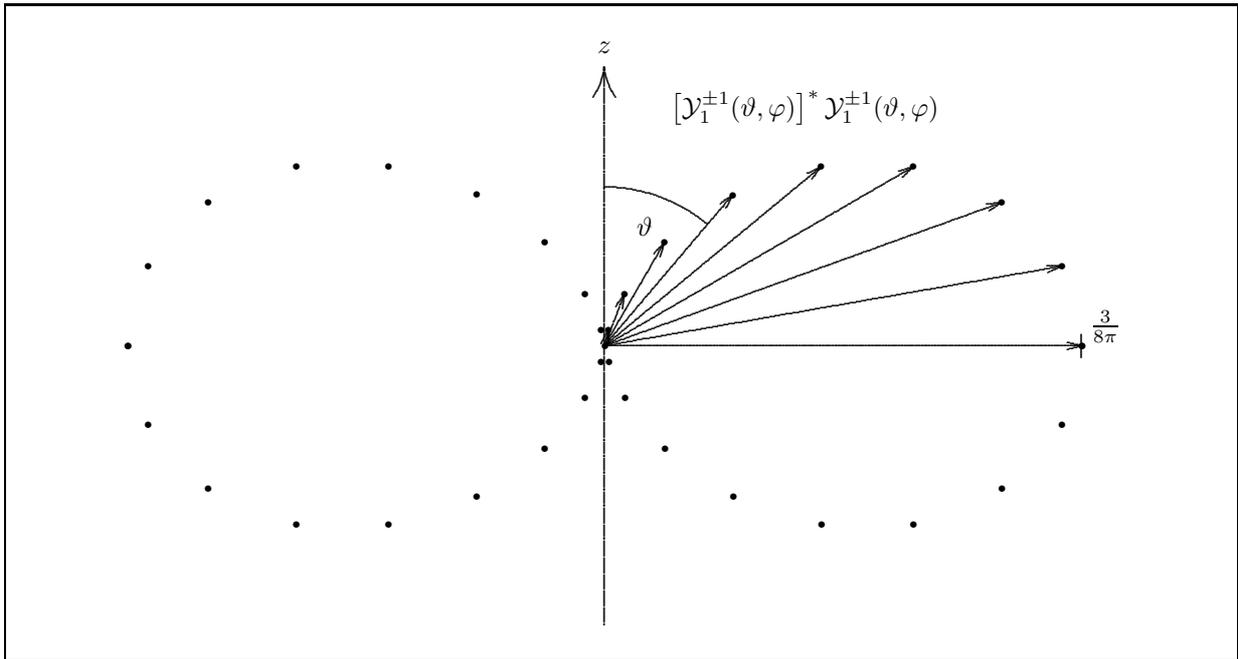


Abbildung 3.36: Der Schnitt durch die Kugelflächenfunktion $[\mathcal{Y}_1^{\pm 1}(\vartheta, \varphi)]^* \mathcal{Y}_1^{\pm 1}(\vartheta, \varphi)$. Zu jedem Winkel ϑ im Polarkoordinatensystem korrespondiert ein Vektor, dessen Länge durch den Funktionswert beim Winkel ϑ bestimmt wird. Die Länge des Vektors ist damit proportional der Wahrscheinlichkeit das Teilchen in der durch den Vektor vorgegebenen Richtung auf der Kugeloberfläche mit dem Radius $|\vec{r}|$, auf der sich das Teilchen ausschließlich bewegen darf, zu finden.

$$\mathcal{S}_{2,1}^-(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{12\pi}} 3 \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi \quad (3.292)$$

$$\mathcal{S}_{2,2}^+(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{48\pi}} 3 \sin^2 \vartheta \cos(2\varphi) \quad (3.293)$$

$$\mathcal{S}_{2,2}^-(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{48\pi}} 3 \sin^2 \vartheta \sin(2\varphi) \quad (3.294)$$

Die Darstellung der reellen Winkelfunktionen

Im folgenden sollen diese Funktionen auf verschiedene Weisen graphisch veranschaulicht werden.

Eine sehr anschauliche Art der Darstellung dieser Funktionen besteht darin, sich das Masseteilchen wieder auf der Oberfläche einer Kugel vorzustellen und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit durch unterschiedliche Punktdichten zu repräsentieren. In Bereichen, in denen die Punktdichte gering ist, wäre das Teilchen selten zu finden. Dagegen wäre das Teilchen häufiger in den Bereichen anzutreffen, in denen die Punktdichte groß ist. Diese Betrachtungsweise würde der experimentellen Vorgehensweise entsprechen, das Teilchen, welches sich auf der Kugeloberfläche bewegt, viele Male hintereinander auf dasselbe Bild zu photographieren.

Stellt man die Funktion $[\mathcal{S}_{0,0}(\vartheta, \varphi)]^2$ auf diese Weise dar, dann ergibt sich, wie in Abbildung 3.37 gezeigt, das Bild einer Kugel, die vollkommen gleichmäßig mit Punkten bedeckt ist, da die Funktion $[\mathcal{S}_{0,0}(\vartheta, \varphi)]^2$ über ihren gesamten Definitionsbereich immer den gleichen Funktionswert liefert. Das bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen an einer beliebigen Stelle auf der Kugeloberfläche zu finden, gleich groß ist. Daraus folgt selbstverständlich, daß die Funktion $\mathcal{S}_{0,0}(\vartheta, \varphi)$ weder Maxima noch Minima besitzt.

Die Darstellung der Funktion $[\mathcal{S}_{1,0}(\vartheta, \varphi)]^2$, entsprechend der Abbildung 3.37, in Abbildung 3.38 ergibt eine Charakteristik, bei der die beiden Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeit jeweils an den Polen der

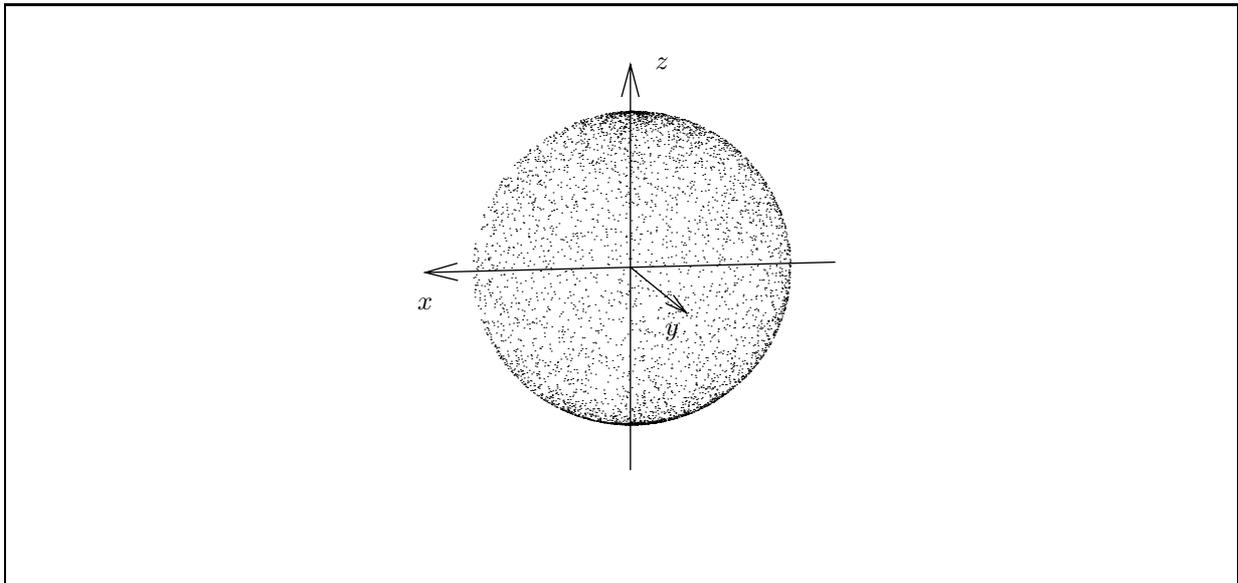


Abbildung 3.37: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens, das sich in einem Zustand befindet, der durch die Funktion $\mathcal{S}_{0,0}(\vartheta, \varphi)$ beschrieben wird, wobei sich das Teilchen auf der Oberfläche der Kugel mit dem Radius r bewegt. Entsprechend des Profils der Funktion $[\mathcal{S}_{0,0}(\vartheta, \varphi)]^2$ wurden für diese Abbildung, aus Gründen der größeren Transparenz nur auf der vorderen Hälfte der Kugel, 5000 Punkte zufällig verteilt. Die Punktdichte und damit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist über die gesamte Kugeloberfläche gleich groß; die Häufung an den Polen ist perspektivisch bedingt und deshalb nur scheinbar.

Kugel liegen. Am Äquator erreicht die Aufenthaltswahrscheinlichkeit den Minimalwert null. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten auf der Nord- und Südhalbkugel sind absolut identisch, d. h. sie sind bezüglich der x - y -Ebene spiegelsymmetrisch verteilt.

Um sich dem Verhalten der Funktionen $\mathcal{S}_{1,1}^{\pm}(\vartheta, \varphi)$ zu nähern, wird erst einmal der jeweils identische ϑ -abhängigen Teil in Abbildung 3.39 in der bereits bekannten Spezialdarstellung veranschaulicht. Für die Winkel $\vartheta = 0^\circ$ und $\vartheta = 180^\circ$ sind die Funktionswerte minimal und null. Dagegen sind die Funktionswerte für den Winkel $\vartheta = 90^\circ$ maximal.

Dieser Teil der Funktionen $\mathcal{S}_{1,1}^{\pm}(\vartheta, \varphi)$ stellt einen Torus um die z -Achse dar, aus dem jetzt durch Multiplikation mit $\cos \varphi$ bzw. $\sin \varphi$ in den Abbildungen 3.40 und 3.42 die beiden Doppelkugeln „herausgeschnitten“ werden. Für die Funktion $\mathcal{S}_{1,1}^+(\vartheta, \varphi)$ ergibt sich im Falle des Winkels $\vartheta = 90^\circ$ eine Achsensymmetrie zur y -Achse, bei der die Funktionswerte für die Winkel $\varphi = 90^\circ$ und $\varphi = 270^\circ$ null betragen. Für den Winkel $\vartheta = 90^\circ$ bei gleichzeitigen Winkeln $\varphi = 0^\circ$ oder $\varphi = 180^\circ$ erreicht die Funktion $\mathcal{S}_{1,1}^+(\vartheta, \varphi)$ ihre maximalen Funktionswerte.

Für andere Winkel ϑ ergeben sich ähnliche Darstellungen, bei denen allerdings die Radien der beiden Kreise immer kleiner werden, bis die Radien für die Winkel $\vartheta = 0^\circ$ und $\vartheta = 180^\circ$ null werden. Die beiden Kreise müssen sich dabei für jeden Winkel ϑ im Ursprung berühren. Aufgrund dieser Charakteristik ergibt sich für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens auf der Kugeloberfläche eine Spiegelsymmetrie bezüglich der y - z -Ebene. Diese Charakteristik läßt sich durch eine Punktdichtedarstellung in der Abbildung 3.41 noch einmal auf etwas anschaulichere Weise verdeutlichen.

Wie bereits erwähnt, sind für die Funktion $\mathcal{S}_{1,1}^+(\vartheta, \varphi)$ die Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens erreicht, wenn für die Winkel ϑ und φ gilt: $\vartheta = 90^\circ$ und $\varphi = 0^\circ$ respektive $\vartheta = 90^\circ$ und $\varphi = 180^\circ$. Von den beiden punktförmigen Maxima bis zu dem „Längengrad“ des Minimums hin, nimmt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens kontinuierlich ab.

Für die Funktion $\mathcal{S}_{1,1}^-(\vartheta, \varphi)$ sieht die Charakteristik des Funktionsverlauf ganz ähnlich aus. Es ergibt sich, ganz in Entsprechung zur Funktion $\mathcal{S}_{1,1}^+(\vartheta, \varphi)$, im Falle des Winkels $\vartheta = 90^\circ$, eine Achsensymmetrie zur x -Achse, bei der die Funktionswerte für die Winkel $\varphi = 0^\circ$ und $\varphi = 180^\circ$ null betragen. Für den Winkel

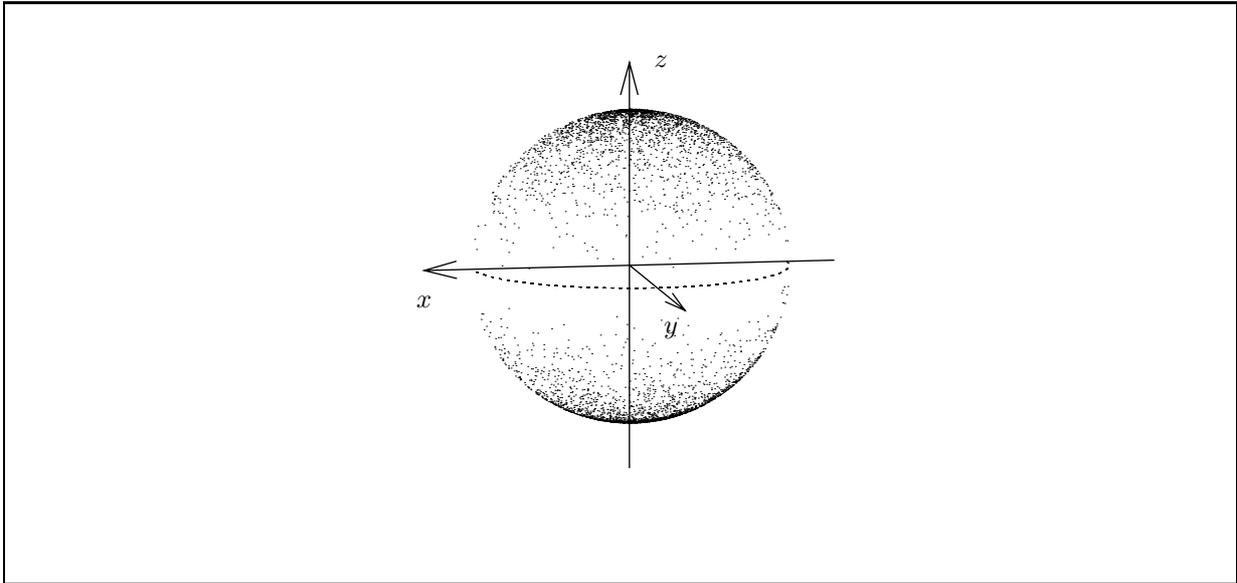


Abbildung 3.38: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens, das sich in einem Zustand befindet, der durch die Funktion $\mathcal{S}_{1,0}(\vartheta, \varphi)$ beschrieben wird, wobei sich das Teilchen auf der Oberfläche der Kugel mit dem Radius r bewegt. Entsprechend des Profils der Funktion $[\mathcal{S}_{1,0}(\vartheta, \varphi)]^2$ wurden für diese Abbildung, aus Gründen der größeren Transparenz nur auf der vorderen Hälfte der Kugel, 5000 Punkte zufällig verteilt. In Bereichen großer Punktdichten ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Teilchen hoch. Auf dem Äquator (in der x - y -Ebene) ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen anzutreffen, gleich null.

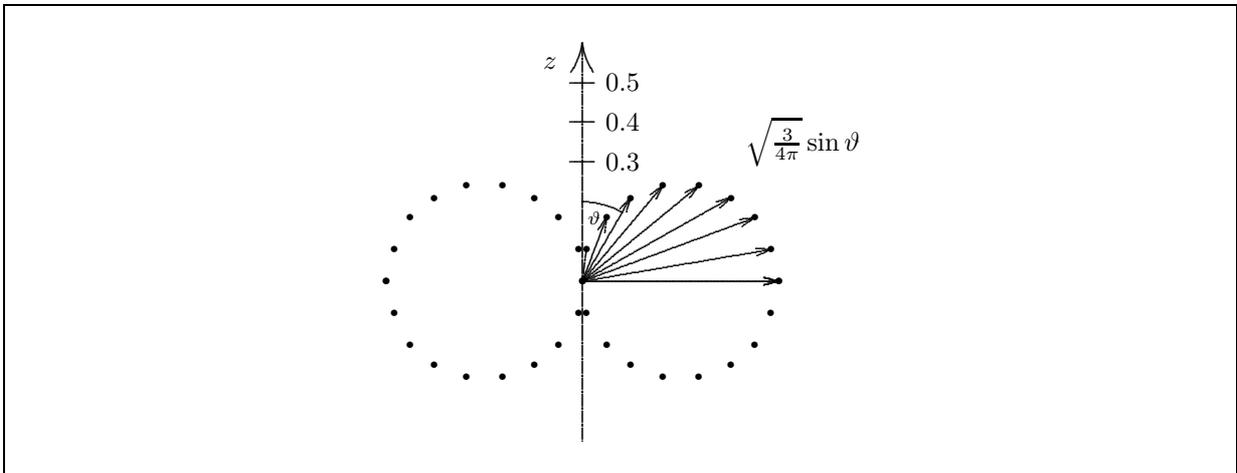


Abbildung 3.39: Der Schnitt durch die Spezialdarstellung des Funktionsteils $\sqrt{3/4\pi} \sin \vartheta$. Die Länge der Vektoren sind gleich den jeweiligen Funktionswerten auf der Oberfläche der Kugel mit festem Radius $|\vec{r}|$ für die jeweiligen Winkel ϑ .

$\vartheta = 90^\circ$ bei gleichzeitigen Winkeln $\varphi = 90^\circ$ und $\varphi = 270^\circ$ erreicht die Funktion $\mathcal{S}_{1,1}^-(\vartheta, \varphi)$ ihre maximalen Funktionswerte.

Für andere Winkel ϑ ergeben sich, wieder in Entsprechung zur Funktion $\mathcal{S}_{1,1}^+(\vartheta, \varphi)$, ähnliche Darstellungen, bei denen die Radien der beiden Kugel immer kleiner werden, bis die Radien für die Winkel $\vartheta = 0^\circ$ und $\vartheta = 180^\circ$ null werden. Die beiden Kugeln müssen sich dabei für jeden Winkel ϑ im Ursprung berühren. Aufgrund dieser Charakteristik ergibt sich eine Spiegelsymmetrie bezüglich der x - z -Ebene.

Diese Charakteristik läßt sich wieder, wie in der Abbildung 3.43 geschehen, durch eine Punktdichtedar-

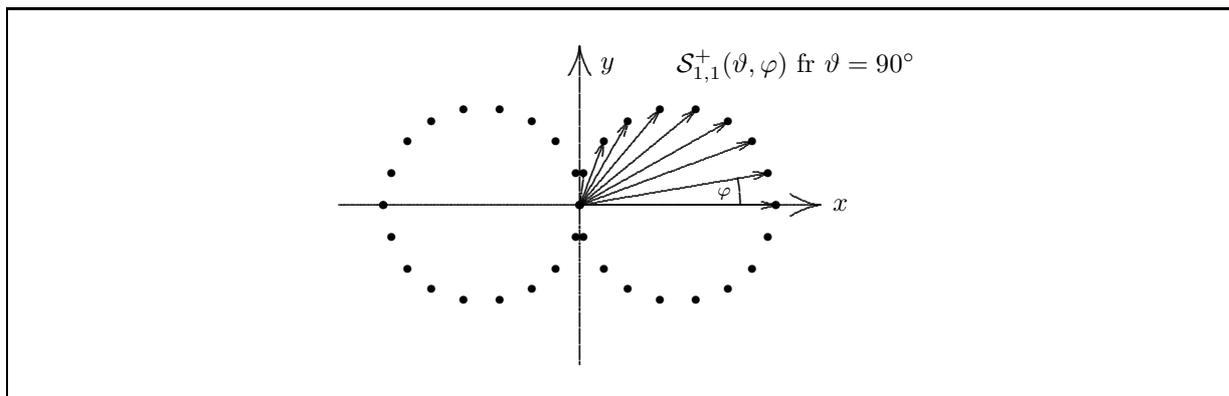


Abbildung 3.40: Die Spezialdarstellung der Funktion $\mathcal{S}_{1,1}^+(\vartheta, \varphi)$ für $\vartheta = 90^\circ$ betrachtet in der x - y -Ebene. Die Länge der Vektoren sind gleich den jeweiligen Funktionswerten auf der Oberfläche der Kugel mit festem Radius $|\vec{r}|$ für die jeweiligen Winkel φ .

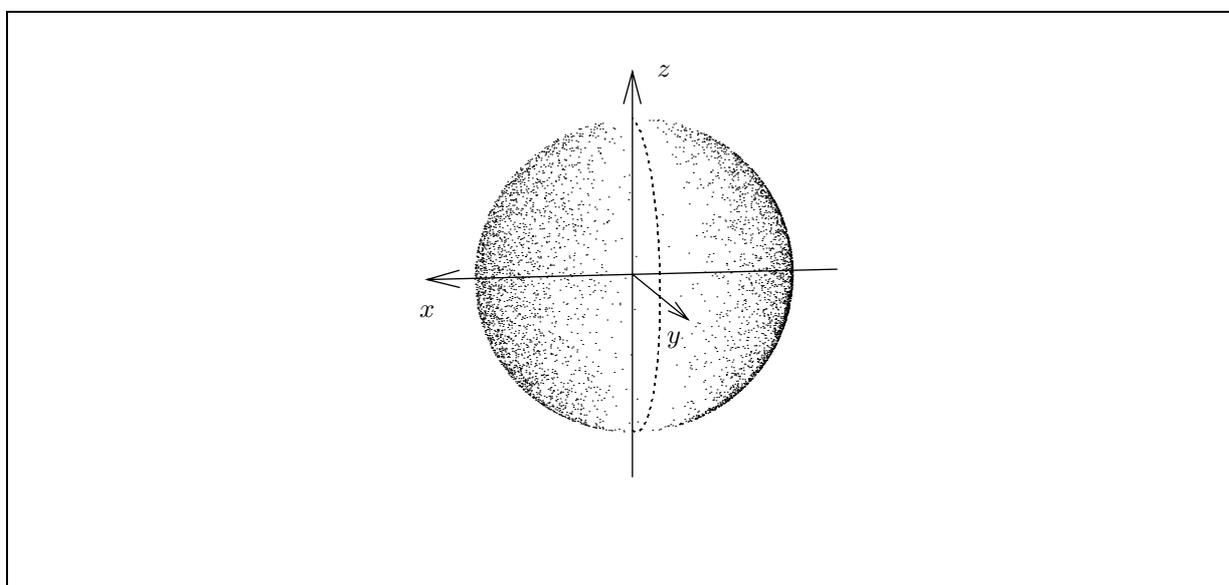


Abbildung 3.41: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens, das sich in einem Zustand befindet, der durch die Funktion $\mathcal{S}_{1,1}^+(\vartheta, \varphi)$ beschrieben wird, wobei sich das Teilchen auf der Oberfläche der Kugel mit dem Radius r bewegt. Entsprechend des Profils der Funktion $[\mathcal{S}_{1,1}^+(\vartheta, \varphi)]^2$ wurden für diese Abbildung, aus Gründen der größeren Transparenz nur auf der vorderen Hälfte der Kugel, 5000 Punkte zufällig verteilt. In Bereichen großer Punktdichten ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Teilchen hoch. Auf dem eingezeichneten Kugelumfang in der y - z -Ebene ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen anzutreffen, gleich null.

stellung auf etwas anschaulichere Weise verdeutlichen.

Wie bereits erwähnt, sind für die Funktion $\mathcal{S}_{1,1}^-(\vartheta, \varphi)$ die Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens erreicht, wenn für die Winkel ϑ und φ gilt: $\vartheta = 90^\circ$ und $\varphi = 90^\circ$ respektive $\vartheta = 90^\circ$ und $\varphi = 270^\circ$. Von den beiden punktförmigen Maxima bis zu dem „Längengrad“ des Minimums hin, nimmt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens kontinuierlich ab.

Eine weitere mögliche Repräsentation der charakteristischen Eigenschaften der linearkombinierten Kugelflächenfunktionen $\mathcal{S}_{l,|m|}^\pm(\vartheta, \varphi)$ in Abhängigkeit zu den Winkeln ϑ und φ besteht darin, die Knoten, die Richtung der maximalen Funktionsabsolutwerte sowie die Vorzeichen der Funktionswerte in ein kartesisches Koordinatensystem einzutragen, wie es in der Abbildung 3.44 für die Funktionen $\mathcal{S}_{1,0}(\vartheta, \varphi)$,

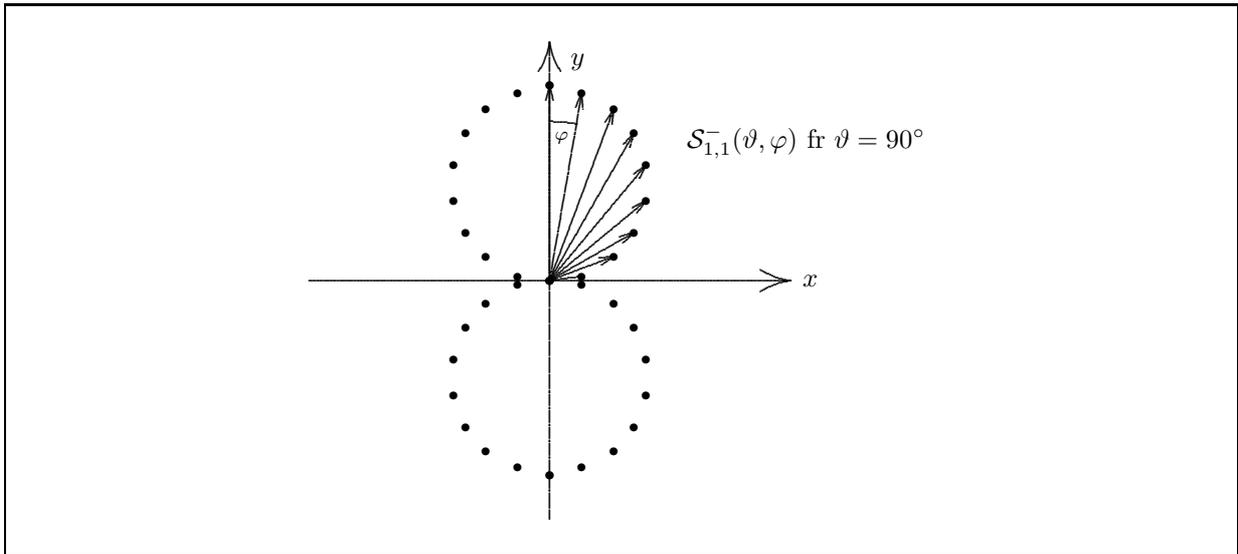


Abbildung 3.42: Die Spezialdarstellung der Funktion $\mathcal{S}_{1,1}^{-}(\vartheta, \varphi)$ für $\vartheta = 90^\circ$ betrachtet in der x - y -Ebene. Die Länge der Vektoren sind gleich den jeweiligen Funktionswerten auf der Oberfläche der Kugel mit festem Radius $|\vec{r}|$ für die jeweiligen Winkel φ .

$\mathcal{S}_{1,1}^{+}(\vartheta, \varphi)$ und $\mathcal{S}_{1,1}^{-}(\vartheta, \varphi)$ geschehen ist.

Zu beachten ist dabei aber, sich diese Eigenschaften immer in Verbindung mit der Kugeloberfläche vorzustellen, auf der sich das Masseteilchen definitionsgemäß ausschließlich bewegen kann.

Wie in Abbildung 3.45 zu sehen ist, können auf die gleiche Weise auch die Funktionen $\mathcal{S}_{2,|m|}^{\pm}(\vartheta, \varphi)$ dargestellt werden.

Die Funktionen $\mathcal{S}_{2,|m|}^{\pm}(\vartheta, \varphi)$ lassen sich ebenfalls als Punktdichtedarstellungen abbilden, wie in den Abbildungen 3.46 bis 3.50 dargestellt.

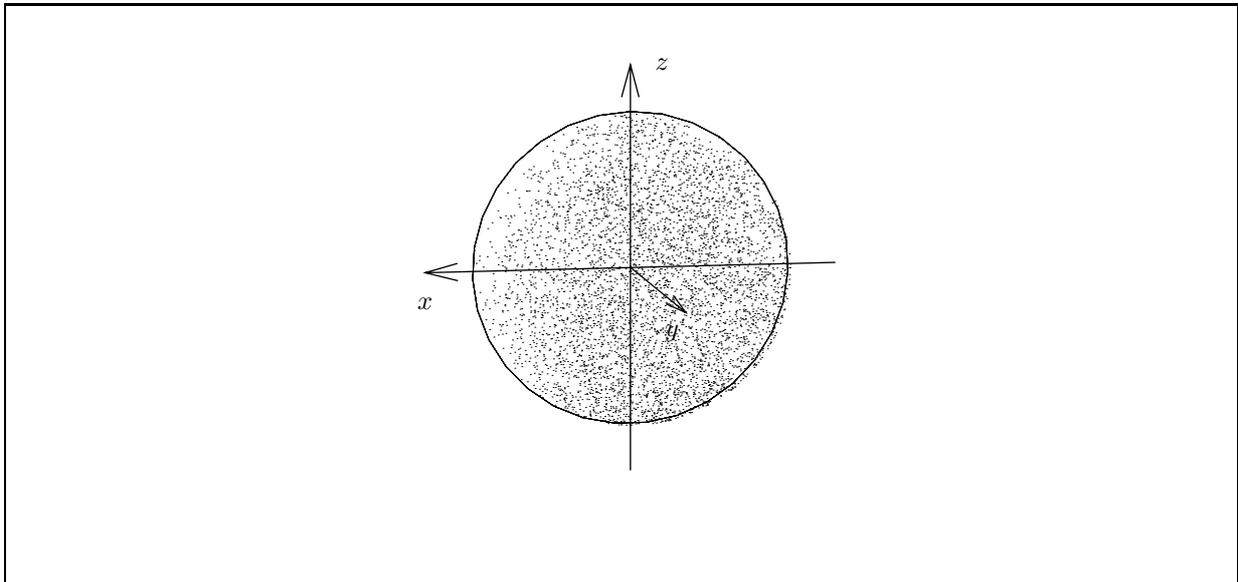


Abbildung 3.43: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens, das sich in einem Zustand befindet, der durch die Funktion $\mathcal{S}_{1,1}^-(\vartheta, \varphi)$ beschrieben wird, wobei sich das Teilchen auf der Oberfläche der Kugel mit dem Radius r bewegt. Entsprechend des Profils der Funktion $[\mathcal{S}_{1,1}^-(\vartheta, \varphi)]^2$ wurden für diese Abbildung, aus Gründen der größeren Transparenz nur auf der vorderen Hälfte der Kugel, 5000 Punkte zufällig verteilt. In Bereichen großer Punktdichten ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Teilchen hoch. Auf dem eingezeichneten Kugelumfang in der x - z -Ebene ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen anzutreffen, gleich null.

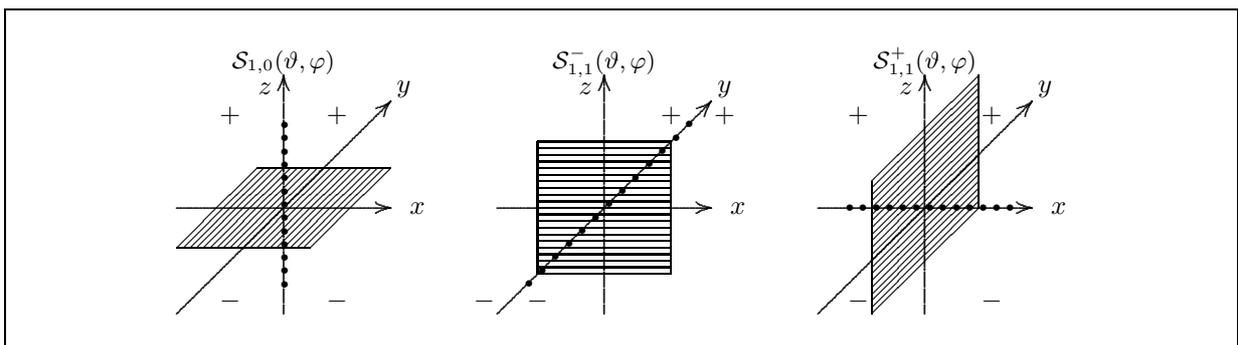


Abbildung 3.44: Darstellung der charakteristischen Eigenschaften der Funktionen $\mathcal{S}_{1,0}(\vartheta, \varphi)$ (links), $\mathcal{S}_{1,1}^-(\vartheta, \varphi)$ (mitte) und $\mathcal{S}_{1,1}^+(\vartheta, \varphi)$ (rechts). Die Schnitte der schraffiert dargestellten Flächen mit der Kugeloberfläche, auf der sich das Teilchen bewegt, ergeben die Knotenlinien. (Da diese Flächen für alle (konstanten) Werte $|\vec{r}|$ des starren Rotators gelten, ist es vielleicht auch erlaubt, diese Flächen bereits als Knotenflächen zu bezeichnen, wenngleich die Kugelflächenfunktionen des starren Rotators keine Knotenflächen, sondern nur Knotenlinien aufweisen können.) Die Richtung der maximalen Funktionsabsolutwerte werden durch die gepunkteten Linien dargestellt, und das Vorzeichen der Funktionswerte in den jeweiligen, durch die Knotenlinien getrennten Bereichen, durch + oder - angezeigt.

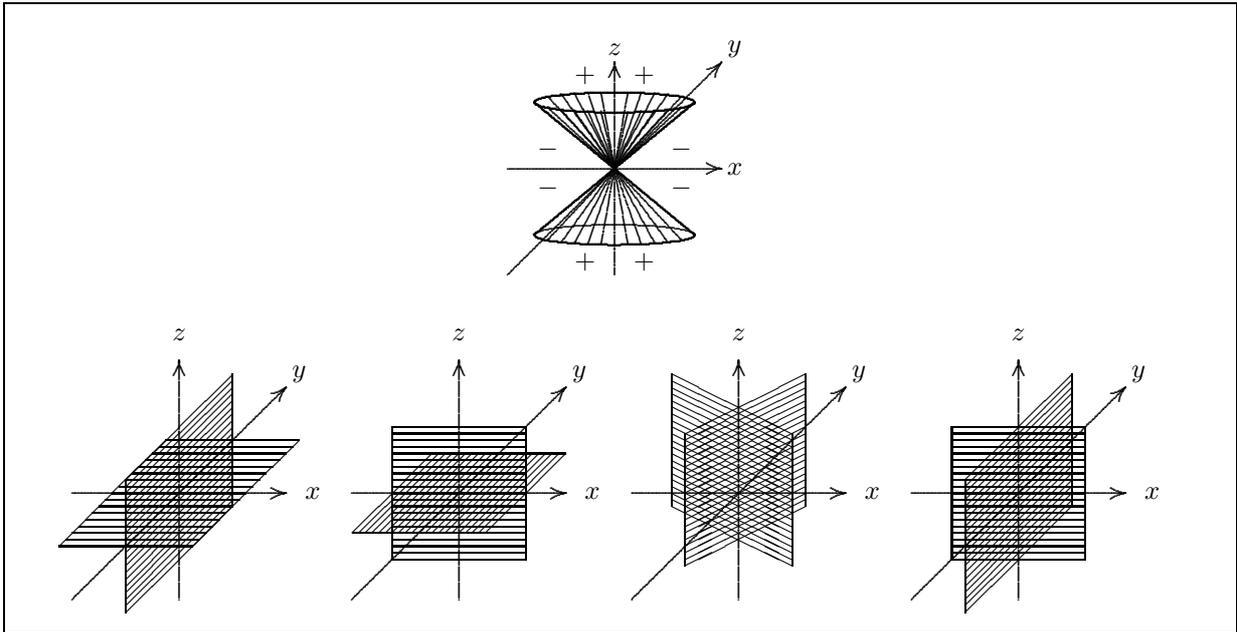


Abbildung 3.45: Darstellung der charakteristischen Eigenschaften der Funktionen $\mathcal{S}_{2,0}(\vartheta, \varphi)$ (oben), $\mathcal{S}_{2,1}^+(\vartheta, \varphi)$ (unten, 1. v. l.), $\mathcal{S}_{2,1}^-(\vartheta, \varphi)$ (unten, 2. v. l.), $\mathcal{S}_{2,2}^+(\vartheta, \varphi)$ (unten, 3. v. l.) und $\mathcal{S}_{2,2}^-(\vartheta, \varphi)$ (unten, 4. v. l.). Die Schnitte der schraffiert dargestellten Flächen mit der Kugeloberfläche, auf der sich das Teilchen bewegt, ergeben analog zur Abbildung 3.44 die Knotenlinien; die maximalen Funktionsabsolutwerte liegen jeweils symmetrisch zwischen den Knotenlinien. Für die Funktion $\mathcal{S}_{2,0}(\vartheta, \varphi)$ werden die Vorzeichen der Funktionswerte in den jeweiligen, durch die Knotenlinien getrennten Bereichen, durch + oder - angezeigt.

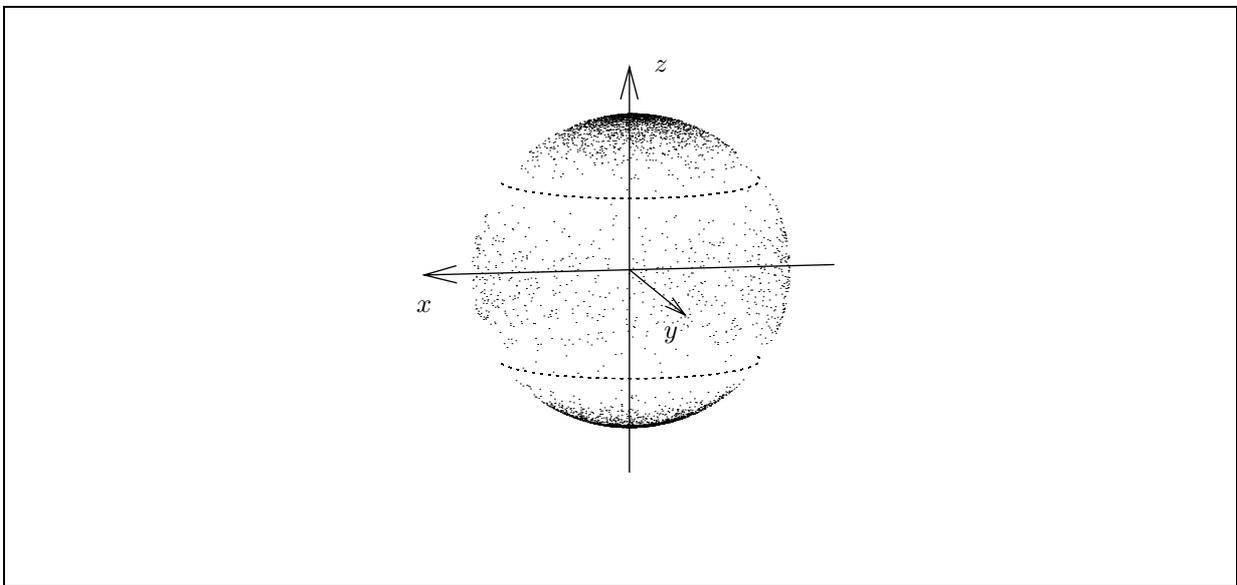


Abbildung 3.46: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens, das sich in einem Zustand befindet, der durch die Funktion $\mathcal{S}_{2,0}(\vartheta, \varphi)$ beschrieben wird, wobei sich das Teilchen auf der Oberfläche der Kugel mit dem Radius r bewegt. Entsprechend des Profils der Funktion $[\mathcal{S}_{2,0}(\vartheta, \varphi)]^2$ wurden für diese Abbildung, aus Gründen der größeren Transparenz nur auf der vorderen Hälfte der Kugel, 5000 Punkte zufällig verteilt. In Bereichen großer Punktdichten ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Teilchen hoch. Auf den beiden eingezeichneten zur x - y -Ebene parallelen Breitengraden ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen anzutreffen, gleich null.

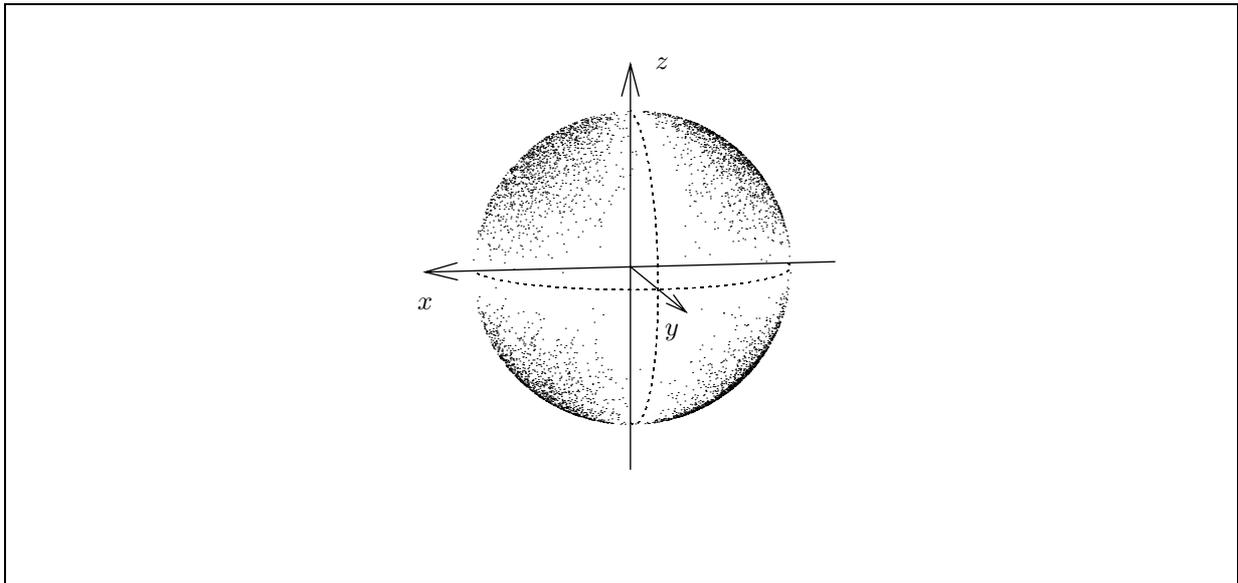


Abbildung 3.47: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens, das sich in einem Zustand befindet, der durch die Funktion $\mathcal{S}_{2,1}^+(\vartheta, \varphi)$ beschrieben wird, wobei sich das Teilchen auf der Oberfläche der Kugel mit dem Radius r bewegt. Entsprechend des Profils der Funktion $[\mathcal{S}_{2,1}^+(\vartheta, \varphi)]^2$ wurden für diese Abbildung, aus Gründen der größeren Transparenz nur auf der vorderen Hälfte der Kugel, 5000 Punkte zufällig verteilt. In Bereichen großer Punktdichten ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Teilchen hoch. Auf den eingezeichneten Kugelumfangen in der x - y -Ebene und der y - z -Ebene ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen anzutreffen, gleich null.

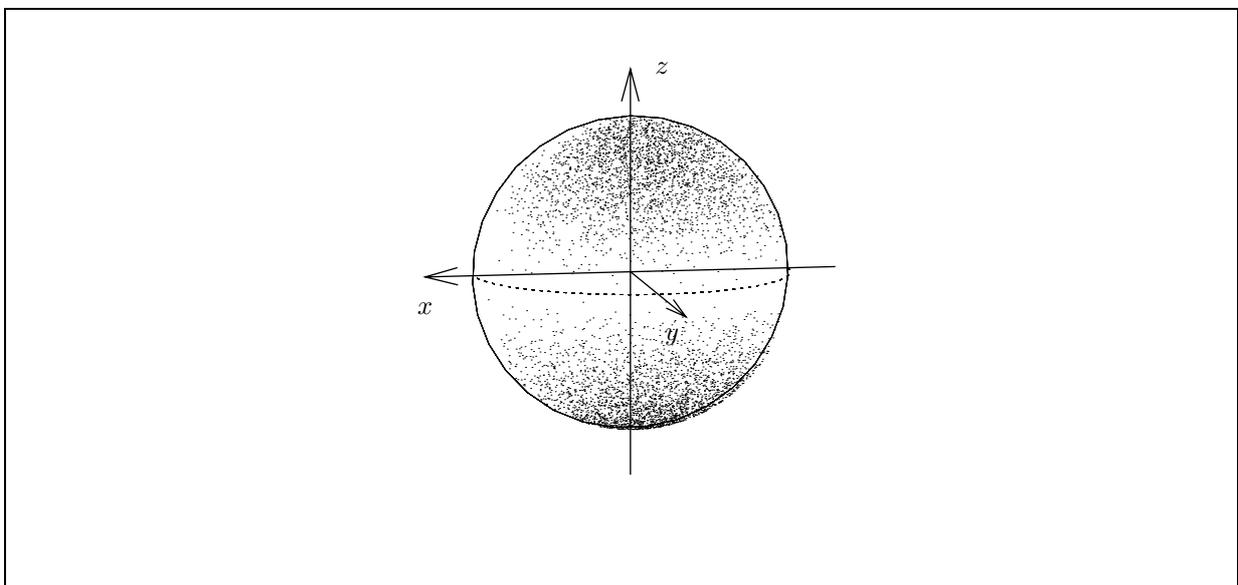


Abbildung 3.48: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens, das sich in einem Zustand befindet, der durch die Funktion $\mathcal{S}_{2,1}^-(\vartheta, \varphi)$ beschrieben wird, wobei sich das Teilchen auf der Oberfläche der Kugel mit dem Radius r bewegt. Entsprechend des Profils der Funktion $[\mathcal{S}_{2,1}^-(\vartheta, \varphi)]^2$ wurden für diese Abbildung, aus Gründen der größeren Transparenz nur auf der vorderen Hälfte der Kugel, 5000 Punkte zufällig verteilt. In Bereichen großer Punktdichten ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Teilchen hoch. Auf den eingezeichneten Kugelumfangen in der x - y -Ebene und der x - z -Ebene ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen anzutreffen, gleich null.

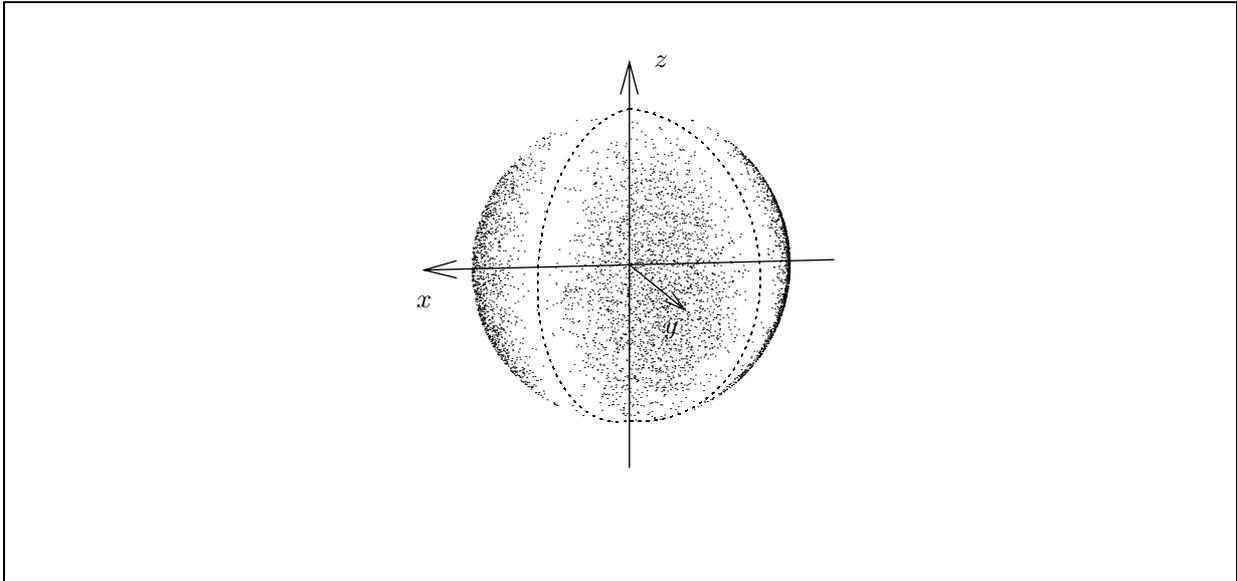


Abbildung 3.49: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens, das sich in einem Zustand befindet, der durch die Funktion $\mathcal{S}_{2,2}^+(\vartheta, \varphi)$ beschrieben wird, wobei sich das Teilchen auf der Oberfläche der Kugel mit dem Radius r bewegt. Entsprechend des Profils der Funktion $[\mathcal{S}_{2,2}^+(\vartheta, \varphi)]^2$ wurden für diese Abbildung, aus Gründen der größeren Transparenz nur auf der vorderen Hälfte der Kugel, 5000 Punkte zufällig verteilt. In Bereichen großer Punktdichten ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Teilchen hoch. Auf den beiden eingezeichneten Längengraden, die die Quadranten der x - y -Ebene halbieren, ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen anzutreffen, gleich null.

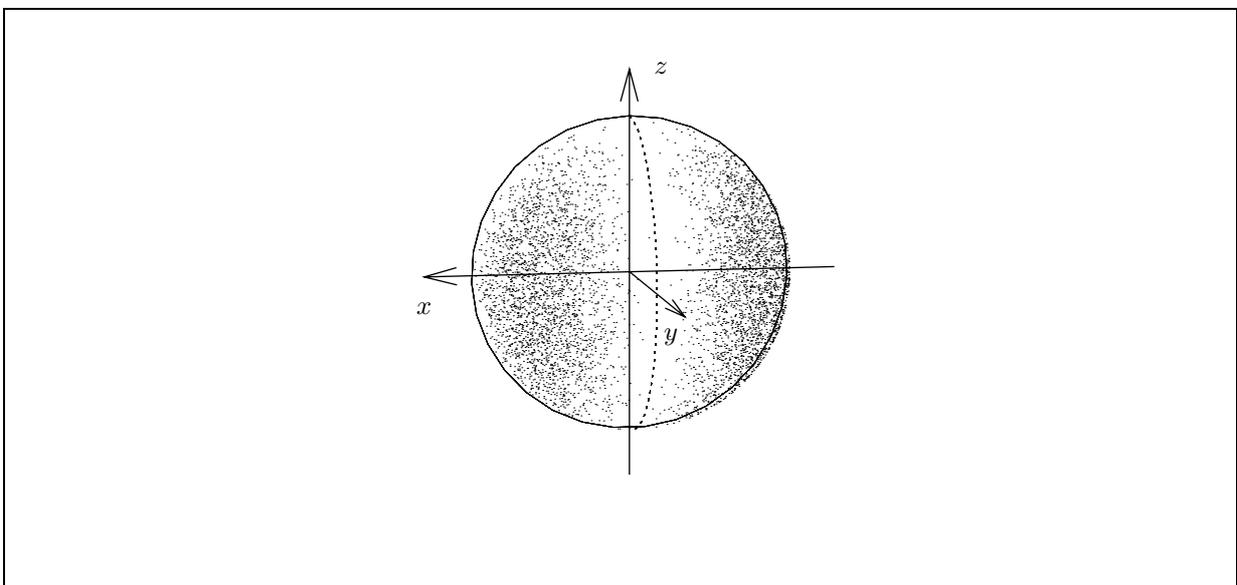


Abbildung 3.50: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens, das sich in einem Zustand befindet, der durch die Funktion $\mathcal{S}_{2,2}^-(\vartheta, \varphi)$ beschrieben wird, wobei sich das Teilchen auf der Oberfläche der Kugel mit dem Radius r bewegt. Entsprechend des Profils der Funktion $[\mathcal{S}_{2,2}^-(\vartheta, \varphi)]^2$ wurden für diese Abbildung, aus Gründen der größeren Transparenz nur auf der vorderen Hälfte der Kugel, 5000 Punkte zufällig verteilt. In Bereichen großer Punktdichten ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Teilchen hoch. Auf den eingezeichneten Kugelumfangen in der x - z -Ebene und der y - z -Ebene ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen anzutreffen, gleich null.

Die kinetische Energie des starren Rotators

Die kinetische Energie E_{kin} eines klassischen starren Rotators beträgt:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \quad (3.295)$$

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \frac{m^2 \vec{r}^2 \vec{v}^2}{m \vec{r}^2} \quad (3.296)$$

Der Ausdruck $m \vec{r}^2$ wird als Trägheitsmoment Θ bezeichnet, daraus folgt:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \frac{\vec{\ell}^2}{\Theta} \quad (3.297)$$

Da der quantenmechanische starre Rotator nur die diskreten Werte $\vec{\ell}^2 = l(l+1)\hbar^2$ annehmen kann, bedeutet dies, daß die Rotationsenergie des quantenmechanisch starren Rotators auch nur die diskreten Werte

$$E_{l,kin} = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{\Theta} l(l+1) \quad (3.298)$$

annehmen kann, wie es in der Abbildung 3.51 skizziert ist.

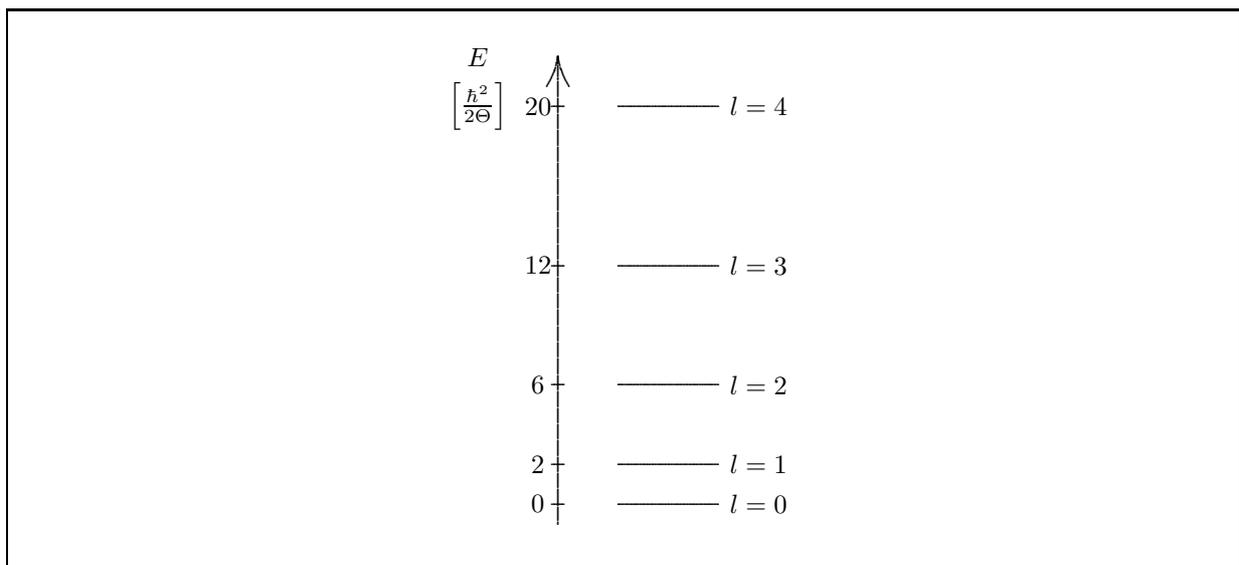


Abbildung 3.51: Die ersten fünf Niveaus der kinetischen Energie des starren Rotators. Die Energie ist in Einheiten von $\hbar^2/2\Theta$ abgetragen.

Die Energieniveaus liegen umso enger, d. h. die Energiedifferenzen zwischen den erlaubten Energieniveaus sind umso kleiner, je größer das Trägheitsmoment $\Theta = m \vec{r}^2$ ist, d. h.

- je größer die Masse m des Rotators und/oder
- je größer der Radius $|\vec{r}|$ zwischen der rotierenden Masse und dem Zentrum ist.

Daraus ergibt sich, daß beim Übergang zu makroskopischen Systemen (also bei großer Masse m und/oder großem Radius $|\vec{r}|$) diese diskreten Energieniveaus zunehmend enger aneinanderrücken, bis praktisch hin zum (Quasi-)Kontinuum.

Für den energetischen Abstand zweier benachbarter Niveaus, d. h. für die Energiedifferenz zwischen dem Niveau $l = k$ und dem Niveau $l = k + 1$ gilt dann folgender Ausdruck:

$$\Delta E = E_{k+1} - E_k \quad (3.299)$$

$$\Delta E = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{\Theta} ((k+1)(k+1+1) - k(k+1)) \quad (3.300)$$

$$\Delta E = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{\Theta} (k+1)(k+2-k) \quad (3.301)$$

$$\Delta E = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{\Theta} (k+1)2 \quad (3.302)$$

In der Abbildung 3.52 ist dieses Verhalten für die Energiedifferenzen jeweils zweier benachbarter Niveaus graphisch veranschaulicht.

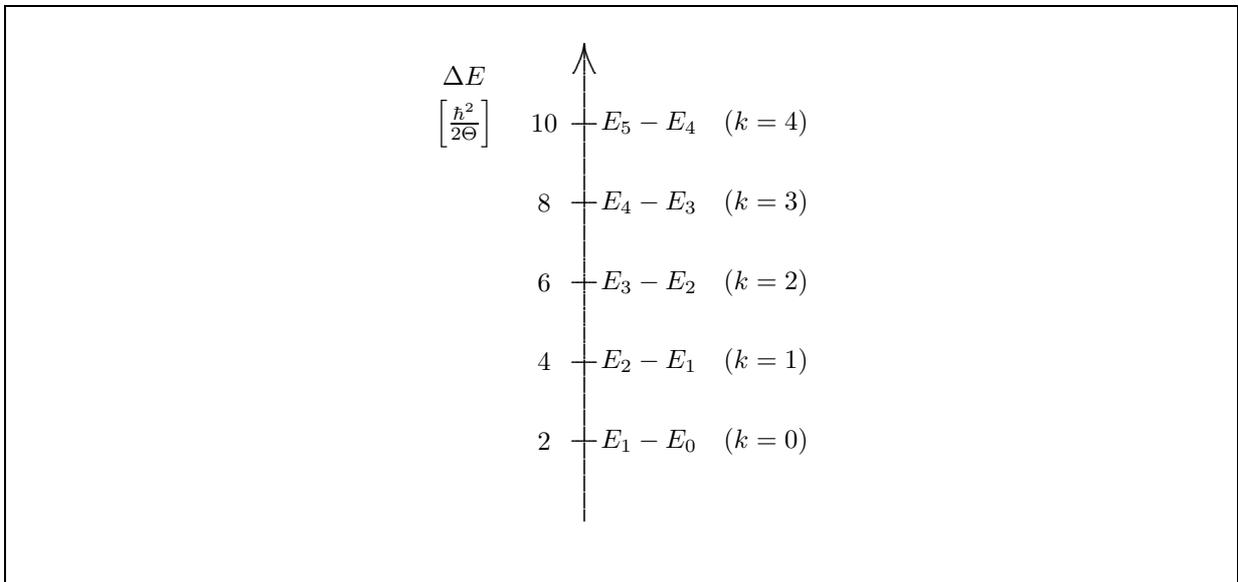


Abbildung 3.52: Die ersten fünf Differenzen zwischen benachbarten Energieniveaus beim starren Rotator. Die Energie ist in Einheiten von $\hbar^2/2\Theta$ abgetragen.

Bezug zur Rotationsspektroskopie

Die letzten Ergebnisse sind für die Rotationsspektroskopie relevant, bei der durch die Wechselwirkung eines Moleküls mit elektromagnetischer Strahlung (im Bereich der Mikrowellenstrahlung) Übergänge zwischen den verschiedenen erlaubten Energieniveaus induziert werden. Auf ein Molekül mit einem permanenten Dipol wirkt im elektrischen (Wechsel-)Feld \vec{E} ein Drehmoment, so daß das rotierende Molekül zusätzlich Energie aufnehmen kann, sofern die EINSTEIN-Bedingung (3.307) gegeben ist:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} \quad (3.303)$$

$$\omega = 2\pi\nu \quad (3.304)$$

$$\omega = 2\pi \frac{\Delta E}{h} \quad (3.305)$$

$$\omega = 2\pi \frac{\hbar^2(k+1)}{h\Theta} \quad (3.306)$$

$$\omega = \frac{\hbar}{\Theta} \sqrt{(k+1)(k+1)} \quad (3.307)$$

Für die Winkelgeschwindigkeit ω_k im Rotationszustand k folgt aus Gleichung (3.298) und $E_{kin} = \frac{1}{2}\Theta\omega^2$

$$\omega_k = \frac{\hbar}{\Theta} \sqrt{(k+1)k} \quad (3.308)$$

und für die Winkelgeschwindigkeit ω_{k+1} im Rotationszustand $k+1$ gilt analog

$$\omega_{k+1} = \frac{\hbar}{\Theta} \sqrt{(k+1)(k+2)} \quad (3.309)$$

Vergleiche dazu Abbildung 3.53 für das einfache Beispiel des zweiatomigen CO-Moleküls.

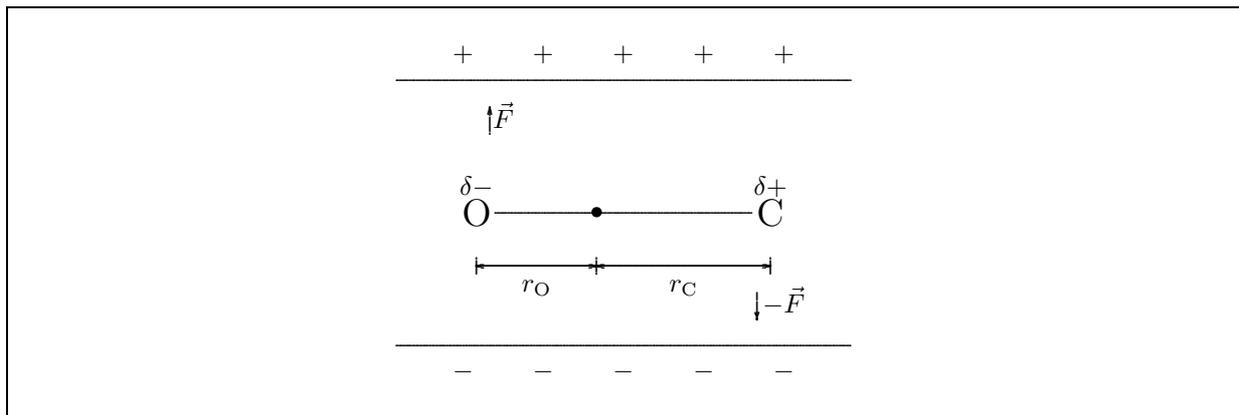


Abbildung 3.53: Das CO-Molekül hat einen permanenten elektrischen Dipol (durch $\delta+$ und $\delta-$ angezeigt), so daß auf das rotierende Molekül in einem elektrischen (Wechsel-)Feld \vec{E} die Kräfte \vec{F} und $-\vec{F}$ wirken, wodurch die Rotation um den Schwerpunkt bedingt wird.

Die Lage des Schwerpunkts, um den die Rotation stattfindet, ergibt sich dabei aus der folgenden Gleichung:

$$m_O r_O = m_C r_C \quad (3.310)$$

Im Falle des Kohlenmonoxids ergibt sich das Trägheitsmoment des Moleküls additiv aus den beiden einzelnen Trägheitsmomenten der mit gleicher Winkelgeschwindigkeit ω um den gemeinsamen Schwerpunkt rotierender Atome:

$$\Theta = m_O r_O^2 + m_C r_C^2 \quad (3.311)$$

3.4 Das wasserstoffähnliche Atom

Einzig für das wasserstoffähnliche Atom, also ein Elektron im Potentialfeld eines Z -fach positiv geladenen Kerns, ist die SCHRÖDINGER-Gleichung exakt lösbar.

Dabei ist es bei der Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung sinnvoll, in einem Koordinatensystem zu arbeiten, in dessen Ursprung sich der Kern befindet, der bezüglich dieses Koordinatensystems in Ruhe ist. Beim Übergang zu diesem kernfesten Koordinatensystem muß die Elektronenmasse m_e durch die reduzierte Masse des Elektrons μ ersetzt werden.

$$\mu = \frac{m_K m_e}{m_K + m_e} \quad (3.312)$$

Die Amplitudenfunktion $\psi_i(\vec{r})$ läßt sich dann aus der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung ermitteln.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2 \psi_i(\vec{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_i(\vec{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi_i(\vec{r})}{\partial z^2} \right) - \frac{Z e_0^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.313)$$

Die Lösung, die zweckmäßigerweise in Polarkoordinaten durchgeführt wird^k, ergibt ein Amplitudenfunktion in Abhängigkeit von den Polarkoordinaten r , ϑ und φ und den drei voneinander abhängigen Quantenzahlen n , l und m .

$$\begin{aligned} \psi_i(r, \vartheta, \varphi) &= \mathcal{R}_n^l(r) \mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi) & (3.315) \\ n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1) \\ m &= -l, -(l-1), -(l-2), \dots, -1, 0, 1, \dots, (l-2), (l-1), l \end{aligned}$$

Bei der Funktion $\mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi)$ handelt es sich um die bereits aus Abschnitt 3.3 bekannten Eigenfunktionen zu den Operatoren $\overline{\ell^2}$ und $\overline{\ell_z}$ (Seite 97).

Die Funktionen $\mathcal{R}_n^l(r)$ sind für $n = 1$, $n = 2$ und $n = 3$ in den Gleichungen (3.316) bis (3.321) aufgeführt.^l

$$\mathcal{R}_1^0(r) = 2 \sqrt{\left(\frac{Z}{a}\right)^3} e^{-\frac{r}{a}} \quad (3.316)$$

$$\mathcal{R}_2^0(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a}\right)^3} (2 - \varrho) e^{-\frac{r}{a}} \quad (3.317)$$

$$\mathcal{R}_2^1(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}\sqrt{3}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a}\right)^3} \varrho e^{-\frac{r}{a}} \quad (3.318)$$

$$\mathcal{R}_3^0(r) = \frac{1}{9\sqrt{3}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a}\right)^3} (6 - 6\varrho + \varrho^2) e^{-\frac{r}{a}} \quad (3.319)$$

$$\mathcal{R}_3^1(r) = \frac{1}{9\sqrt{3}\sqrt{2}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a}\right)^3} (4\varrho - \varrho^2) e^{-\frac{r}{a}} \quad (3.320)$$

$$\mathcal{R}_3^2(r) = \frac{1}{9\sqrt{3}\sqrt{10}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a}\right)^3} \varrho^2 e^{-\frac{r}{a}} \quad (3.321)$$

^kFür die Transformation des LAPLACEoperators ∇^2 von kartesischen Koordinaten in Polarkoordinaten gilt die folgende Gleichung:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (3.314)$$

^lDie allgemeine Lösung der Radialwellenfunktion $\mathcal{R}_n^l(r)$ wird hier nicht vorgestellt, weil dafür Kenntnisse über die sogenannten assoziierten LAGUERRE-Polynome Voraussetzung sind, die durchaus eine gewisse Verwandtschaft zu den bereits erwähnten assoziierten LEGENDRE-Polynomen haben.

Zur Vereinfachung der Radialwellenfunktionen wurden die Substitutionen a und ϱ eingeführt.^m

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e_0^2} \quad (3.322)$$

$$\varrho = \frac{2Zr}{na} \quad (3.323)$$

Die Energieeigenwerte E_i hängen beim wasserstoffähnlichen Atom nur von der Quantenzahl n ab (die Kernladung Z ist ja für ein vorgegebenes Atom konstant), weshalb an dieser Stelle ein Wechsel der Indizierung gerechtfertigt ist, d. h. alle Energieeigenwerte E_i mit gleicher Quantenzahl n trotz beliebigen Quantenzahlen l und m sind entartet.

$$E_n = - \left(\frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \frac{\mu}{n^2} = - \left(\frac{Ze_0^2}{2\epsilon_0 h} \right)^2 \frac{\mu}{n^2} \quad (3.324)$$

Die Gesamtfunktion $\psi_i(r, \vartheta, \varphi) = \mathcal{R}_n^l(r) \mathcal{Y}_l^m(\vartheta, \varphi)$ ist damit gleichzeitig Eigenfunktion zu den folgenden Operatoren:

- $\overline{\ell^2}$ mit den Eigenwerten $\ell^2 = l(l+1)\hbar^2$
- $\overline{\ell_z}$ mit den Eigenwerten $\ell_z = m\hbar$
- \overline{H} mit den Eigenwerten $E_n = - (Ze_0^2/2\epsilon_0 h)^2 \mu/n^2$

^mDer Ausdruck $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e_0^2$ hat in der Quantenmechanik ganz besondere Bedeutung erlangt, da er auf vielfältige Weise den Rechenaufwand für subatomare Systeme vereinfacht. Der Ausdruck a_0 stellt eine Konstante dar, die nur aus Naturkonstanten besteht und die physikalische Einheit einer Länge hat, weshalb a_0 auch als BOHR'Scher Radius bezeichnet wird. Mit a_0 als Grundlage führt man eine neue Längeneinheit ein, die sogenannte atomare Einheit (at. E.), für die $a_0 = 1$ at. E. ≈ 52.92 pm gilt.

Da in unserem Fall des wasserstoffähnlichen Atoms nicht die Masse des Elektrons m_e , sondern die reduzierte Masse μ verwendet wird, nennt man die Substitution korrekterweise a und nicht a_0 , obwohl die beiden Terme in guter Näherung übereinstimmen ($a_0 \approx 1.000544a$).

3.5 Nichtstationäre Zustände und elektromagnetische Strahlung

Stationäre Zustände eines Elektrons, die also eine zeitlich konstante Energie E_i besitzen, werden durch die Zustandsfunktionen $\psi_i(\vec{r}, t)$ beschrieben.

$$\psi_i(\vec{r}, t) = u_i(\vec{r})e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} \quad (3.325)$$

Die Funktion $\psi_i(\vec{r}, t)$ ist dabei sowohl Lösung der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung als auch der (zeitabhängigen) SCHRÖDINGER-Gleichung.

Die Linearkombination aus n Zustandsfunktionen $\psi_i(\vec{r}, t)$ ist zwar nicht mehr Lösung der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung, sehr wohl aber Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung, d. h. die linearkombinierte Funktion $\Psi(\vec{r}, t)$ beschreibt erlaubte, wenn auch nicht stationäre Zustände.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^n a_i \psi_i(\vec{r}, t) \quad (3.326)$$

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^n a_i u_i(\vec{r}) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} \quad (3.327)$$

Im folgenden soll die Richtigkeit dieser Behauptung kurz gezeigt werden:

$$\overline{H}\Psi(\vec{r}, t) = \overline{E}\Psi(\vec{r}, t) \quad (3.328)$$

$$\overline{H} \sum_{i=1}^n a_i \psi_i(\vec{r}, t) = \overline{E} \sum_{i=1}^n a_i \psi_i(\vec{r}, t) \quad (3.329)$$

$$\sum_{i=1}^n a_i \overline{H} \psi_i(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^n a_i \overline{E} \psi_i(\vec{r}, t) \quad (3.330)$$

$$\sum_{i=1}^n a_i E_i \psi_i(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^n a_i E_i \psi_i(\vec{r}, t) \quad (3.331)$$

Ein System mit einer positiven Ladung e_0 im Koordinatenursprung und einem negativ geladenen Teilchen der Ladung $-e_0$ an der Stelle \vec{r} hat den elektrischen Dipol $\vec{\mu} = e_0\vec{r}$. Der dazu korrespondierende Dipoloperator lautet dann:

$$\overline{\vec{\mu}} = \overline{e_0\vec{r}} = e_0\vec{r} \quad (3.332)$$

Für einen stationären Zustand $\psi_i(\vec{r}, t)$ ist der Erwartungswert des Dipols zeitlich konstant:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \psi_i^*(\vec{r}, t) e_0 \vec{r} \psi_i(\vec{r}, t) dV \quad (3.333)$$

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} u_i^*(\vec{r}) e^{+i\frac{E_i}{\hbar}t} e_0 \vec{r} u_i(\vec{r}) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} dV \quad (3.334)$$

$$\langle \vec{\mu} \rangle = e^{+i\frac{E_i}{\hbar}t} e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} e_0 \int_{\mathbb{R}^3} u_i^*(\vec{r}) \vec{r} u_i(\vec{r}) dV \quad (3.335)$$

$$\langle \vec{\mu} \rangle = e_0 \int_{\mathbb{R}^3} u_i^*(\vec{r}) \vec{r} u_i(\vec{r}) dV \neq f(t) \quad (3.336)$$

Im Gegensatz dazu ist der entsprechende Erwartungswert für die linearkombinierte, nichtstationäre Funktion $\Psi(\vec{r}, t)$ aus Gleichung (3.327) zeitlich nicht zwingend konstant, denn für den Erwartungswert des

elektrischen Dipols $\langle \vec{\mu} \rangle$ für ein Elektron im Zustand $\Psi(\vec{r}, t)$ gilt:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \Psi^*(\vec{r}, t) e_0 \vec{r} \Psi(\vec{r}, t) dV \quad (3.337)$$

$$\langle \vec{\mu} \rangle = e_0 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_i^* a_j e^{+i \frac{E_i - E_j}{\hbar} t} \int_{\mathbb{R}^3} u_i^*(\vec{r}) \vec{r} u_j(\vec{r}) dV \quad (3.338)$$

Dieser Erwartungswert ist, im Gegensatz zu dem des stationären Zustands, zeitabhängig, es sei denn das Integral ist gleich null!

Als Spezialfall betrachten wir ein System im stationären Zustand $\psi_i(\vec{r}, t)$ mit der Energie E_i . Dieser Zustand hat einen zeitlich konstanten Erwartungswert für den Dipol. Das gleiche gilt für einen energetisch tieferen, stationären Zustand $\psi_j(\vec{r}, t)$ mit der Energie E_j . Es folgt also auch nach MAXWELL, daß keiner der beiden Zustände von sich aus elektromagnetische Strahlung abgibt.

Durch Linearkombination der Zustände $\psi_i(\vec{r}, t)$ und $\psi_j(\vec{r}, t)$ zu einer neuen Zustandsfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$ mischt man die beiden stationären Zustände zu einem zwar nichtstationären aber dennoch erlaubten Zustand, da diese Linearkombination, wie oben erwähnt, Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung ist.

$$\Psi(\vec{r}, t) = a_i u_i(\vec{r}) e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} + a_j u_j(\vec{r}) e^{-i \frac{E_j}{\hbar} t} \quad (3.339)$$

Dann ergibt sich für den Erwartungswert des Dipols gemäß Gleichung (3.337) die folgende Gleichung, wobei angenommen wird, die beiden Koeffizienten a_i und a_j seien reell. Der allgemeine Gebrauch komplexer Koeffizienten ändert zwar nichts am Ergebnis, macht aber die Rechnung deutlich aufwendiger und mühsamer.

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu} \rangle = & e_0 a_i a_j e^{+i \frac{E_i - E_j}{\hbar} t} \int_{\mathbb{R}^3} u_i^*(\vec{r}) \vec{r} u_j(\vec{r}) dV + e_0 a_j a_i e^{-i \frac{E_i - E_j}{\hbar} t} \int_{\mathbb{R}^3} u_j^*(\vec{r}) \vec{r} u_i(\vec{r}) dV \\ & + \underbrace{e_0 a_i a_i \int_{\mathbb{R}^3} u_i^*(\vec{r}) \vec{r} u_i(\vec{r}) dV + e_0 a_j a_j \int_{\mathbb{R}^3} u_j^*(\vec{r}) \vec{r} u_j(\vec{r}) dV}_{=C} \end{aligned} \quad (3.340)$$

Die letzten beiden Terme werden zu einem zeitunabhängigen Ausdruck C zusammengefaßt.

Da \vec{r} ein hermitescher Operator ist (siehe auch Abschnitt 6.2.1 auf Seite 137), liefern zum einen die Integrale immer reelle Eigenwerte und zum anderen gilt die folgende Vertauschungsrelation:

$$\int_{\mathbb{R}^3} u_i^*(\vec{r}) \vec{r} u_j(\vec{r}) dV = \int_{\mathbb{R}^3} u_j^*(\vec{r}) \vec{r} u_i(\vec{r}) dV \quad (3.341)$$

Die beiden komplexen Exponentialterme der Gleichung (3.340) vereinfachen sich nach Gleichung (1.76) zusammen zu einem rein reellen Cosinusterm.

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \underbrace{2 a_i a_j \int_{\mathbb{R}^3} u_i^*(\vec{r}) \vec{r} u_j(\vec{r}) dV}_{=C'} e_0 \cos\left(\frac{E_i - E_j}{\hbar} t\right) + C \quad (3.342)$$

$$\langle \vec{\mu} \rangle = C' e_0 \cos\left(\frac{E_i - E_j}{\hbar} t\right) + C \quad (3.343)$$

Interessanterweise zeigt sich in der Gleichung (3.343), daß der Cosinus den Frequenzterm $(E_i - E_j)/\hbar = \omega$ beinhaltet. Der Erwartungswert des elektrischen Dipols wird sich also mit der Charakteristik einer harmonischen Schwingung ändern, deren Kreisfrequenz durch ω gegeben ist. Ein mit der Kreisfrequenz ω

3.5 Nichtstationäre Zustände und elektromagnetische Strahlung

harmonisch schwingender elektrischer Dipol strahlt aber, gemäß den Gesetzen der Elektrodynamik, eine elektromagnetische Welle mit eben dieser Kreisfrequenz ω aus. Die damit verbundene Energieabgabe kann nur dadurch kompensiert werden, daß das nichtstationäre System in den energetisch tieferen, stationären und damit wieder strahlungslosen Zustand $\psi_j(\vec{r}, t)$ übergeht. Daraus folgt wiederum, daß die Koeffizienten a_i und a_j Funktionen der Zeit sein müssen.

Voraussetzung für ein derartig zeitlich „schwingenden“ Dipol in einem nichtstationären Zustand $\Psi(\vec{r}, t)$ ist aber, daß der zeitunabhängige Faktor C' in Gleichung (3.343) ungleich null sein muß.

$$C' = 2a_i a_j \int_{\mathbb{R}^3} u_i^*(\vec{r}) \vec{r} u_j(\vec{r}) dV \quad (3.344)$$

Ist dieser Faktor symmetriebedingt gleich null, dann ist auch der elektrische Dipol des nichtstationären Systems zeitunabhängig, und auch das nichtstationäre System emittiert keine elektromagnetische Strahlung.

Mit diesen einfachsten Betrachtungsweisen zeitlich abhängiger und zeitlich unabhängiger Erwartungswerte für den elektrischen Dipol eines nichtstationären und eines stationären Systems ist damit wieder eine Brücke geschlagen zwischen der MAXWELLSchen Elektrodynamik und dem quantenmechanischen Verhalten eines Elektrons im Atom; eine Brücke, die BOHR glaubte sprengen zu müssen!

Kapitel 4

Das Pauli-Prinzip *oder* Der Spin

4.1 Zwei ununterscheidbare Teilchen im potentialfreien Raum

Zwei identische und damit ununterscheidbare Teilchen der Masse m mögen sich ohne gegenseitige Wechselwirkung im potentialfreien Raum bewegen, d. h. es gelte $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \text{const} = 0$.

Für die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung mit der Amplitudenfunktion $\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ gilt deshalb folgende Gleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E_i\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (4.1)$$

Mit dem Separationsansatz $\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_p(\vec{r}_1)\psi_q(\vec{r}_2)$ führt dies — analog zu Abschnitt 3.1.3 — zu den beiden folgenden identischen SCHRÖDINGER-Gleichungen, mit $E_i = E_p + E_q$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2\psi_p(\vec{r}_1) = E_p\psi_p(\vec{r}_1) \quad (4.2)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2\psi_q(\vec{r}_2) = E_q\psi_q(\vec{r}_2) \quad (4.3)$$

Jede dieser beiden voneinander unabhängigen, identischen SCHRÖDINGER-Gleichungen ergibt identische Lösungen für die Eigenfunktionen $\psi_p(\vec{r}_1)$ und $\psi_q(\vec{r}_2)$ mit den Energien E_p und E_q .

Ein Teilchen befinde sich nun im Zustand $\psi_p(\vec{r}_1)$ mit der Energie E_p , das andere davon *ununterscheidbare* Teilchen im Zustand $\psi_q(\vec{r}_2)$ mit der Energie E_q .

Der Separationsansatz $\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_p(\vec{r}_1)\psi_q(\vec{r}_2)$ mit $E_i = E_p + E_q$ impliziert aber, daß das Teilchen 1 durch die Amplitudenfunktion $\psi_p(\vec{r}_1)$ und das Teilchen 2 durch die Amplitudenfunktion $\psi_q(\vec{r}_2)$ beschrieben wird. Da aber beide Teilchen ununterscheidbar sind, kann diese Zuordnung zwischen Teilchen und Amplitudenfunktion prinzipiell nicht nachgeprüft werden. Der Ansatz $\psi'_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_p(\vec{r}_2)\psi_q(\vec{r}_1)$ ist damit genauso richtig wie der erste und ergibt damit dieselben Energien, d. h. $\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ und $\psi'_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sind entartet.

Die Linearkombination (4.4) der beiden gleichwertigen (und damit entarteten) Ansätze stellt damit nach Abschnitt 6.2.3 auch eine Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung dar, wie sich durch Einsetzen von (4.4) in (4.1) leicht zeigen ließe.

$$\xi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \pm \psi'_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (4.4)$$

Die Funktion $\xi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ beschreibt jetzt die beiden Teilchen so, daß eines im Zustand 1 und das andere im Zustand 2 ist. Die Funktion ist ebenfalls Eigenfunktion zum HAMILTON-Operator \overline{H} mit demselben Eigenwert $E_i = E_p + E_q$ wie $\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ bzw. $\psi'_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ (vergleiche Abschnitt 6.2.3), macht aber keine Aussage über die experimentell nicht nachprüfbare Frage, welches Teilchen in welchem Zustand ist.

4.2 Ein weiteres Postulat der Quantenmechanik

An dieser Stelle muß nun zu den bisherigen Postulaten der Quantenmechanik ein weiteres hinzugefügt werden, das eine Aussage über ununterscheidbare Teilchen macht.

Postulat 6 (Verhalten der Zustandsfunktion beim Austausch zweier identischer Teilchen)

Die Zustandsfunktion eines Systems mit mehreren identischen also ununterscheidbaren Teilchen verhält sich bezüglich des (formalen) Austauschs zweier beliebiger dieser Teilchen i und j (charakterisiert durch den Austauschoperator $\overline{P_{i \leftrightarrow j}}$) entweder symmetrisch oder antisymmetrisch, d. h. die Zustandsfunktion ist Eigenfunktion zum Operator $\overline{P_{i \leftrightarrow j}}$ mit dem Eigenwert $+1$ (symmetrisches Verhalten) oder -1 (antisymmetrisches Verhalten).

Es gilt die folgende Eigenwertgleichung:

$$\overline{P_{i \leftrightarrow j}}\psi(1, 2, \dots, i, j, \dots) = \psi(1, 2, \dots, j, i, \dots) = \pm 1\psi(1, 2, \dots, i, j, \dots) \quad (4.5)$$

Teilchen, deren Zustandsfunktion symmetrisches Verhalten aufweisen, nennt man BOSE-Teilchen oder Bosonen. Dagegen werden Teilchen, deren Zustandsfunktion ein antisymmetrisches Verhalten haben, FERMI-Teilchen oder Fermionen genannt. Elektronen und Protonen gehören zur Familie der Fermionen, während z. B. Photonen BOSE-Teilchen sind.

Satz 4.1 (Pauli-Prinzip) Die Zustandsfunktion für ein System zweier oder mehrerer Elektronen hat den Eigenwert -1 zum Austauschoperator $\overline{P_{i \leftrightarrow j}}$.

4.3 Zwei identische Fermi-Teilchen im potentialfreien Raum

Angenommen, die beiden identischen Teilchen aus Abschnitt 4.1 seien FERMI-Teilchen, wobei eines im Zustand ψ_1 und eines im Zustand ψ_2 vorliegen soll.

Für die Linearkombination der Gesamtzustandsfunktion ergibt sich dadurch der folgende Ausdruck:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1) \quad (4.6)$$

Im Sinne des Postulats 6 ist diese Funktion antisymmetrisch bezüglich des Austauschoperators $\overline{P_{1 \leftrightarrow 2}}$, so daß folgende Umformungen gültig sind:

$$\overline{P_{1 \leftrightarrow 2}}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \overline{P_{1 \leftrightarrow 2}}(\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)) \quad (4.7)$$

$$\overline{P_{1 \leftrightarrow 2}}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (\psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1) - \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)) \quad (4.8)$$

$$\overline{P_{1 \leftrightarrow 2}}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -(\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)) \quad (4.9)$$

$$\overline{P_{1 \leftrightarrow 2}}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (4.10)$$

Die Linearkombination der Funktion $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ aus Gleichung (4.6) kann auch als Determinante, als sogenannte SLATER-Determinante, formuliert werden.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) \end{vmatrix} \quad (4.11)$$

Das Postulat 6 fordert — zumindest bislang ohne weitere Annahmen —, daß zwei ununterscheidbare FERMI-Teilchen nicht durch die gleiche Funktion $\psi_1(\vec{r}) = \psi_2(\vec{r}) = \psi(\vec{r})$ beschrieben werden können, da in diesem Fall die SLATER-Determinante zwei identische Spalten enthielte und damit $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$ gelten würde:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \begin{vmatrix} \psi(\vec{r}_1) & \psi(\vec{r}_1) \\ \psi(\vec{r}_2) & \psi(\vec{r}_2) \end{vmatrix} = 0 \quad (4.12)$$

4.4 Die Slater-Determinante

Allgemein kann ein System aus n identischen FERMI-Teilchen, von denen eines im Zustand $\psi_1(\vec{r})$, eines im Zustand $\psi_2(\vec{r})$, ... und eines im Zustand $\psi_n(\vec{r})$ ist, und dessen Amplitudenfunktion $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ durch ein Produkt aus den Einteilchenfunktionen $\psi_1(\vec{r}), \psi_2(\vec{r}), \dots, \psi_n(\vec{r})$ beschrieben werden kann, durch folgende antisymmetrische Funktion, eine SLATER-Determinante, charakterisiert werden:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_3(\vec{r}_1) & \dots & \psi_n(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2) & \psi_3(\vec{r}_2) & \dots & \psi_n(\vec{r}_2) \\ \psi_1(\vec{r}_3) & \psi_2(\vec{r}_3) & \psi_3(\vec{\mathbf{r}}_3) & \dots & \psi_n(\vec{r}_3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \psi_3(\vec{r}_n) & \dots & \psi_n(\vec{\mathbf{r}}_n) \end{vmatrix} \quad (4.13)$$

Die Determinante ändert ihren Wert nicht, wenn Spalten mit Zeilen vertauscht werden:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_1(\vec{r}_3) & \dots & \psi_1(\vec{r}_n) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2) & \psi_2(\vec{r}_3) & \dots & \psi_2(\vec{r}_n) \\ \psi_3(\vec{r}_1) & \psi_3(\vec{r}_2) & \psi_3(\vec{\mathbf{r}}_3) & \dots & \psi_3(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(\vec{r}_1) & \psi_n(\vec{r}_2) & \psi_n(\vec{r}_3) & \dots & \psi_n(\vec{\mathbf{r}}_n) \end{vmatrix} \quad (4.14)$$

Beim Ausmultiplizieren dieser Determinante wird offensichtlich, daß sie sämtliche mögliche Permutationen beinhaltet, wie die n Elektronen auf die n verschiedenen Zustände $\psi_n(\vec{r}_n)$ verteilt werden können.

Die Vertauschung zweier beliebiger Teilchen, d. h. Vertauschung zweier beliebiger Zeilen, ändert zwar nicht den Betrag der Determinante, aber deren Vorzeichen. Eine SLATER-Determinante dieser Art ist also grundsätzlich antisymmetrisch bezüglich des Tausches zweier beliebiger Teilchen.

Zur graphischen Repräsentation der voluminösen SLATER-Determinante (4.13) wird oft die folgende Kurzform verwendet, bei der lediglich die (in Gleichung (4.13) fett hervorgehobene) Diagonale zwischen zwei vertikalen Strichen angegeben wird.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = |\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\psi_3(\vec{r}_3) \dots \psi_n(\vec{r}_n)| \quad (4.15)$$

4.5 Der Spin

Ein System mit mehr als zwei gleichen FERMI-Teilchen mit den jeweils gleichen rein ortsabhängigen Amplitudenfunktionen $\psi_i(\vec{r})$ ist in der Tat nicht existent. Dagegen kann ein System mit zwei gleichen FERMI-Teilchen mit jeweils gleicher Amplitudenfunktion $\psi_i(\vec{r})$ sehr wohl existent sein, da FERMI-Teilchen nebst ihrer ortsabhängigen Amplitudenfunktion noch durch ihren Eigendrehimpuls, ihren Spin, der nichts mit dem Bahndrehimpuls zu tun hat, charakterisiert werden.

Ein Elektron beispielsweise — und Elektronen interessieren in der Chemie bevorzugt — hat zwei und nur zwei mögliche Spinzustände. Diese beiden erlaubten Spinzustände sind durch die beiden einzig möglichen Spinzustandsfunktionen α und β charakterisiert, die Eigenfunktionen zu den Spin-Operatoren $\overline{s^2}$ und $\overline{s_z}$ sind.

$$\overline{s^2}\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \alpha = \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha \quad (4.16)$$

$$\overline{s^2}\beta = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \beta = \frac{3}{4} \hbar^2 \beta \quad (4.17)$$

$$\overline{s_z}\alpha = +\frac{1}{2} \hbar \alpha \quad (4.18)$$

$$\overline{s_z}\beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta \quad (4.19)$$

Der Operator $\overline{s^2}$ ist dabei der Operator zum Betragsquadrat des Spinvektors und $\overline{s_z}$ ist der Operator zur z -Komponente des Spinvektors.

Für die Kommutatoren zwischen den Operatoren $\overline{s^2}$, $\overline{s_x}$, $\overline{s_y}$ und $\overline{s_z}$ gelten die gleichen Vertauschungsrelationen wie für die entsprechenden Operatoren des Bahndrehimpulses. Daraus ergibt sich, daß der Spinvektor \vec{s} nicht scharf gemessen werden kann, wohl aber $\vec{s} \cdot \vec{s}$ bzw. $|\vec{s}|$ und gleichzeitig eine der drei Raumrichtungen (üblicherweise s_z).

Die obigen Eigenwertgleichungen zeigen, daß

- beide erlaubten Spinzustände eines Elektrons das gleiche Betragsquadrat $3\hbar^2/4$ des Spinvektors \vec{s} aufweisen und
- die z -Komponente dieses Spinvektors entweder $+\hbar/2$ oder $-\hbar/2$ beträgt.

In vollständiger formaler Analogie zu den Eigenwertgleichungen des Bahndrehimpulses und den dort auftretenden Quantenzahlen l und m_l spricht man auch von den Spinquantenzahlen s und m_s , wobei für das Elektron folgende Spinquantenzahlen gelten:

$$s = \frac{1}{2} \quad (\text{als einziger erlaubter Wert}) \quad (4.20)$$

$$m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \quad (4.21)$$

Mit diesen Spinquantenzahlen können die obigen Eigenfunktionen zu $\overline{s^2}$ und $\overline{s_z}$ völlig analog zu den entsprechenden Eigenfunktionen zu $\overline{\ell^2}$ und $\overline{\ell_z}$ formuliert werden.

$$\overline{s^2}\alpha = s(s+1)\hbar^2\alpha = \frac{3}{4}\hbar^2\alpha \quad (4.22)$$

$$\overline{s^2}\beta = s(s+1)\hbar^2\beta = \frac{3}{4}\hbar^2\beta \quad (4.23)$$

$$\overline{s_z}\alpha = +\frac{1}{2}\hbar\alpha \quad (4.24)$$

$$\overline{s_z}\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta \quad (4.25)$$

Die Eigenfunktionen α und β sind orthonormiert, d. h. es gelten die folgenden vier Bedingungen:^a

$$\int \alpha^* \alpha \, d\sigma = \int \beta^* \beta \, d\sigma = 1 \quad (4.26)$$

$$\int \alpha^* \beta \, d\sigma = \int \beta^* \alpha \, d\sigma = 0 \quad (4.27)$$

Ein Elektron mit der Spinfunktion α wird als α -Elektron oder „spin-up“-Elektron bezeichnet und graphisch als nach oben weisender Pfeil gekennzeichnet. Dem entgegengesetzt wird ein Elektron, das durch die Spinfunktion β beschrieben wird als β -Elektron oder „spin-down“-Elektron bezeichnet und graphisch als nach unten zeigender Pfeil gekennzeichnet.

Der Elektronenspin wird oft mittels einer Rotation des Elektrons um seine eigene Achse charakterisiert, wie es in der Abbildung 4.1 verdeutlicht wird.

Diese Vorstellungsweise ist methodisch gerechtfertigt, entspricht aber nicht den wirklichen Gegebenheiten. Der Spin ist ein rein quantenmechanisches Phänomen, das kein klassisches Analogon hat. Klassische Drehimpulse ergeben gemäß den Postulaten der Quantenmechanik immer ganzzahlige Quantenzahlen, wie dies beim Bahndrehimpuls mit klassischem Analogon der Fall ist.

^aDie Kurzformen α und β haben sich anstatt der korrekteren und allgemeineren Funktionsbezeichnung χ_σ (mit $\sigma = m_s = \pm 1/2$) eingebürgert, da für das Elektron nur die Funktionen $\chi_{-1/2}$ und $\chi_{1/2}$ existieren.

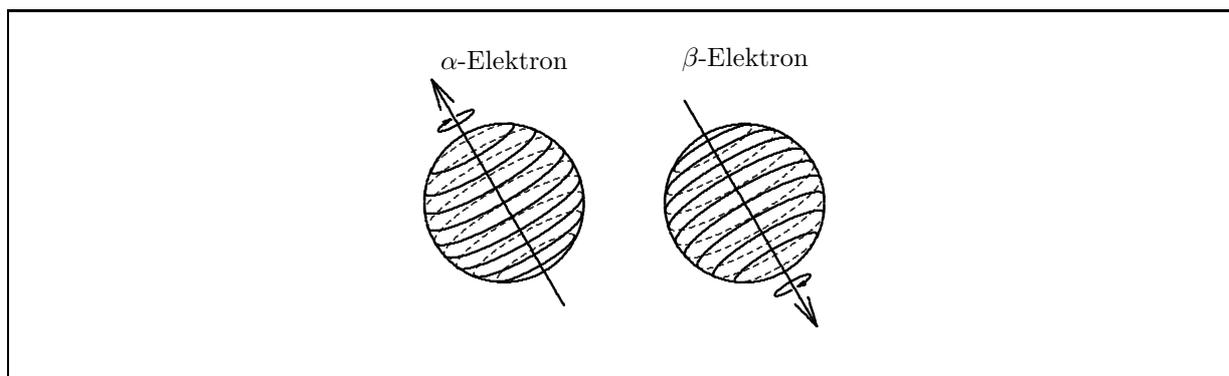


Abbildung 4.1: Die „klassische“ Darstellungsweise des Elektronenspins für ein α -Elektron (links) und ein β -Elektron (rechts).

Der Zustand eines Elektrons wird durch die Amplitudenfunktion $\psi(\vec{r})$ bzw. die Zustandsfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$ nicht vollständig beschrieben, da diese Funktionen mit Hilfe der Operatoren $\overline{s^2}$ bzw. $\overline{s_z}$ keine Informationen über den Spin liefern. Die Zustandsfunktion soll aber den Zustand eines Systems so vollständig wie notwendig beschreiben.

Die Zustandsfunktion eines Elektrons muß Informationen über den Betrag des Spins und seine z -Komponente liefern, so daß die Zustandsfunktion für ein Elektron im Spinzustand α folgendermaßen lautet:

$$\Psi(\vec{r}, t, \sigma) = \psi(\vec{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\alpha \quad (4.28)$$

Für ein Elektron im Spinzustand β ergibt sich für die Zustandsfunktion dementsprechend die folgende Gleichung:

$$\Psi(\vec{r}, t, \sigma) = \psi(\vec{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\beta \quad (4.29)$$

Allgemein ergibt sich also für ein Elektron im Atom in einem beliebigen Quantenzustand der folgende Ausdruck:

$$\Psi_{n,l,m_l,m_s}(\vec{r}, t, \sigma) = \psi_{n,l,m_l}(\vec{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\chi_\sigma \quad (4.30)$$

Die Variable σ als Variable der Zustandsfunktion $\Psi_{n,l,m_l,m_s}(\vec{r}, t, \sigma)$ wird neben den Variablen \vec{r} und t auch als Spinkoordinate bezeichnet, obwohl diese Variable nur zwei diskrete Werte annehmen kann.

Die Funktion $\Psi_{n,l,m_l,m_s}(\vec{r}, t, \sigma)$ setzt sich also multiplikativ aus der Amplitudenfunktion $\psi_{n,l,m_l}(\vec{r})$, die Eigenfunktion zu \overline{H} , $\overline{l^2}$ und $\overline{l_z}$ ist, der Spinfunktion χ_σ , die Eigenfunktion zu $\overline{s^2}$ und $\overline{s_z}$ ist und dem Exponentialterm, der Eigenfunktion zu \overline{E} ist, zusammen. Auf die Angabe des zeitabhängigen Exponentialterms wird aus bereits bekannten Gründen üblicherweise verzichtet.

In den bereits in Abschnitt 4.4 erwähnten SLATER-Determinanten muß anstelle der fragmentarischen Amplitudenfunktion $\psi_i(\vec{r}_i)$ das Produkt aus der Amplitudenfunktion $\psi_i(\vec{r}_i)$ und einer der Spinfunktionen α oder β (oder korrekterweise χ_σ) eingesetzt werden. Damit können SLATER-Determinanten konstruiert werden, bei denen zwei Teilchen sich im gleichen Zustand $\psi_i(\vec{r}_i)$ befinden dürfen, sofern sie sich im Spinzustand σ unterscheiden.

Die SLATER-Determinanten für ein 2-Teilchen-System verdeutlichen dies.

Beide Teilchen im gleichen Zustand $\psi(\vec{r}_i)$ mit unterschiedlichem Spin.
$$\begin{vmatrix} \psi(\vec{r}_1)\alpha(1) & \psi(\vec{r}_1)\beta(1) \\ \psi(\vec{r}_2)\alpha(2) & \psi(\vec{r}_2)\beta(2) \end{vmatrix} \neq 0 \quad (4.31)$$

Beide Teilchen im gleichen Zustand $\psi(\vec{r}_i)$ mit gleichem Spin.
$$\begin{vmatrix} \psi(\vec{r}_1)\alpha(1) & \psi(\vec{r}_1)\alpha(1) \\ \psi(\vec{r}_2)\alpha(2) & \psi(\vec{r}_2)\alpha(2) \end{vmatrix} = 0 \quad (4.32)$$

Beide Teilchen in verschiedenen Zuständen $\psi_i(\vec{r}_i)$ mit unterschiedlichem Spin.
$$\begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1)\alpha(1) & \psi_2(\vec{r}_1)\beta(1) \\ \psi_1(\vec{r}_2)\alpha(2) & \psi_2(\vec{r}_2)\beta(2) \end{vmatrix} \neq 0 \quad (4.33)$$

Beide Teilchen in verschiedenen Zuständen $\psi_i(\vec{r}_i)$ mit gleichem Spin.

$$\left| \begin{array}{cc} \psi_1(\vec{r}_1)\alpha(1) & \psi_2(\vec{r}_1)\alpha(1) \\ \psi_1(\vec{r}_2)\alpha(2) & \psi_2(\vec{r}_2)\alpha(2) \end{array} \right| \neq 0 \quad (4.34)$$

Da die Amplitudenfunktion $\psi_{n,l,m_l}(\vec{r})$ als Eigenfunktion zu \overline{H} , $\overline{\ell^2}$ und $\overline{\ell_z}$ von den Quantenzahlen n , l und m_l abhängt, und die Spinfunktion $\chi_{m_s}(\sigma)$ als Eigenfunktion zu $\overline{s^2}$ (mit immer gleichem Eigenwert $3\hbar^2/4$) und $\overline{s_z}$ nur von der Quantenzahl $m_s = \pm 1/2$ abhängt, kann das PAULI-Prinzip auch folgendermaßen formuliert werden:

Satz 4.2 (Pauli-Prinzip (anschaulicher)) *Ein Mehrelektronensystem ist nur dann existent, wenn sich die einzelnen Elektronen in mindestens einer der vier Quantenzahlen n , l , m_l oder m_s unterscheiden.*

Eine andere, dazu gleichwertige, häufig benutzte Formulierung des PAULI-Prinzips lautet:

Zwei Elektronen können dann und nur dann die gleiche Amplitudenfunktion aufweisen, d. h. in den Quantenzahlen n , l und m_l übereinstimmen, wenn sie in der Quantenzahl m_s , d. h. im Spin, genauer gesagt in dessen z -Komponente, differieren.

Die Spinfunktionen und Spinoperatoren werden üblicherweise durch folgende Matrizen repräsentiert:^b

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.35)$$

$$\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.36)$$

$$\overline{s_x} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.37)$$

$$\overline{s_y} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (4.38)$$

$$\overline{s_z} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.39)$$

$$\overline{s^2} = \overline{s_x} \overline{s_x} + \overline{s_y} \overline{s_y} + \overline{s_z} \overline{s_z} = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.40)$$

Die Kommutatoren dieser Operatoren sind identisch mit den Kommutatoren der Drehimpulsoperatoren, zu denen es ja klassische Analoga gibt.

Die Funktionen α und β sind Eigenfunktionen zu $\overline{s_z}$ und $\overline{s^2}$, nicht aber zu $\overline{s_x}$ oder $\overline{s_y}$:

$$\overline{s^2}\alpha = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{3}{4}\hbar^2\alpha \quad (4.41)$$

$$\overline{s^2}\beta = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{3}{4}\hbar^2\beta \quad (4.42)$$

$$\overline{s_x}\alpha = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\beta \quad (4.43)$$

$$\overline{s_x}\beta = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\alpha \quad (4.44)$$

^bEine den Eigenfunktionen zu $\overline{\ell^2}$ und $\overline{\ell_z}$ analoge, analytische, leicht verständliche Darstellung gibt es beim Spin nicht, da der Spin kein klassisches, leicht verständliches Analogon besitzt.

Wäre das Elektron tatsächlich wie eine Kugel im klassischen Sinne behandelbar, dann könnte der Gesamtdrehimpuls klassisch durch Aufsummieren aller Drehimpulse der einzelnen (differentiell kleinen) Massen, in die die Kugel aufgeteilt wird, berechnet werden. Die korrespondierende quantenmechanische Berechnung dieser differentiell kleinen starren Rotoren lieferte, im Widerspruch zum Experiment, nur ganzzahlige Quantenzahlen entsprechend Abschnitt 3.3.

$$\overline{s_y}\alpha = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ i \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}i\beta \quad (4.45)$$

$$\overline{s_y}\beta = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} -i \\ 0 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2}i\alpha \quad (4.46)$$

$$\overline{s_z}\alpha = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\alpha \quad (4.47)$$

$$\overline{s_z}\beta = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2}\beta \quad (4.48)$$

Die Ergebnisse der Gleichungen (4.43) bis (4.46) legen sofort nahe, daß die Funktionen α und β zu Eigenfunktionen der Operatoren $\overline{s_x}$ und $\overline{s_y}$ linearkombiniert werden können.

$$\overline{s_x}(\alpha + \beta) = \frac{\hbar}{2}(\beta + \alpha) = \frac{\hbar}{2}(\alpha + \beta) \quad (4.49)$$

$$\overline{s_x}(\alpha - \beta) = \frac{\hbar}{2}(\beta - \alpha) = -\frac{\hbar}{2}(\alpha - \beta) \quad (4.50)$$

$$\overline{s_y}(\alpha + i\beta) = \frac{\hbar}{2}(i\beta - i\alpha) = \frac{\hbar}{2}(\alpha + i\beta) \quad (4.51)$$

$$\overline{s_y}(\alpha - i\beta) = \frac{\hbar}{2}(i\beta + i\alpha) = -\frac{\hbar}{2}(\alpha - i\beta) \quad (4.52)$$

Zum Abschluß des Abschnittes soll noch kurz die Orthonormalität der Spinfunktionen α und β gezeigt werden:

$$\int \alpha^* \alpha \, d\sigma = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1 \cdot 1 + 0 \cdot 0 = 1 \quad (4.53)$$

$$\int \beta^* \beta \, d\sigma = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1 \cdot 1 + 0 \cdot 0 = 1 \quad (4.54)$$

$$\int \alpha^* \beta \, d\sigma = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1 \cdot 0 + 0 \cdot 1 = 0 \quad (4.55)$$

$$\int \beta^* \alpha \, d\sigma = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \cdot 1 + 1 \cdot 0 = 0 \quad (4.56)$$

4.6 Das Fermi-Loch

Es ist — auch vom klassisch geprägten „gesunden“ Menschenverstand her — sofort einsichtig, daß die Bewegungen zweier Elektronen aufgrund der COULOMB-Wechselwirkung derart korreliert sind, daß sich die beiden Elektronen „aus dem Weg gehen“, d. h. die Wahrscheinlichkeit ist klein, wenn auch nicht null, daß sich das zweite Elektron direkt neben dem ersten Elektron aufhält. Für das zweite Elektron besteht also in der unmittelbaren Umgebung des ersten ein „Loch“ seiner Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Für das erste Elektron gilt dieser Sachverhalt natürlich ebenso. Dieses „Loch“ wird bildlich als COULOMB-Loch bezeichnet.

Überhaupt nicht einsichtig ist eine andere Art von „Aufenthaltsloch“ bei FERMI-Teilchen, das kein klassisches Analogon aufweist und seine Ursache im PAULI-Prinzip bzw. Spin hat.

Wir betrachten die beiden SLATER-Determinanten aus den Gleichungen (4.33) und (4.34), setzen jeweils die Ortskoordinaten der beiden Elektronen \vec{r}_1 und \vec{r}_2 gleich und bestimmen den Wert der Determinanten.

Beide Teilchen in verschiedenen Zuständen $\psi_i(\vec{r}_i)$ mit unterschiedlichem Spin.

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1)\alpha(1) & \psi_2(\vec{r}_1)\beta(1) \\ \psi_1(\vec{r}_2)\alpha(2) & \psi_2(\vec{r}_2)\beta(2) \end{vmatrix} \xrightarrow{\vec{r}_1=\vec{r}_2=\vec{r}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r})\alpha(1) & \psi_2(\vec{r})\beta(1) \\ \psi_1(\vec{r})\alpha(2) & \psi_2(\vec{r})\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \psi_1(\vec{r})\psi_2(\vec{r})\alpha(1)\beta(2) - \psi_1(\vec{r})\psi_2(\vec{r})\alpha(2)\beta(1) \neq 0 \end{aligned} \quad (4.57)$$

Beide Teilchen in verschiedenen Zuständen $\psi_i(\vec{r}_i)$ mit gleichem Spin.

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1)\alpha(1) & \psi_2(\vec{r}_1)\alpha(1) \\ \psi_1(\vec{r}_2)\alpha(2) & \psi_2(\vec{r}_2)\alpha(2) \end{vmatrix} \xrightarrow{\vec{r}_1=\vec{r}_2=\vec{r}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r})\alpha(1) & \psi_2(\vec{r})\alpha(1) \\ \psi_1(\vec{r})\alpha(2) & \psi_2(\vec{r})\alpha(2) \end{vmatrix} \\ &= \psi_1(\vec{r})\psi_2(\vec{r})\alpha(1)\alpha(2) - \psi_1(\vec{r})\psi_2(\vec{r})\alpha(1)\alpha(2) = 0 \end{aligned} \quad (4.58)$$

Die SLATER-Determinante $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ mit unterschiedlichem Spin ist uneingeschränkt ungleich null. Für die SLATER-Determinante $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ mit gleichem Spin gilt dies nur, wenn $\vec{r}_1 \neq \vec{r}_2$ ist. Für den Fall $\vec{r}_1 = \vec{r}_2 = \vec{r}$ wird diese SLATER-Determinante null.

Daraus folgt, daß bei zwei FERMI-Teilchen, zwischen denen keine klassische Kraft wirkt, d. h. bei unterschiedlichem Spin, eo ipso nichts dagegen spricht, daß beide Teilchen die gleiche Ortskoordinate aufweisen. Bei zwei FERMI-Teilchen mit gleichem Spin verschwindet die SLATER-Determinante $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ der beiden Teilchen, wenn sie die gleiche Ortskoordinate aufweisen.

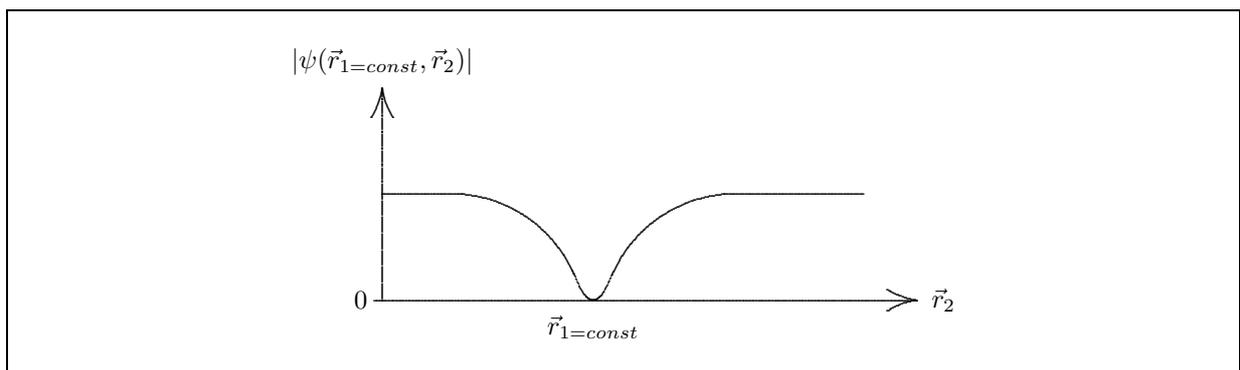


Abbildung 4.2: Qualitativer Funktionsverlauf von $\psi(\vec{r}_1=\text{const}, \vec{r}_2)$ beim quantenmechanischen Phänomen des FERMI-Lochs.

Für einen konstanten Wert \vec{r}_1 hat damit die Funktion $\psi(\vec{r}_1=\text{const}, \vec{r}_2)$ mit variablen \vec{r}_2 für den Fall $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ den Wert null. Da die Funktion $\psi(\vec{r}_1=\text{const}, \vec{r}_2)$ noch stetig sein muß, muß die Funktion für \vec{r}_2 auch in der Umgebung von $\vec{r}_1=\text{const}$ noch kleine Werte aufweisen, d. h. der Betragswert^c der Funktion zeigt das in Abbildung 4.2 dargestellte qualitative Verhalten.

^cDies läßt offen, ob an der Stelle $\vec{r}_2 = \vec{r}_1$ ein Vorzeichenwechsel der Funktion stattfindet oder nicht.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen in der Nachbarschaft des anderen zu finden ist, ist also deutlich reduziert (auch wenn keine klassischen Kräfte zwischen den Teilchen wirken!), wenn — aber nur wenn — die Teilchen den gleichen Spin besitzen. Dieses klassisch nicht verständliche „spinbedingte Loch“ in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des einen Teilchens in der Nähe des anderen Teilchens mit gleichem Spin wird als FERMI-Loch bezeichnet. Aufgrund dieses FERMI-Lochs haben FERMI-Teilchen mit gleichem Spin einen größeren mittleren Abstand als FERMI-Teilchen mit unterschiedlichem Spin.

Im Falle von — negativ geladenen — Elektronen wird also zusätzlich zum COULOMB-Loch bei *gleichem* Spin das FERMI-Loch wirksam, so daß der mittlere Abstand im Fall gleichen Spins größer ist als bei ungleichem Spin. Dies hat zur Folge, daß bei gleichen Amplitudenfunktionen zwei Elektronen mit gleichem Spin eine geringere COULOMB-Abstoßung aufweisen als zwei Elektronen mit ungleichem Spin.

Unter sonst gleichen Bedingungen ist somit ein System mit zwei Elektronen gleichen Spins energieärmer als eines mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins (vergleiche auch HUNDSche Regel!).

Kapitel 5

Drehimpuls und magnetischer Dipol

5.1 Klassische Behandlung

Nach den klassischen Gesetzen der Elektrodynamik induziert ein Strom der Stärke I , der in der gezeigten Richtung eine Fläche A umfließt, einen magnetischen Dipol $|\vec{\mu}| = IA$, wobei der Vektor $\vec{\mu}$ in der gezeigten Weise rechtshändig senkrecht auf der Fläche A steht. (Abbildung 5.1: links im Bild)

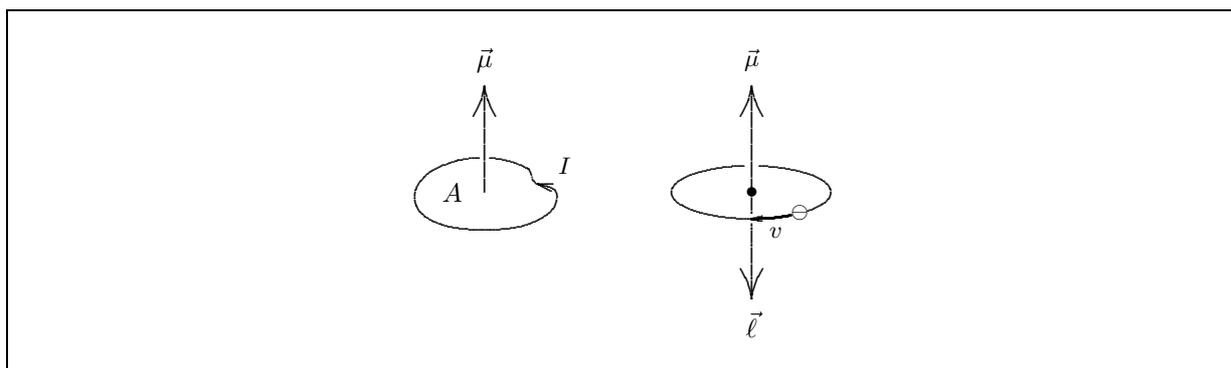


Abbildung 5.1: Ein beliebiger Kreistrom I induziert einen magnetischen Dipol $\vec{\mu}$, der senkrecht auf der umfahrenden Fläche A steht (links im Bild). Ein Elektron, das sich mit der Geschwindigkeit v auf einer Kreisbahn bewegt, erzeugt senkrecht zur umfahrenden Fläche einen Drehimpuls $\vec{\ell}$ und einen entgegengesetzt gerichteten magnetischen Dipol $\vec{\mu}$.

Für ein Elektron mit der Ladung e_0 , das sich auf einer Kreisbahn mit dem Radius r und der Geschwindigkeit v in der gezeigten Richtung bewegt (Abbildung 5.1: rechts im Bild), gelten klassisch folgende Zusammenhänge:

$$|\vec{\mu}| = IA = \frac{q}{t}A = \frac{e_0v}{2\pi r}\pi r^2 = \frac{e_0}{2m_e}m_evr = \frac{e_0}{2m_e}|\vec{\ell}| \quad (5.1)$$

Aus der Definition der Stromrichtung im Vergleich zur Bewegungsrichtung des Elektrons resultiert für den magnetischen Dipol die folgende Gleichung:

$$\vec{\mu} = -\frac{e_0}{2m_e}\vec{\ell} \quad (5.2)$$

5.2 Quantenmechanische Behandlung

Ein Elektron, daß sich auf einer Kreisbahn gemäß Abbildung 5.1 (als Spezialfall eines starren Rotators) bewegt, kann nach Abschnitt 3.3 nur die Bahnimpulsbeträge $|\vec{\ell}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ mit den z -Komponenten $l_z = m_l\hbar$ besitzen. Das Einsetzen dieser ausschließlich erlaubten Werte in die Gleichung (5.2) des klassischen magnetischen Dipols ergibt folgende Werte für den Betrag des Dipols eines Elektrons und dessen z -Komponenten:

$$|\vec{\mu}| = \frac{e_0}{2m_e}|\vec{\ell}| = \frac{e_0}{2m_e}\hbar\sqrt{l(l+1)} \quad (5.3)$$

$$\mu_z = -\frac{e_0}{2m_e}l_z = -\frac{e_0}{2m_e}\hbar m_l \quad \text{mit} \begin{cases} z = 0, 1, 2, \dots, \infty \\ m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, +l-1, +l \end{cases} \quad (5.4)$$

Aufgrund der bisherigen völligen formalen Analogie zwischen Bahndreh- und Eigendrehimpuls des Elektrons könnte man nun schlußfolgern, daß der Spin eines Elektrons mit den Quantenzahlen s und m_s einen analogen magnetischen Dipol erzeuge:

$$|\vec{\mu}| = \frac{e_0}{2m_e}|\vec{s}| = \frac{e_0}{2m_e}\hbar\sqrt{s(s+1)} = \frac{e_0}{2m_e}\hbar\sqrt{\frac{3}{4}} \quad (5.5)$$

$$\mu_z = -\frac{e_0}{2m_e}s_z = -\frac{e_0}{2m_e}\hbar m_s \quad (5.6)$$

Dieser Analogieschluß ist allerdings voreilig, denn es zeigt sich experimentell — wie auch theoretisch mit der Quantenelektrodynamik nachvollziehbar^a —, daß der vom Spin bewirkte magnetische Dipol ziemlich genau doppelt so groß ist wie oben erwartet.

$$|\vec{\mu}| = 2.0023\mu_B\sqrt{\frac{3}{4}} \quad (5.7)$$

$$\mu_z = -2.0023\mu_B m_s \quad (5.8)$$

^aDie Herleitung dieser Gleichungen wird nicht nachvollzogen, um den Rahmen des Skriptes nicht völlig zu sprengen.

5.3 Das Elektron im Magnetfeld

Auf einen magnetischen Dipol $\vec{\mu}$ wirkt (definitionsgemäß) in einem homogenen Magnetfeld \vec{H} ein Drehmoment in der links in Abbildung 5.2 angezeigten Weise.

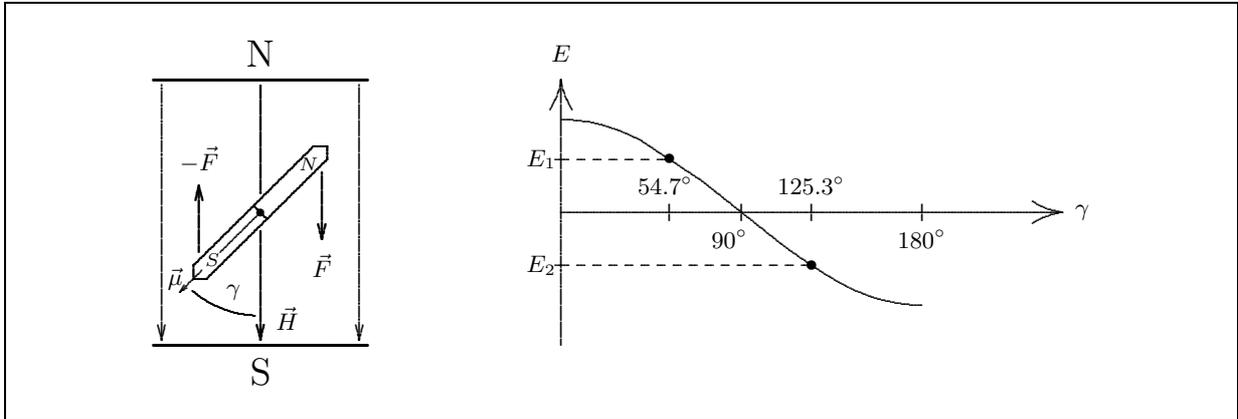


Abbildung 5.2: Links im Bild: Auf einen magnetischen Dipol der Größe $\vec{\mu}$ wirkt in Abhängigkeit zum vom Magnetfeld eingeschlossenen Winkel γ im homogenen Magnetfeld \vec{H} ein Drehmoment. Rechts im Bild: Die Abhängigkeit zwischen dem Winkel γ und der potentiellen Energie E des Dipols im Magnetfeld, für die $E = \vec{\mu}\vec{H} = \mu H \cos \gamma$ gilt. Bei paralleler Ausrichtung von $\vec{\mu}$ und \vec{H} ergibt sich die größte potentielle Energie, da sich gleichnamige Pole abstoßen. Stehen $\vec{\mu}$ und \vec{H} senkrecht aufeinander, so ist die potentielle Energie definitionsgemäß gleich null.

Aus der rechten Grafik in Abbildung 5.2 wird ersichtlich, daß die Energie des magnetischen Dipols vom Cosinus des Winkels γ abhängt, den der Dipolvektor mit den Feldlinien des Magnetfeldes bildet. Da dem makroskopischen magnetischen Dipol jede beliebige Orientierung im Magnetfeld erlaubt ist, kann der magnetische Dipol jeden beliebigen Wert der Energie als Funktion des Orientierungswinkels γ annehmen.

Für den mit dem Spinvektor gekoppelten Vektor des magnetischen Dipols eines Elektrons gilt dies nicht.

Für den Winkel zwischen dem Spinvektor \vec{s} und den Feldlinien eines homogenen Magnetfeldes \vec{H} sind nur die beiden Werte $\gamma_1 = 54.7^\circ$ und $\gamma_2 = 125.3^\circ$ erlaubt. Da der Spinvektor \vec{s} und der Magnetfeldvektor $\vec{\mu}$ (entgegengesetzt) gekoppelt sind, sind für den Magnetfeldvektor $\vec{\mu}$ ebenfalls nur diese beiden Winkel $\gamma_1 = 125.3^\circ$ und $\gamma_2 = 54.7^\circ$ erlaubt (siehe Abbildung 5.3).

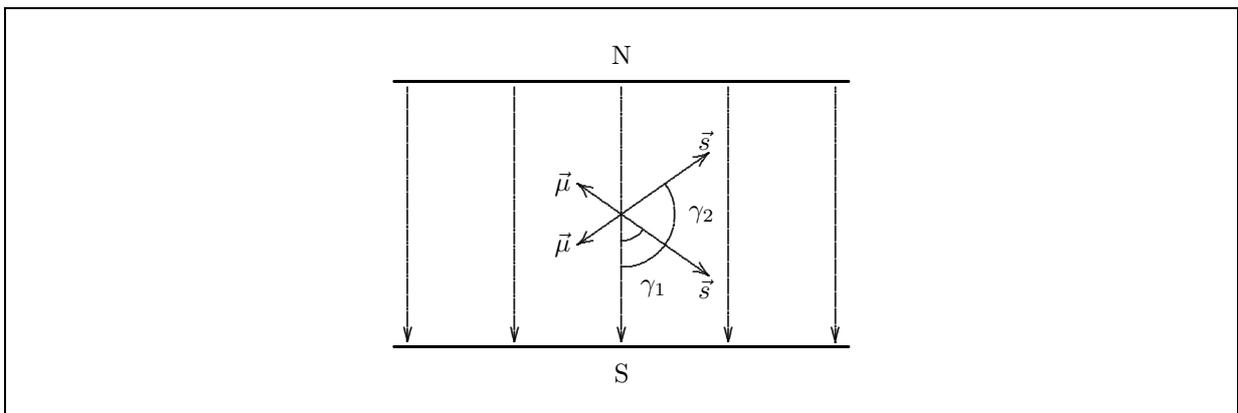


Abbildung 5.3: Der Spinvektor \vec{s} und der magnetische Dipolvektor $\vec{\mu}$ können im homogenen Magnetfeld jeweils nur die zwei bestimmten Werte $\gamma_1 = 54.7^\circ$ und $\gamma_2 = 125.3^\circ$ annehmen.

Aus diesen diskreten Winkeln ergibt sich eine Quantelung der Energie des Dipols im Magnetfeld zu den beiden diskreten Energien E_1 und E_2 (siehe Abbildung 5.2).

Die beiden Spinzustände α und β eines Elektrons, die bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes energetisch gleich sind, unterscheiden sich im Magnetfeld energetisch, wobei die Differenz zwischen den Energien E_1 und E_2 proportional der äußeren Magnetfeldstärke ist, wie in der Abbildung 5.4 gezeigt wird.

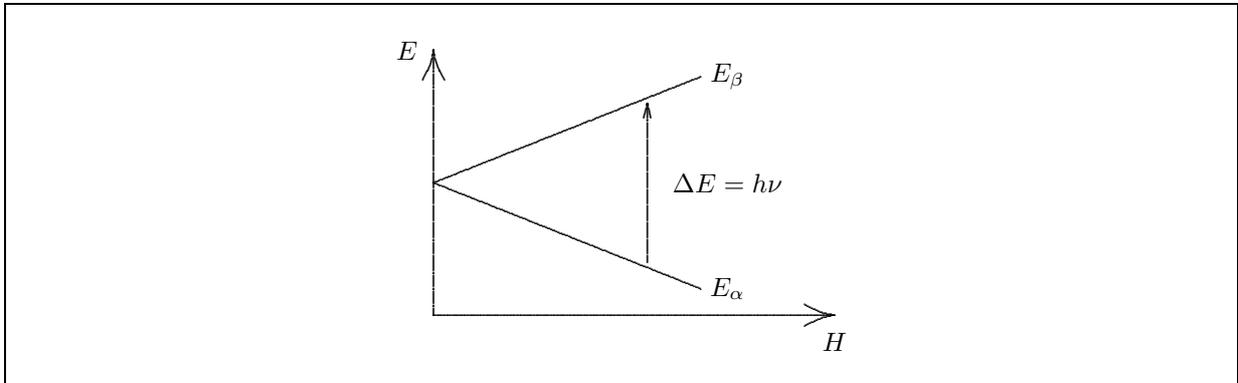


Abbildung 5.4: Die Abhängigkeit der energetischen Aufspaltung ΔE zweier Elektronen unterschiedlicher Spins von der Stärke des angelegten äußeren Magnetfeldes H .

Durch Absorption eines Photons geeigneter Frequenz $\nu = \Delta E/h$ kann ein Übergang vom energetisch tieferen Spinzustand zum energetisch höheren Spinzustand induziert werden. Dieser Vorgang ist die Grundlage der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie). Analoges gilt für den Kernspin; die strahlungsinduzierten Übergänge zwischen den verschiedenen Energieniveaus des Kernspins sind die Grundlage der Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie).

5.4 Der Gesamtdrehimpuls eines Atoms

An einem Atom mit mehreren Elektronen mißt man im Normalfall (bei Abwesenheit starker äußerer Störungen, z.B. *starker* Magnetfelder) nicht die einzelnen Bahndrehimpulse $\vec{\ell}_i$ und Eigendrehimpulse \vec{s}_i der Elektronen bzw. deren magnetische Dipole, sondern nur einen Gesamtdrehimpuls \vec{J} bzw. dessen magnetischen Dipol, der durch die vektorielle Addition der Einzeldrehimpulse bzw. der Einzeldipole gebildet wird.

Bei dieser Vektoraddition der Einzeldrehimpulse $\vec{\ell}$ und \vec{s} müssen allgemein zwei Modelle unterschieden werden, nämlich die RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung und die \vec{j} - \vec{j} -Kopplung.

Russell-Saunders-Kopplung: Die Eigendrehimpulse \vec{s}_i der einzelnen Elektronen koppeln vektoriell zu einem Gesamtspin \vec{S} (also $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$) mit einer (ganzzahligen oder halbganzzahligen) Quantenzahl S und den (ganzzahligen oder halbganzzahligen) Quantenzahlen $M_S = -S, -(S-1), \dots, (S-1), S$ mit $\Delta M_S = 1$.

Gleichermaßen koppeln davon unabhängig die einzelnen Bahndrehimpulse $\vec{\ell}_i$ zu einem Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} (also $\vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i$) mit einer ganzzahligen Quantenzahl L und den ganzzahligen Quantenzahlen $M_L = -L, -(L-1), \dots, 0, \dots, (L-1), L$ mit $\Delta M_L = 1$.

Diese beiden Drehimpulse \vec{L} und \vec{S} koppeln zum observablen Gesamtdrehimpuls \vec{J} (also $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) mit einer ganzzahligen oder halbganzzahligen Quantenzahl J und den ganzzahligen oder halbganzzahligen Quantenzahlen $M_J = -J, -(J-1), \dots, (J-1), J$ mit $\Delta M_J = 1$. Die Länge des resultierenden Gesamtimpulsvektors beträgt dann $|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$; seine erlaubten z -Komponenten sind durch $J_z = M_J\hbar$ gegeben.

\vec{j} - \vec{j} -Kopplung: Der Eigendrehimpuls \vec{s}_i eines Elektron i koppelt vektoriell mit dessen Bahndrehimpuls $\vec{\ell}_i$ zu einem Gesamtdrehimpuls \vec{j}_i (also $\vec{j}_i = \vec{s}_i + \vec{\ell}_i$) mit einer halbganzzahligen Quantenzahl j und den halbganzzahligen Quantenzahlen $m_j = -j, -(j-1), \dots, (j-1), j$ mit $\Delta m_j = 1$.

Diese einzelnen Drehimpulse \vec{j}_i der Elektronen koppeln zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} (also $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$), über dessen Quantenzahlen bereits oben unter dem Stichwort der RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung berichtet wurde.

Die RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung wird bei leichteren Atomen, die \vec{j} - \vec{j} -Kopplung bei schwereren Atomen angewandt, wobei der Übergang fließend ist. Für den Chemiker ist die RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung sehr viel wichtiger als die \vec{j} - \vec{j} -Kopplung, weshalb im Abschnitt 5.4.1 nur die RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung explizit behandelt wird.

5.4.1 Das Vektormodell der Russel-Saunders-Kopplung

5.4.1.1 Kopplung der Einzelbahndrehimpulse $\vec{\ell}_i$ zum Gesamtbahndrehimpuls \vec{L}

Bei der Kopplung zweier Einzelbahndrehimpulse $\vec{\ell}_1$ und $\vec{\ell}_2$ entsteht ein neuer Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} mit der Quantenzahl L und den (formalen) magnetischen Quantenzahlen $M_L = -L, -(L-1), \dots, 0, \dots, (L-1), L$.

Die möglichen erlaubten Quantenzahlen L des resultierenden Gesamtbahndrehimpulses werden dadurch erhalten, daß zur größeren der beiden Quantenzahlen l_1 und l_2 sämtliche erlaubten magnetischen Quantenzahlen m_l der kleineren Quantenzahl addiert werden.

Beispiel:

$$\begin{aligned} l_1 &= 2 \\ l_2 &= 1 \quad \Rightarrow \quad m_{l_2} = -1, 0, 1 \\ \Rightarrow \quad L &= l_1 - 1, l_1 + 0, l_1 + 1 \\ \Rightarrow \quad L &= 1, 2, 3 \end{aligned}$$

Bei der Kopplung mehrerer Einzelbahndrehimpulse werden die einzelnen Impulse jeweils schrittweise miteinander gekoppelt, d. h. zum Ergebnis der Kopplung zweier Impulse wird analog ein dritter gekoppelt, zu diesem Ergebnis ein vierter, usw.

5.4.1.2 Kopplung der Eigendrehimpulse \vec{s}_i zum Gesamtspin \vec{S}

Für zwei Elektronen ergeben sich, analog zu der obigen Kopplung unter Abschnitt 5.4.1.1, die möglichen Quantenzahlen S des resultierenden Gesamtspins \vec{S} aus den Summen der Quantenzahl s des einen Elektrons (immer $s = 1/2$) und den möglichen magnetischen Quantenzahlen m_s des anderen Elektrons (immer $m_s = -1/2$ und $m_s = 1/2$) zu $S = 0$ und $S = 1$.

Bei mehreren Elektronen findet analog zu Abschnitt 5.4.1.1 die Kopplung schrittweise statt.

5.4.1.3 Kopplung des Gesamtbahndrehimpulses \vec{L} mit dem Gesamtspin \vec{S} unter Bildung des Gesamtdrehimpulses \vec{J}

Analog zu den bisherigen Kopplungen ergeben sich die folgenden Quantenzahlen J für den resultierenden Gesamtdrehimpuls \vec{J} :

$$\text{für } S > L : J = S + \text{ mögliche Werte von } M_L \quad (5.9)$$

$$\text{für } S < L : J = L + \text{ mögliche Werte von } M_S \quad (5.10)$$

Ein Atom mit RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung wird durch das Termsymbol ${}^M L_J$ charakterisiert, wobei die Platzhalter M , L und J folgendes bedeuten:

- M steht für die Multiplizität, mit $M = 2S + 1$:

$$S = 0 : \text{Singulett} \implies {}^1 L_J \quad (5.11)$$

$$S = \frac{1}{2} : \text{Dublett} \implies {}^2 L_J \quad (5.12)$$

$$S = 1 : \text{Triplet} \implies {}^3 L_J \quad (5.13)$$

⋮

- L steht für die Quantenzahl des Gesamtbahndrehimpulses \vec{L} :

$$L = 0 \implies {}^M S_J \quad (5.14)$$

$$L = 1 \implies {}^M P_J \quad (5.15)$$

$$L = 2 \implies {}^M D_J \quad (5.16)$$

$$L = 3 \implies {}^M F_J \quad (5.17)$$

⋮

- J steht für die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses \vec{J} .

Im folgenden sollen diese Termsymbole anhand der Beispiele des Wasserstoff- und des Heliumatoms kurz erläutert werden:

1. H-Atom:

$$\text{1s-Konfiguration:} \quad \left. \begin{array}{l} L = l = 0 \\ S = s = \frac{1}{2} \\ J = \frac{1}{2} \end{array} \right\} {}^2 S_{\frac{1}{2}} \quad (5.18)$$

$$\begin{array}{l}
 2s\text{-Konfiguration:} \\
 \left. \begin{array}{l} L = l = 0 \\ S = s = \frac{1}{2} \\ J = \frac{1}{2} \end{array} \right\} {}^2S_{\frac{1}{2}} \quad (5.19)
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 2p\text{-Konfiguration:} \\
 \left. \begin{array}{l} L = 1 \\ S = \frac{1}{2} \\ J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \end{array} \right\} {}^2P_{\frac{3}{2}}, {}^2P_{\frac{1}{2}} \quad (5.20)
 \end{array}$$

Die beiden Zustände ${}^2P_{1/2}$ (sprich: *Dublett „P“ einhalb*) und ${}^2P_{3/2}$ unterscheiden sich in ihrer Energie (Feinstruktur des Spektrums). Der Zustand ${}^2P_{1/2}$ und ${}^2S_{1/2}$ (der Konfiguration 2s) sind praktisch energiegleich.

2. He-Atom:

1s²-Konfiguration: 1S_0

1s2s-Konfiguration: 1S_0 3S_1

1s2p-Konfiguration: 1P_1 3P_0 3P_1 3P_2

Wichtig für die Bestimmung derartiger Termschemata ist, daß abgeschlossene Elektronenschalen immer mit $L = 0$ und $S = 0$ zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} beitragen und deshalb nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

Zum Abschluß dieses Abschnitts noch drei grundsätzliche Bemerkungen über die RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung:

1. Während die Quantenzahlen L und S noch eindeutig und deshalb „gute“ Quantenzahlen sind — sie definieren ja die Term-Symbole der RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung —, sind die Quantenzahlen M_S und M_L keine „guten“ Quantenzahlen. An ihre Stelle treten J und M_J , wie es in der Abbildung 5.5 für das Heliumatom mit dem Termschema 3P_1 gezeigt wird.

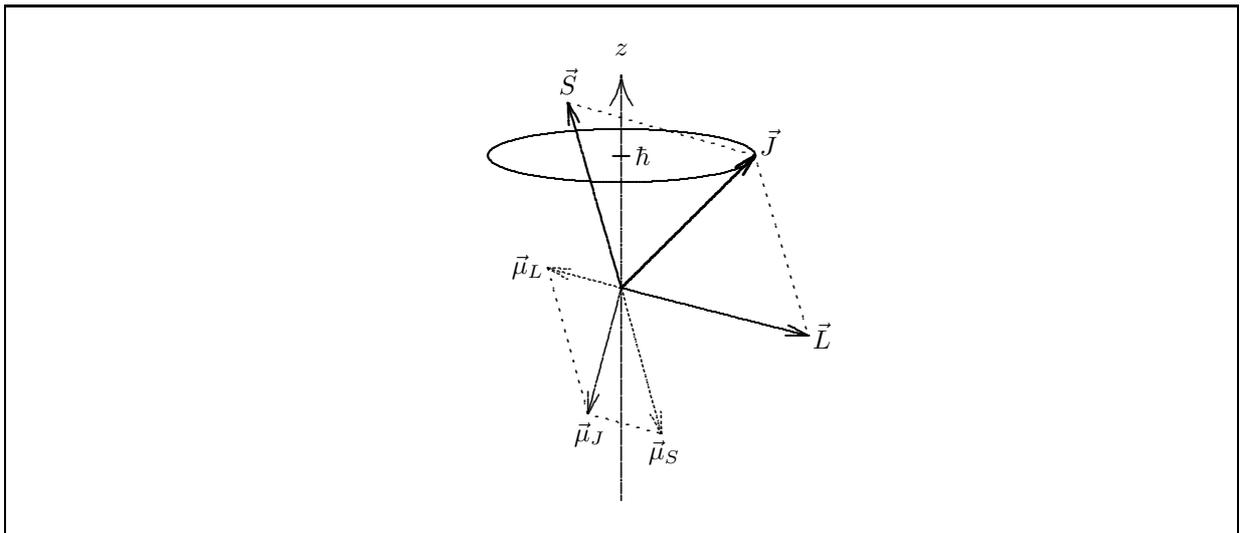


Abbildung 5.5: Das Vektorbild der RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung für das Heliumatom in der 1s2p-Konfiguration mit dem Termschema 3P_1 .

Der Gesamtimpuls \vec{J} mit $J = 1$ liege in der Orientierung $M_J = 1$ vor, d. h. die Spitze von \vec{J} mit der Länge $\sqrt{2}\hbar$ liegt auf dem eingezeichneten Kreis. Während $|\vec{L}|$ und $|\vec{S}|$ jeweils — wie auch $|\vec{J}|$ und M_J

— scharf meßbar sind, gilt dies nicht für M_S und M_L , da es beliebig viele Orientierungen der beiden Vektoren \vec{S} und \vec{L} mit unterschiedlichsten, nicht mehr gequantelten Werten der z -Komponenten L_z und S_z gibt, die vektoriell zu \vec{J} aufaddieren, oder bildlich ausgedrückt: \vec{S} und \vec{L} präzessieren gemeinsam um \vec{J} , wobei \vec{S} , \vec{L} und \vec{J} in einer Ebene liegen müssen.

2. Der magnetische Dipol $\vec{\mu}$ liegt aufgrund des Gesamtdrehimpulses \vec{J} nicht mehr zwingend antiparallel zu \vec{J} , wie die Abbildung 5.5 verdeutlicht, in der zusätzlich zu den Drehimpulsvektoren \vec{S} , \vec{L} und \vec{J} die dazu korrespondierenden, magnetischen Dipole $\vec{\mu}_S$, $\vec{\mu}_L$ und $\vec{\mu}_J$ eingezeichnet sind. Zu \vec{S} korrespondiert ein im Vergleich zu $\vec{\mu}_L$ doppelt so „langer“ magnetischer Dipolvektor $\vec{\mu}_S$.
3. Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität (z. B. $^1P_1 \rightarrow ^3P_1$) sind — bei sonst gleichen Randbedingungen — üblicherweise um den Faktor 10^6 unwahrscheinlicher als Übergänge zwischen Zuständen mit gleicher Multiplizität (z. B. $^3P_0 \rightarrow ^3P_1$).

Kapitel 6

Ausgewählte mathematische Grundlagen der Quantenmechanik

6.1 Der Hilbert-Raum

Zwischen dem vertrauten, dreidimensionalen Vektorraum \mathbb{R}^3 und dem für den Chemiker wenig vertrauten HILBERT-Raum gibt es weitgehende formale Analogien, die im folgenden aufgezeigt werden. Diese Analogien erleichtern wesentlich das Verständnis des für die Anwendung der Quantenmechanik wichtigen HILBERT-Raumes:

Dreidimensionaler Vektorraum	HILBERT-Raum																																													
Die <i>Vektoren</i> $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots$ sind die Elemente des Vektorraumes.	Die <i>Funktionen</i> $f_1(\vec{r}), f_2(\vec{r}), f_3(\vec{r}), \dots$ sind die Elemente des HILBERT-Raumes.																																													
Die Vektoren sind eindeutig festgelegt durch die Angaben der <i>drei</i> Komponenten a_{pq} (mit $p = 1, 2, 3, \dots, \infty$ und $q = 1, 2, 3$) entlang der <i>drei</i> Basisvektoren \vec{e}_x, \vec{e}_y und \vec{e}_z , d. h. der Vektorraum ist <i>dreidimensional</i> .	Die Funktionen sind eindeutig festgelegt durch die Angabe der Funktionswerte für die <i>unendlich</i> vielen Punkte $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_\infty$ im dreidimensionalen Vektorraum, d. h. der HILBERT-Raum ist <i>unendlich-dimensional</i> .																																													
<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>\vec{e}_x</th> <th>\vec{e}_y</th> <th>\vec{e}_z</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <th>\vec{r}_1</th> <td>a_{11}</td> <td>a_{12}</td> <td>a_{13}</td> </tr> <tr> <th>\vec{r}_2</th> <td>a_{21}</td> <td>a_{22}</td> <td>a_{23}</td> </tr> <tr> <th>\vec{r}_3</th> <td>a_{31}</td> <td>a_{32}</td> <td>a_{33}</td> </tr> <tr> <th>\vdots</th> <td>\vdots</td> <td>\vdots</td> <td>\vdots</td> </tr> </tbody> </table>		\vec{e}_x	\vec{e}_y	\vec{e}_z	\vec{r}_1	a_{11}	a_{12}	a_{13}	\vec{r}_2	a_{21}	a_{22}	a_{23}	\vec{r}_3	a_{31}	a_{32}	a_{33}	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>\vec{r}_1</th> <th>\vec{r}_2</th> <th>\dots</th> <th>\vec{r}_∞</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <th>$f_1(\vec{r})$</th> <td>$f_1(\vec{r}_1)$</td> <td>$f_1(\vec{r}_2)$</td> <td>\dots</td> <td>$f_1(\vec{r}_\infty)$</td> </tr> <tr> <th>$f_2(\vec{r})$</th> <td>$f_2(\vec{r}_1)$</td> <td>$f_2(\vec{r}_2)$</td> <td>\dots</td> <td>$f_2(\vec{r}_\infty)$</td> </tr> <tr> <th>$f_3(\vec{r})$</th> <td>$f_3(\vec{r}_1)$</td> <td>$f_3(\vec{r}_2)$</td> <td>\dots</td> <td>$f_3(\vec{r}_\infty)$</td> </tr> <tr> <th>\vdots</th> <td>\vdots</td> <td>\vdots</td> <td>\dots</td> <td>\vdots</td> </tr> </tbody> </table>		\vec{r}_1	\vec{r}_2	\dots	\vec{r}_∞	$f_1(\vec{r})$	$f_1(\vec{r}_1)$	$f_1(\vec{r}_2)$	\dots	$f_1(\vec{r}_\infty)$	$f_2(\vec{r})$	$f_2(\vec{r}_1)$	$f_2(\vec{r}_2)$	\dots	$f_2(\vec{r}_\infty)$	$f_3(\vec{r})$	$f_3(\vec{r}_1)$	$f_3(\vec{r}_2)$	\dots	$f_3(\vec{r}_\infty)$	\vdots	\vdots	\vdots	\dots	\vdots
	\vec{e}_x	\vec{e}_y	\vec{e}_z																																											
\vec{r}_1	a_{11}	a_{12}	a_{13}																																											
\vec{r}_2	a_{21}	a_{22}	a_{23}																																											
\vec{r}_3	a_{31}	a_{32}	a_{33}																																											
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots																																											
	\vec{r}_1	\vec{r}_2	\dots	\vec{r}_∞																																										
$f_1(\vec{r})$	$f_1(\vec{r}_1)$	$f_1(\vec{r}_2)$	\dots	$f_1(\vec{r}_\infty)$																																										
$f_2(\vec{r})$	$f_2(\vec{r}_1)$	$f_2(\vec{r}_2)$	\dots	$f_2(\vec{r}_\infty)$																																										
$f_3(\vec{r})$	$f_3(\vec{r}_1)$	$f_3(\vec{r}_2)$	\dots	$f_3(\vec{r}_\infty)$																																										
\vdots	\vdots	\vdots	\dots	\vdots																																										
<i>Vektorsumme:</i>	<i>Funktionsumme:</i>																																													
$\vec{r}_3 = \vec{r}_1 + \vec{r}_2 \quad (6.1)$	$f_3(\vec{r}) = f_1(\vec{r}) + f_2(\vec{r}) \quad (6.2)$																																													
<i>Skalarprodukt</i> , d. h. Multiplikation korrespondierender Komponenten, dann Addition der (drei) Einzelprodukte.	<i>Skalarprodukt</i> , d. h. Multiplikation korrespondierender Funktionswerte, dann Integration über den Definitionsbereich des gesamten HILBERT-Raumes \mathbb{H}^∞ (Addition der unendlich vielen Einzelprodukte).																																													

<p>Fortsetzung...</p> $\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 = \sum_{q=1}^3 a_{1q} a_{2q} \quad (6.3)$	<p>Fortsetzung...</p> $\langle f_1 f_2 \rangle = \int_{\mathbb{H}^\infty} f_1^*(\vec{r}) f_2(\vec{r}) dV \quad (6.4)$
<p>Orthogonalität, d. h. gilt $\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 = 0$, dann sind \vec{r}_1 und \vec{r}_2 linear unabhängig.</p>	<p>Orthogonalität, d. h. gilt $\langle f_1 f_2 \rangle = 0$, dann sind $f_1(\vec{r})$ und $f_2(\vec{r})$ linear unabhängig.</p>
<p>Vektortransformation: $\overline{T}\vec{r}_1 = \vec{r}_2$</p> $\begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & t_{13} \\ t_{21} & t_{22} & t_{23} \\ t_{31} & t_{32} & t_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{11} \\ a_{12} \\ a_{13} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{21} \\ a_{22} \\ a_{23} \end{bmatrix}$	<p>Funktionsoperation: $\overline{O}f_1(\vec{r}) = f_2(\vec{r})$</p>
<p>Die Transformationsmatrix \overline{T} ist linear, wenn $\overline{T}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) = \overline{T}(\vec{r}_1) + \overline{T}(\vec{r}_2)$</p>	<p>Der Operator \overline{O} ist linear, wenn $\overline{O}(f_1(\vec{r}) + f_2(\vec{r})) = \overline{O}(f_1(\vec{r})) + \overline{O}(f_2(\vec{r}))$</p>
<p>Jeder Vektor \vec{r}_p ist auf jede vollständige Basis „projizierbar“.</p> $\vec{r}_p = a_{p1}\vec{e}_x + a_{p2}\vec{e}_y + a_{p3}\vec{e}_z \quad (6.5)$ $\vec{r}_p = a'_{p1}\vec{e}_x' + a'_{p2}\vec{e}_y' + a'_{p3}\vec{e}_z' \quad (6.6)$ $\vdots = \vdots$	<p>Jede Funktion $f_p(\vec{r})$ ist auf jede vollständige Basis „projizierbar“.</p> $f_p(\vec{r}) = \sum_{q=1}^{\infty} a_{pq} \varphi_q(\vec{r}) \quad (6.7)$ $f_p(\vec{r}) = \sum_{q=1}^{\infty} a'_{pq} \varphi'_q(\vec{r}) \quad (6.8)$ $\vdots = \vdots$
<p>Jede vollständige Basis besteht aus drei voneinander linear unabhängigen Basisvektoren.</p>	<p>Jede vollständige Basis besteht aus unendlich vielen voneinander linear unabhängigen Basisfunktionen.</p>

„Projektion“ eines Vektor bzw. einer Funktion auf ihre jeweilige Basis heißt, den Vektor bzw. die Funktion durch Linearkombination der Basisvektoren bzw. Basisfunktionen darzustellen.

Die Gesamtheit aller Vektoren \vec{r}_p bildet den dreidimensionalen Vektorraum.

Die Gesamtheit aller Funktionen $f_p(x)$ bildet einen unendlich eindimensionalen, unitären Raum; die Gesamtheit aller Funktionen $f_p(\vec{r})$ bildet einen unendlich dreidimensionalen, unitären Raum, den HILBERT-Raum.

6.2 Einige Theoreme

6.2.1 Hermitesche Operatoren und reelle Eigenwerte

Definition: Ein Operator \bar{O} ist hermitesch, wenn die folgende Gleichung gilt:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \psi_i^* \bar{O} \psi_j \, dV = \int_{\mathbb{R}^3} \{ \bar{O}^* \psi_i^* \} \psi_j \, dV = \int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \bar{O} \psi_i \, dV \quad (6.9)$$

Satz 6.1 (Reelle Eigenwerte bei hermiteschen Operatoren) Die Eigenwerte eines hermiteschen Operators sind reell. Umgekehrt gilt: Zu einem reellen Eigenwert korrespondiert ein hermitescher Operator.

Beweis:

$$\bar{O} \psi = o \psi \quad (6.10)$$

„Multiplikation“ von links mit ψ^* und Integration über den gesamten Raum ergibt:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \psi^* \bar{O} \psi \, dV = o \int_{\mathbb{R}^3} \psi^* \psi \, dV \quad (6.11)$$

Aufgrund Gleichung (6.9) kann die linke Seite von Gleichung (6.11) wie folgt umgeformt werden:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \{ \bar{O}^* \psi^* \} \psi \, dV = o \int_{\mathbb{R}^3} \psi^* \psi \, dV \quad (6.12)$$

$$o^* \int_{\mathbb{R}^3} \psi^* \psi \, dV = o \int_{\mathbb{R}^3} \psi^* \psi \, dV \quad (6.13)$$

$$o^* = o \quad (6.14)$$

Man erkennt, daß die Eigenwerte o und o^* gleich sein müssen. Eine Zahl o und ihre konjugiert komplexe Zahl o^* können aber nur dann gleich sein, wenn die Zahlen o und o^* rein reell sind, q. e. d.

Der Beweis gilt auch umgekehrt, also von unten nach oben, wobei folgt, daß die linke Seite von Gleichung (6.12) gleich der linken Seite von (6.11) sein muß.

6.2.2 Orthogonalität von Eigenfunktionen

Definition: Zwei Funktionen ψ_a und ψ_b sind orthogonal, wenn der folgende Zusammenhang gilt:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \psi_a^* \psi_b \, dV = \int_{\mathbb{R}^3} \psi_b^* \psi_a \, dV = 0 \quad (6.15)$$

Satz 6.2 (Eigenfunktionen mit nicht entarteten Eigenwerten sind orthogonal zueinander)

Die Eigenfunktionen ψ_i mit den nicht entarteten Eigenwerten o_i zum hermiteschen Operator \bar{O} sind orthogonal zueinander.

Beweis:

$$\bar{O} \psi_i = o_i \psi_i \quad (6.16)$$

„Multiplikation“ von links mit ψ_j^* und Integration über den gesamten Raum ergibt:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \bar{O} \psi_i \, dV = o_i \int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \psi_i \, dV \quad (6.17)$$

Aufgrund Gleichung (6.9) kann die linke Seite von Gleichung (6.17) wie folgt umgeformt werden:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \{ \bar{O}^* \psi_j^* \} \psi_i \, dV = o_i \int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \psi_i \, dV \quad (6.18)$$

$$o_j^* \int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \psi_i \, dV = o_i \int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \psi_i \, dV \quad (6.19)$$

$$0 = (o_i - o_j^*) \int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \psi_i \, dV \quad (6.20)$$

Für den Fall, daß die Eigenwerte o_i und o_j^* nicht entartet sind, gilt die Gleichung $o_i - o_j^* \neq 0$. Dann wird die rechte Seite der Gleichung (6.20) aber nur null, wenn das Integral null ist, d. h. die beiden Funktionen ψ_i und ψ_j^* müssen orthogonal sein, q. e. d.^a

6.2.3 Linearkombination entarteter Eigenfunktionen

Satz 6.3 (Linearkombinationen sind wieder Eigenfunktionen) *Jede Linearkombination aus entarteten Eigenfunktionen zum Operator \bar{O} ist ihrerseits ebenfalls Eigenfunktion zum Operator \bar{O} mit gleichem Eigenwert o .*

Beweis:

$$\bar{O} \psi_i = o \psi_i \quad \forall i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (6.21)$$

$$\bar{O} \sum_{i=1}^n c_i \psi_i = \sum_{i=1}^n c_i \bar{O} \psi_i = \sum_{i=1}^n c_i o \psi_i = o \sum_{i=1}^n c_i \psi_i \quad (6.22)$$

Q. e. d.

6.2.4 Eigenfunktionen als vollständige Basis

Definition: Eigenfunktionen ψ_i zum Operator \bar{O} mit nicht entarteten Eigenwerten o_i sind gemäß Abschnitt 6.2.2 zwingend orthogonal. Nicht orthogonale Eigenfunktionen ψ_j zum Operator \bar{O} mit entarteten Eigenwerten o_j können durch Linearkombination in orthogonale Eigenfunktionen ψ_j' mit weiterhin entarteten Eigenwerten gewandelt werden (vergleiche Abschnitt 6.2.3).

Definition: Die Funktionen ψ_j und ψ_k sind orthonormiert, wenn folgende Gleichung gilt:^b

$$\int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \psi_k \, dV = \delta_{jk} = \begin{cases} 0 & \forall j \neq k \\ 1 & \forall j = k \end{cases} \quad (6.23)$$

Satz 6.4 (Vollständige Basis) *Die Gesamtheit aller orthonormierten Eigenfunktionen zum Operator \bar{O} bilden innerhalb ihres Definitionsbereiches eine vollständige Basis, d. h. jede beliebige in diesem Bereich definierte Funktion ϕ kann mit der Gesamtheit der Basisfunktionen $\{\psi_i\}$ durch Linearkombination ausgedrückt werden.*

^aEigenfunktionen zu entarteten Eigenwerten ($o_i - o_j^* = 0$) brauchen nicht orthogonal zu sein, können es aber sein.

^bDas Symbol δ_{jk} wird als KRONECKERSYMBOL bezeichnet.

Beweis: Die Funktion ϕ wird als Linearkombination aller Basisfunktionen ψ_i dargestellt.

$$\phi = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \psi_i \quad (6.24)$$

Man multipliziere von links mit ψ_j^* und integriere über den gesamten Definitionsbereich.

$$\int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \phi \, dV = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \psi_i \, dV \quad (6.25)$$

$$\int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \phi \, dV = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \delta_{ij} \quad (6.26)$$

$$\int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \phi \, dV = a_j \quad (6.27)$$

Auf diese Weise ist es möglich, jeden einzelnen Koeffizienten a_i der Linearkombination in Gleichung (6.24) eindeutig zu bestimmen, q. e. d.

Es zeigt sich, daß die linearkombinierte Funktion ϕ nicht orthogonal zur Funktion ψ_j ist.

6.2.5 Superpositionsprinzip

Die Funktionen φ_i seien die orthonormierten Eigenfunktionen zum Operator \bar{O} . Ein Zustand werde durch die Funktion Ψ beschrieben, die Eigenfunktion zu \bar{B} , aber nicht zu \bar{O} sei. Die Messung der Observablen B am System ergibt dann einen scharfen Meßwert b gemäß $\bar{B}\Psi = b\Psi$ (Postulat 3 auf Seite 30). Die Messung der Observablen O am System ergibt entsprechend dem Postulat 4 auf Seite 30 für eine unscharfe Messung den folgenden Erwartungswert $\langle O \rangle$:

$$\langle O \rangle = \frac{\int_{\mathbb{R}^3} \Psi^* \bar{O} \Psi \, dV}{\int_{\mathbb{R}^3} \Psi^* \Psi \, dV} \quad (2.1)$$

Die Funktion Ψ , die ja nicht Eigenfunktion zum Operator \bar{O} ist, läßt sich mit den Eigenfunktionen φ_i des Operators \bar{O} entsprechend Abschnitt 6.2.4 linearkombinieren:

$$\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \varphi_i \quad (6.29)$$

Der Erwartungswert $\langle O \rangle$ aus der Gleichung (2.1) läßt sich unter Einsetzung dieser Linearkombination weiter umformen:

$$\langle O \rangle = \frac{\int_{\mathbb{R}^3} \sum_{j=1}^{\infty} a_j^* \varphi_j^* \left\{ \bar{O} \sum_{i=1}^{\infty} a_i \varphi_i \right\} \, dV}{\int_{\mathbb{R}^3} \sum_{m=1}^{\infty} a_m^* \varphi_m^* \sum_{n=1}^{\infty} a_n \varphi_n \, dV} \quad (6.30)$$

$$\langle O \rangle = \frac{\int_{\mathbb{R}^3} \sum_{j=1}^{\infty} a_j^* \varphi_j^* \sum_{i=1}^{\infty} a_i \{ \bar{O} \varphi_i \} \, dV}{\int_{\mathbb{R}^3} \sum_{m=1}^{\infty} a_m^* \varphi_m^* \sum_{n=1}^{\infty} a_n \varphi_n \, dV} \quad (6.31)$$

$$\langle O \rangle = \frac{\int_{\mathbb{R}^3} \sum_{j=1}^{\infty} a_j^* \varphi_j^* \sum_{i=1}^{\infty} a_i o_i \varphi_i dV}{\int_{\mathbb{R}^3} \sum_{m=1}^{\infty} a_m^* \varphi_m^* \sum_{n=1}^{\infty} a_n \varphi_n dV} \quad (6.32)$$

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} a_j^* a_i o_i \int_{\mathbb{R}^3} \varphi_j^* \varphi_i dV}{\sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} a_m^* a_n \int_{\mathbb{R}^3} \varphi_m^* \varphi_n dV} \quad (6.33)$$

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} a_j^* a_i o_i \delta_{ji}}{\sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} a_m^* a_n \delta_{mn}} \quad (6.34)$$

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} a_i^* a_i o_i}{\sum_{n=1}^{\infty} a_n^* a_n} \quad (6.35)$$

$$\langle O \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i^* a_i}{\sum_{n=1}^{\infty} a_n^* a_n} o_i \quad (6.36)$$

Der Vergleich mit der Gleichung (1.60) zeigt, daß der Ausdruck $a_i^* a_i / \sum_{n=1}^{\infty} a_n^* a_n$ gleich der Wahrscheinlichkeit W_i ist, die Observable o_i

$$\langle O \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} W_i o_i \quad (6.37)$$

am System mit der Zustandsfunktion $\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \varphi_i$ zu messen. Im Falle der normierten Zustandsfunktion Ψ gilt $\sum_{n=1}^{\infty} a_n^* a_n = 1$, so daß die Wahrscheinlichkeit, den Wert o_i zu messen, gleich $a_i^* a_i$ ist. Umgekehrt gilt, daß bei einer normierten Funktion Ψ der Koeffizient a_i gleich der Wurzel aus der Wahrscheinlichkeit W_i ist, den Meßwert o_i zu messen:^c

$$a_i = \sqrt{W_i} \quad (6.39)$$

Ein Beispiel zum Superpositionsprinzip

Ein Ensemble aus n roten Kugeln wird durch die Funktion φ_r , die Eigenfunktion zum Operator \bar{F} (zur Observablen „Farbe der Kugel“) ist, beschrieben, mit der Eigenwertgleichung $\bar{F}\varphi_r = r\varphi_r$ (mit dem Eigenwert r =rot).

Ein Ensemble aus n grünen Kugeln wird durch die Funktion φ_g , die Eigenfunktion zum Operator \bar{F} ist, beschrieben, mit der Eigenwertgleichung $\bar{F}\varphi_g = g\varphi_g$ (mit dem Eigenwert g =grün).

Ein Ensemble aus $\frac{4}{5}n$ roten und $\frac{1}{5}n$ grünen Kugeln wird durch die normierte Funktion Ψ , die *nicht* Eigenfunktion zu \bar{F} ist, beschrieben, kann aber durch die Funktionen φ_r und φ_g linearkombiniert werden:

$$\Psi = a_r \varphi_r + a_g \varphi_g \quad (6.40)$$

^cFür eine nicht normierte Funktion Ψ lautet die Gleichung:

$$a_i = \sqrt{W_i \sum_{n=1}^{\infty} a_n^* a_n} \quad (6.38)$$

Aufgrund der Wahrscheinlichkeiten W_r bzw. W_g , eine rote bzw. grüne Kugel anzutreffen, lassen sich die Koeffizienten der Linearkombination a_r und a_g bestimmen, mit:

$$a_r = \sqrt{W_r} = \sqrt{\frac{4}{5}} \quad (6.41)$$

$$a_g = \sqrt{W_g} = \sqrt{\frac{1}{5}} \quad (6.42)$$

Also muß die Linearkombination der Funktion Ψ lauten:

$$\Psi = \sqrt{\frac{4}{5}}\varphi_r + \sqrt{\frac{1}{5}}\varphi_g \quad (6.43)$$

Ein weiteres Beispiel wird im Abschnitt 7.1.1 auf der Seite 144 gezeigt.

Kapitel 7

Näherungsverfahren

7.1 Näherungsverfahren für Zustandsenergien

Nur für allereinfachste Systeme — wie den harmonischen Oszillator, das Rechteckpotential, den starren Rotator und das Wasserstoffatom (bzw. allgemein ein Zweiteilchenproblem) — ist die SCHRÖDINGER-Gleichung exakt lösbar.

Bereits Atome und Moleküle, die aus drei Masseteilchen bestehen, wie das Heliumatom oder das H_2^+ -Molekül, sind nicht mehr exakt lösbar, und zwar aus prinzipiellen Gründen, nicht aus Gründen der Unvollkommenheit der mathematischen Methoden.^a

Zur Anwendung der Quantenmechanik auf chemische Systeme, die komplexer als das Wasserstoffatom sind, ist man folglich auf Näherungsmethoden angewiesen. Dieser Zweig, der in der Chemie angewandten Quantenmechanik, wird häufig als Quantenchemie bezeichnet.

Für die Quantenchemie sind zwei Näherungsverfahren wesentlich:

1. die Variationsmethode und
2. die Störungstheorie.

Die Variationsmethode optimiert eine zur wirklichen (nicht exakt zugänglichen) Zustandsfunktion genäherte Funktion so, daß die Energie möglichst gut der gemessenen Energie angepaßt wird.

In der Störungstheorie wird das vorgegebene, nicht exakt lösbare Problem durch ein einfacheres Problem ersetzt. Der dadurch begangene Fehler wird dann nachträglich in Form einer „Störung“ (teilweise) korrigiert.

7.1.1 Die Variationsmethode

Das Variationsprinzip

Behauptung: Der Erwartungswert $\langle E \rangle^\phi$ einer Funktion ϕ liegt energetisch höher als oder allenfalls gleich wie der energetisch tiefste Eigenwert E_0 des hermiteschen Operators \bar{H} zur korrekten (aber nicht exakt zugänglichen) Eigenfunktion ψ_0 , wobei die Funktion ϕ allen Anforderungen einer „guten“ Zustandsfunktion im Sinne der Quantenmechanik gerecht werden muß (Stetigkeit, Eindeutigkeit und quadratische Integrierbarkeit).

^aAuch in der klassischen Mechanik sind nur Zweikörperprobleme exakt lösbar!

$$\langle E \rangle^\phi = \frac{\int_{\mathbb{R}^3} \phi^* \bar{H} \phi \, dV}{\int_{\mathbb{R}^3} \phi^* \phi \, dV} \equiv \frac{\langle \phi | \bar{H} \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (7.1)$$

$$\langle E \rangle^\phi > E_0 = \frac{\bar{H} \psi_0}{\psi_0} = \frac{E_0 \psi_0}{\psi_0} = E_0 \quad (7.2)$$

Die Gleichung (7.1) wird als RITZ-Quotient bezeichnet und die Gleichung (7.2) drückt das Variationsprinzip mathematisch aus.

Der Beweis des Variationsprinzips

Da die (nicht exakt zugänglichen) Eigenfunktionen ψ_i ($i = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$) zum HAMILTON-Operator \bar{H} eine vollständige Basis bilden würden, so sie denn bekannt wären, was im folgenden angenommen wird, kann die Funktion ϕ auf die Basis $\{\psi_i\}$, die orthonormiert sei, projiziert werden.

$$\phi = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \psi_i \quad (7.3)$$

Setzt man jetzt die Linearkombination aus Gleichung (7.3) in den Integralausdruck aus Gleichung (7.1) ein, so erhält man die folgende Gleichung für den Erwartungswert $\langle E \rangle^\phi$:

$$\langle E \rangle^\phi = \frac{\int_{\mathbb{R}^3} \sum_{i=0}^{\infty} a_i^* \psi_i^* \bar{H} \sum_{j=0}^{\infty} a_j \psi_j \, dV}{\int_{\mathbb{R}^3} \sum_{i=0}^{\infty} a_i^* \psi_i^* \sum_{j=0}^{\infty} a_j \psi_j \, dV} \quad (7.4)$$

$$\langle E \rangle^\phi = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_i^* a_j \int_{\mathbb{R}^3} \psi_i^* \bar{H} \psi_j \, dV}{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_i^* a_j \int_{\mathbb{R}^3} \psi_i^* \psi_j \, dV} \quad (7.5)$$

Im Zähler ersetzt man jetzt nach der Eigenwertgleichung $\bar{H} \psi = E \psi$ den Term $\bar{H} \psi_j$ durch $E_j \psi_j$ und in Zähler und Nenner wird entsprechend der Orthonormierungsbedingung $\int_{\mathbb{R}^3} \psi_i^* \psi_j \, dV = \delta_{ij}$ eingesetzt.

$$\langle E \rangle^\phi = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_i^* a_j E_j \int_{\mathbb{R}^3} \psi_i^* \psi_j \, dV}{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_i^* a_j \int_{\mathbb{R}^3} \psi_i^* \psi_j \, dV} \quad (7.6)$$

$$\langle E \rangle^\phi = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_i^* a_j E_j \delta_{ij}}{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_i^* a_j \delta_{ij}} \quad (7.7)$$

$$\langle E \rangle^\phi = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^* a_i E_i}{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^* a_i} \quad (7.8)$$

Mit dem tiefsten Energiewert E_0 ergibt sich letztendlich für die Differenz $\langle E \rangle^\phi - E_0$ ein recht einfacher Ausdruck.

$$\langle E \rangle^\phi - E_0 = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^* a_i E_i}{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^* a_i} - \frac{E_0 \sum_{i=0}^{\infty} a_i^* a_i}{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^* a_i} \quad (7.9)$$

$$\langle E \rangle^\phi - E_0 = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^* a_i (E_i - E_0)}{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^* a_i} \quad (7.10)$$

Da die Beziehungen $a_i^* a_i \geq 0$, $\sum_{i=0}^{\infty} a_i^* a_i > 0$ ^b und $(E_i - E_0) \geq 0$ gelten, gilt folglich $\langle E \rangle^\phi - E_0 > 0$, d. h. $\langle E \rangle^\phi > E_0$, q. e. d.

Um die physikalisch-mathematische Bedeutung der Gleichung (7.10) besser zu verstehen, ist es hilfreich eine Umformung entsprechend des Superpositionsprinzips (siehe Gleichungen (6.35) und (6.37) im Abschnitt 6.2.5) vorzunehmen.

$$\langle E \rangle^\phi - E_0 = \sum_{i=0}^{\infty} W_i (E_i - E_0) \quad (7.11)$$

$$\langle E \rangle^\phi - E_0 = \sum_{i=0}^{\infty} W_i E_i - \sum_{i=0}^{\infty} W_i E_0 \quad (7.12)$$

$$\langle E \rangle^\phi - E_0 = \sum_{i=0}^{\infty} W_i E_i - E_0 \sum_{i=0}^{\infty} W_i \quad (7.13)$$

$$\langle E \rangle^\phi - E_0 = \sum_{i=0}^{\infty} W_i E_i - E_0 1 \quad (7.14)$$

$$\langle E \rangle^\phi = \sum_{i=0}^{\infty} W_i E_i \quad (7.15)$$

Jetzt wird offensichtlich, daß, wenn die Funktion ϕ normiert ist, das Koeffizientenprodukt $a_i^* a_i$ mit der Wahrscheinlichkeit W_i , die Energie E_i zu messen, identisch ist.

Die Ableitung des Ritz-Quotienten

Eine Funktion ϕ , die die oben genannten Bedingungen erfüllen muß und von n ($n < \infty$) voneinander unabhängigen Parametern c_k abhängt, kann durch die Minimierung von $\langle E \rangle^\phi$ als Funktion dieser Parameter so optimiert werden, daß ϕ bezüglich der Energie im Rahmen der vorgegebenen Parameter die bestmögliche Näherung zur exakten Eigenfunktion ψ_0 darstellt.

Für diese Energieminimierung gelten die n voneinander unabhängigen Minimalwertbedingungen für $\langle E \rangle^\phi$:

$$\frac{\partial \langle E \rangle^\phi}{\partial c_k} = 0 \quad \forall k = 1, 2, 3, \dots, n \quad (7.16)$$

Die so erhaltene Funktion ϕ ist nur bezüglich des Energiekriteriums die bestmögliche, aber nicht unbedingt bezüglich anderer Observablen, wie z. B. der Elektronenverteilung!

Die Minimalwertbedingung kann durch Einsetzen der rechten Seite von Gleichung (7.1) für $\langle E \rangle^\phi$ und anschließender Umformung nach der Quotientenregel in eine Form gebracht werden, die eine weitere Bearbeitung zu einem Näherungsverfahren hin vereinfacht.

$$\frac{\partial \langle E \rangle^\phi}{\partial c_k} = 0 \quad (7.17)$$

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \frac{\langle \phi | \bar{H} \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = 0 \quad (7.18)$$

^bFür $\sum_{i=0}^{\infty} a_i^* a_i = 0$ wäre die Linearkombination in Gleichung (7.3) ebenfalls null und damit ungültig.

Mit der Quotientenregel wird dieser Ausdruck zu:

$$\frac{\langle \phi | \phi \rangle \frac{\partial \langle \phi | \bar{H} \phi \rangle}{\partial c_k} - \langle \phi | \bar{H} \phi \rangle \frac{\partial \langle \phi | \phi \rangle}{\partial c_k}}{(\langle \phi | \phi \rangle)^2} = 0 \quad (7.19)$$

$$\langle \phi | \phi \rangle \frac{\partial \langle \phi | \bar{H} \phi \rangle}{\partial c_k} - \langle \phi | \bar{H} \phi \rangle \frac{\partial \langle \phi | \phi \rangle}{\partial c_k} = 0 \quad (7.20)$$

Mit Division durch $\langle \phi | \phi \rangle$ ergibt sich folgende Gleichung, in der wieder der Erwartungswert $\langle E \rangle^\phi = \langle \phi | \bar{H} \phi \rangle / \langle \phi | \phi \rangle$ vorkommt:

$$\frac{\partial \langle \phi | \bar{H} \phi \rangle}{\partial c_k} - \langle E \rangle^\phi \frac{\partial \langle \phi | \phi \rangle}{\partial c_k} = 0 \quad (7.21)$$

$$\frac{\partial \langle \phi | \bar{H} \phi \rangle}{\partial c_k} = \langle E \rangle^\phi \frac{\partial \langle \phi | \phi \rangle}{\partial c_k} \quad (7.22)$$

Der lineare Variationsansatz (Ritzsches Verfahren)

In der Quantenmechanik ist der lineare Variationsansatz, das sogenannte RITZsche Verfahren, besonders wichtig, bei dem die Funktion ϕ durch eine Linearkombination aus n festen Funktionen φ_i und n zu optimierenden Koeffizienten c_i dargestellt wird.

$$\phi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i \quad (7.23)$$

Diese Vorgehensweise führt zu einem System von n Gleichungen mit n unbekanntem Koeffizienten c_i , das bekanntermaßen mit dem GAUSS-Verfahren lösbar ist. An die Eigenschaften der Funktionen φ_i werden nur wenige Forderungen gestellt, damit der Intuition bei der Wahl einer physikalisch geeigneten Form keine unnötigen Schranken auferlegt werden. Damit die Funktionen physikalisch sinnvoll bleiben, müssen sie quadratisch integrierbar sein. Sie könnten orthonormiert sein, was zwar zu einer mathematischen Vereinfachung führt, aber die Möglichkeiten bei der Wahl der Funktionen behindert.

Es werden auch Ansätze gemacht, bei denen die Koeffizienten im Exponenten von Funktionen des Typs $e^{-c_i r^2}$ oder $r^{c_i} e^{-c_j r}$ stehen. Geht man allerdings auf diese Weise vor, so erhöht sich der Rechenaufwand je nach Ansatz beträchtlich.

An dieser Stelle soll nur der Weg gezeigt werden, der die Grundlage des RITZschen Verfahrens, d. h. des linearen Ansatzes, darstellt.

Der Ausgangspunkt der Herleitung ist dabei die Gleichung (7.22), in die die Linearkombination für ϕ aus Gleichung (7.23) eingesetzt wird. Für stationäre (zeitunabhängige) Probleme ist der HAMILTON-Operator reell und hermitesch, so daß sich bei der ausschließlichen Verwendung reeller Basisfunktionen φ_i und φ_j und reeller Koeffizienten c_i und c_j kein Fehler ergibt.^c

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \langle \phi | \bar{H} \phi \rangle = \langle E \rangle^\phi \frac{\partial}{\partial c_k} \langle \phi | \phi \rangle \quad (7.22)$$

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \bar{H} \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i dV = \langle E \rangle^\phi \frac{\partial}{\partial c_k} \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i dV \quad (7.24)$$

$$\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \int_{\mathbb{R}^3} \varphi_j \bar{H} \varphi_i dV \frac{\partial}{\partial c_k} c_j c_i = \langle E \rangle^\phi \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \int_{\mathbb{R}^3} \varphi_j \varphi_i dV \frac{\partial}{\partial c_k} c_j c_i \quad (7.25)$$

^cDer Ansatz ließe sich auch problemlos mit einem komplexen HAMILTON-Operator, komplexen Basisfunktionen und komplexen Koeffizienten durchführen. Die Rechnung ist dann zwar anders, führt aber zum prinzipiell gleichen Ergebnis.

Die beiden Integrale $\int_{\mathbb{R}^3} \varphi_j \overline{H} \varphi_i dV$ und $\int_{\mathbb{R}^3} \varphi_j \varphi_i dV$ werden durch die Abkürzungen H_{ji} und S_{ji} ersetzt.

$$\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial c_k} c_j c_i H_{ji} = \langle E \rangle^\phi \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial c_k} c_j c_i S_{ji} \quad (7.26)$$

Es gilt für die Doppelsumme über H_{ji} :

$$\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial c_k} c_j c_i H_{ji} \quad (7.27)$$

$$= \frac{\partial}{\partial c_k} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n c_j c_i H_{ji} \quad (7.28)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial c_k} \left[\begin{array}{cccc} c_1 c_1 H_{11} + c_1 c_2 H_{12} + \dots + \mathbf{c}_1 \mathbf{c}_k \mathbf{H}_{1k} + \dots + c_1 c_n H_{1n} \\ + c_2 c_1 H_{21} + c_2 c_2 H_{22} + \dots + \mathbf{c}_2 \mathbf{c}_k \mathbf{H}_{2k} + \dots + c_2 c_n H_{2n} \\ + \vdots + \vdots + \dots + \vdots + \dots + \vdots \\ + \mathbf{c}_k \mathbf{c}_1 \mathbf{H}_{k1} + \mathbf{c}_k \mathbf{c}_2 \mathbf{H}_{k2} + \dots + \mathbf{c}_k \mathbf{c}_k \mathbf{H}_{kk} + \dots + \mathbf{c}_k \mathbf{c}_n \mathbf{H}_{kn} \\ + \vdots + \vdots + \dots + \vdots + \dots + \vdots \\ + c_n c_1 H_{n1} + c_n c_2 H_{n2} + \dots + \mathbf{c}_n \mathbf{c}_k \mathbf{H}_{nk} + \dots + c_n c_n H_{nn} \end{array} \right] \end{aligned} \quad (7.29)$$

$$= c_1 H_{1k} + c_2 H_{2k} + \dots + c_1 H_{k1} + c_2 H_{k2} + \dots + 2c_k H_{kk} + \dots + c_n H_{kn} + \dots + c_n H_{nk} \quad (7.30)$$

Die Integrale H_{ki} und H_{ik} sind aufgrund der Hermitizität von \overline{H} und den reellen Funktionen invariant gegenüber Vertauschung. Es gilt also $H_{ki} = H_{ik}$, so daß sich schließlich eine einfache Summe ergibt:

$$= c_1 H_{k1} + c_2 H_{k2} + \dots + c_1 H_{k1} + c_2 H_{k2} + \dots + 2c_k H_{kk} + \dots + c_n H_{kn} + \dots + c_n H_{kn} \quad (7.31)$$

$$= 2c_1 H_{k1} + 2c_2 H_{k2} + \dots + 2c_k H_{kk} + \dots + 2c_n H_{kn} \quad (7.32)$$

$$= 2 \sum_{i=1}^n c_i H_{ki} \quad (7.33)$$

Analog zur Doppelsumme über H_{ji} gilt für die Doppelsumme über S_{ji} :

$$\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial c_k} c_j c_i S_{ji} = 2 \sum_{i=1}^n c_i S_{ki} \quad (7.34)$$

Folglich vereinfacht sich die Gleichung (7.26) folgendermaßen:

$$2 \sum_{i=1}^n H_{ki} c_i = 2 \langle E \rangle^\phi \sum_{i=1}^n S_{ki} c_i \quad (7.35)$$

$$\sum_{i=1}^n H_{ki} c_i = \langle E \rangle^\phi \sum_{i=1}^n S_{ki} c_i \quad (7.36)$$

Die letzte Gleichung gilt für alle $k = 1, 2, 3, \dots, n$, so daß man allgemein n voneinander unabhängige Gleichungen erhält:

$$\sum_{i=1}^n c_i H_{ki} = \langle E \rangle^\phi \sum_{i=1}^n c_i S_{ki} \quad \forall k = 1, 2, 3, \dots, n \quad (7.37)$$

$$\sum_{i=1}^n c_i (H_{ki} - \langle E \rangle^\phi S_{ki}) = 0 \quad \forall k = 1, 2, 3, \dots, n \quad (7.38)$$

nicht exakt zugänglichen Funktionen ψ_n° und Energien E_n° werden in einer Reihe entwickelt, wobei die Terme jeweils um eine Größenordnung kleiner werden.^e

$$\psi_n^\circ = \psi_n + \psi'_n + \psi''_n + \dots \quad \text{mit } \psi_n \gg \psi'_n \gg \psi''_n \gg \dots \quad (7.42)$$

$$E_n^\circ = E_n + E'_n + E''_n + \dots \quad \text{mit } E_n \gg E'_n \gg E''_n \gg \dots \quad (7.43)$$

Setzt man jetzt diese beiden (noch ungenäherten) Reihen in die Gleichung (7.41) ein, so erhält man folgendes Eigenwertproblem:

$$\left(\overline{H} + \lambda \overline{H}'\right) (\psi_n + \psi'_n + \psi''_n + \dots) = (E_n + E'_n + E''_n + \dots) (\psi_n + \psi'_n + \psi''_n + \dots) \quad (7.44)$$

Löst man jetzt zuerst nach null auf, klammert aus und sortiert dann nach der Größenordnung der Produktterme, dann erhält man folgende Gleichung, wobei die dritte Zeile Terme enthält, die etwa eine Größenordnung kleiner als die der zweiten Zeile sind, und die der zweiten Zeile etwa eine Größenordnung kleiner als die der ersten Zeile sind.

$$\begin{aligned} & (\overline{H}\psi_n - E_n\psi_n) \\ & + \left(\overline{H}\psi'_n + \lambda\overline{H}'\psi_n - E_n\psi'_n - E'_n\psi_n\right) \\ & + \left(\overline{H}\psi''_n + \lambda\overline{H}'\psi'_n - E_n\psi''_n - E'_n\psi'_n - E''_n\psi_n\right) \\ & + \dots = 0 \end{aligned} \quad (7.45)$$

Für die Störung „0. Ordnung“ wird nur die erste Zeile berücksichtigt, d. h., sie entspricht dem exakten Eigenwertproblem $\overline{H}\psi_n - E_n\psi_n = 0$.

Bei der Störung 1. Ordnung wird zusätzlich die zweite Zeile berücksichtigt, so daß man aus der zweiten Zeile der Gleichung (7.45) eine weitere Gleichung erhält.

$$\overline{H}\psi'_n + \lambda\overline{H}'\psi_n = E_n\psi'_n + E'_n\psi_n \quad (7.46)$$

Für die Störung 2. Ordnung wird zusätzlich aus der dritten Zeile der Gleichung (7.45) ein dritte Gleichung, usw.

Bei der weiteren Durchführung der Störungstheorie 1. Ordnung muß nun unterschieden werden, ob die ungestörten Energien E_n entartet oder nichtentartet sind. Der einfachere, aber weniger wichtige Fall, nichtentarteter Energien E_n wird in Abschnitt 7.1.2.1, der kompliziertere und in der Praxis, aus noch zu diskutierenden Gründen, viel wichtigere Fall der Entartung nicht gestörter Energien E_n wird in Abschnitt 7.1.2.2 behandelt.

7.1.2.1 Störung 1. Ordnung nichtentarteter Zustände

In der Gleichung (7.46) zur Störung 1. Ordnung sind die Funktion ψ'_n und die Energie E'_n nicht bekannt. Die Funktion ψ'_n kann aber durch eine Linearkombination aus den bekannten Funktionen ψ_n ($n = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$), die ja eine vollständige orthonormierte Basis $\{\psi_i\}$ darstellen, entwickelt werden, so daß jetzt die Koeffizienten a_i der Linearkombination bestimmt werden müssen.

$$\psi'_n = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \psi_i \quad (7.47)$$

Durch Einsetzen in Gleichung (7.46) erhält man folgende Gleichung.

$$\overline{H} \sum_{i=0}^{\infty} a_i \psi_i + \lambda \overline{H}' \psi_n = E_n \sum_{i=0}^{\infty} a_i \psi_i + E'_n \psi_n \quad (7.48)$$

^eIn den Lehrbüchern werden diese Reihenentwicklungen meist anders behandelt!

Die Gleichung wird auf beiden Seiten von links mit ψ_j^* ($j = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$) multipliziert, wobei ψ_j^* eine beliebige konjugiert komplexe Funktion aus der vollständigen Basis $\{\psi_i\}$ darstellt. Im Anschluß daran wird über den gesamten Raum integriert und die Integrale werden, wenn möglich, vereinfacht.

$$\int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \bar{H} \sum_{i=0}^{\infty} a_i \psi_i dV + \lambda \int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \bar{H}' \psi_n dV = E_n \int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \sum_{i=0}^{\infty} a_i \psi_i dV + E'_n \int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \psi_n dV \quad (7.49)$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} a_i \int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \bar{H} \psi_i dV + \lambda \int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \bar{H}' \psi_n dV = E_n \sum_{i=0}^{\infty} a_i \int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \psi_i dV + E'_n \int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \psi_n dV \quad (7.50)$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} a_i E_i \int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \psi_i dV + \lambda \int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \bar{H}' \psi_n dV = E_n \sum_{i=0}^{\infty} a_i \int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \psi_i dV + E'_n \int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \psi_n dV \quad (7.51)$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} a_i E_i \delta_{ji} + \lambda \int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \bar{H}' \psi_n dV = E_n \sum_{i=0}^{\infty} a_i \delta_{ji} + E'_n \delta_{jn} \quad (7.52)$$

Das Integral $\int_{\mathbb{R}^3} \psi_j^* \bar{H}' \psi_n dV$ wird durch den kürzeren Ausdruck H'_{jn} ersetzt.

Da die Basis $\{\psi_i\}$ orthonormiert sein sollte, konnten die einfachen Normierungsintegrale durch das KRONECKER-Symbol ersetzt werden. Auf jeden Fall lassen sich die Summen auf jeweils einen Summanden reduzieren, da nur für den Fall $n = i = j$ die Beziehung $\delta_{ji} = 1 \neq 0$ gelten kann.

$$a_j E_j + \lambda H'_{jn} = E_n a_j + E'_n \delta_{jn} \quad (7.53)$$

Für den Fall $j \neq n$ ist $\delta_{jn} = 0$ und es ergibt sich für den Koeffizienten a_j folgender einfacher Ausdruck:

$$a_j = \frac{\lambda H'_{jn}}{E_n - E_j} \quad (\text{mit } j \neq n) \quad (7.54)$$

Damit gilt: Wirkt auf einen ungestörten Zustand n mit der Eigenfunktion ψ_n eine durch den Operator $\lambda \bar{H}'$ repräsentierte Störung, dann kann die Zustandsfunktion ψ_n° des gestörten Systems (näherungsweise) durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\psi_n^\circ = \psi_n + \sum_{\substack{i=0 \\ \forall i \neq n}}^{\infty} \frac{\lambda H'_{in}}{E_n - E_i} \psi_i \quad (7.55)$$

Der Koeffizient a_n muß — ohne das an dieser Stelle zu zeigen — aus Normierungsgründen der Funktion ψ_n° null sein.

Für den Fall $j = n$ ergibt sich aus Gleichung (7.53) die vollkommen plausible Gleichung für den Erwartungswert von E'_n .

$$a_n E_n + \lambda H'_{nn} = E_n a_n + E'_n \delta_{nn} \quad (7.56)$$

$$E'_n = \lambda H'_{nn} \equiv \lambda \int_{\mathbb{R}^3} \psi_n^* \bar{H}' \psi_n dV \quad (7.57)$$

Die Energie E_n° des gestörten Zustands läßt sich dann (näherungsweise) durch den folgenden Ausdruck bestimmen:

$$E_n^\circ = E_n + \lambda H'_{nn} \quad (7.58)$$

Die Störung 1. Ordnung bewirkt also, daß die ungestörte Funktion ψ_n im gewissen Maße die ungestörten Funktionen ψ_i anderer Zustände „einmischt“. Dieses Einmischen sämtlicher Funktionen ψ_i

- findet nur statt, wenn das Integral $\langle \psi_i | \bar{H}' | \psi_n \rangle$ aus Symmetriegründen ungleich null ist, und

- ist umso stärker ausgeprägt, je kleiner die Energiedifferenz $E_n - E_i$, d. h. je energetisch „näher“ die Energie E_i des einmischenden Zustands ψ_i der zu korrigierenden Energie E_n ist.

Eine kleine Störung $\lambda \overline{H}'$ heißt, daß die Koeffizienten a_i , mit denen sich die Funktionen ψ_i in die ungestörte Funktion ψ_n einmischen, sehr viel kleiner als eins sind, d. h. das notwendige Kriterium für eine für die Störungstheorie hinreichend kleine Störung ergibt sich durch folgende Relation:

$$\frac{\lambda H'_{in}}{E_n - E_i} \ll 1 \quad \forall i = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty \quad (7.59)$$

7.1.2.2 Störung 1. Ordnung entarteter Zustände

Besonders reizvoll ist die Störungstheorie bei der Anwendung auf im ungestörten System entartete Zustände ψ_i mit der Energie E_n , wenn durch die Störung die Entartung aufgehoben wird, wie es in der Abbildung 7.1 dargestellt ist. Bei der Bildung der Störungsenergie 1. Ordnung $E'_n = \lambda \langle \psi_n | \overline{H}' | \psi_n \rangle$ ist

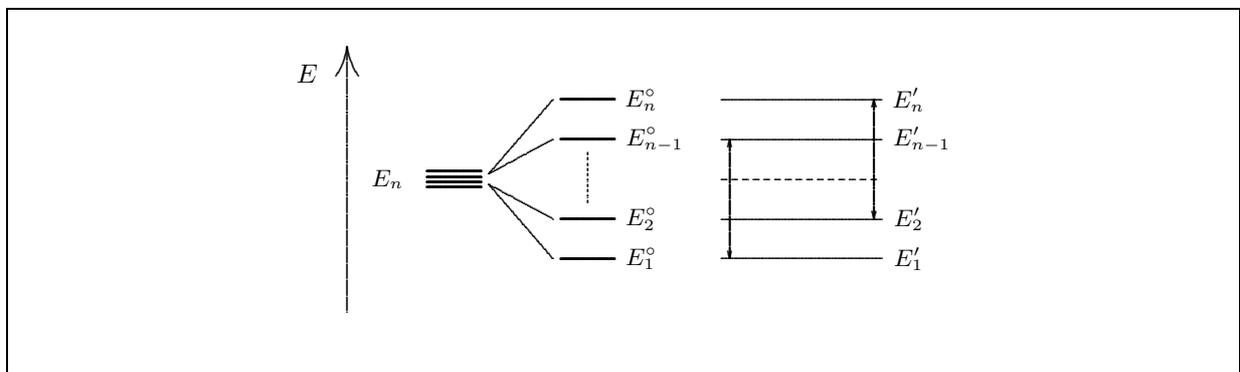


Abbildung 7.1: Aufhebung der Entartung der ungestörten Zustände ψ_i mit der Energie E_n durch die Anwendung einer Störung 1. Ordnung zu den gestörten Energien $E'_n = E_n + E'_n$.

der Gebrauch der Funktionen ψ_n uneindeutig, da es gemäß dem Theorem aus Abschnitt 6.2.3 unendlich viele Linearkombinationen aus den Funktionen ψ_n gibt, die alle Eigenfunktionen zum Operator \overline{H} mit dem Eigenwert E_n sind. Aus der Zahl unendlich vieler Linearkombinationen gibt es aber einige bestimmte Linearkombinationen ψ_n^\dagger , die in Gleichung (7.60) eingesetzt die richtige Störenergie 1. Ordnung liefern.

$$E'_n = \lambda \langle \psi_n^\dagger | \overline{H}' | \psi_n^\dagger \rangle \quad (7.60)$$

Diese Funktionen ψ_n^\dagger sind die Eigenfunktionen zum Störoperator \overline{H}' , durch den ja die Entartung aufgehoben wird.

Es werden deshalb aus den vorgegebenen, entarteten Funktionen ψ_n durch Linearkombination die Eigenfunktionen ψ_n^\dagger zu \overline{H}' bestimmt, die dann in Gleichung (7.60) zur Bestimmung der Störenergie 1. Ordnung benutzt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] R. P. FEYNMAN, R. B. LEIGHTON, M. SANDS: *Vorlesungen ber Physik, Band III, Quantenmechanik*, R. Oldenbourg Verlag, Mnchen, Wien, **1971**.

Das beste, was es gibt, allerdings wird die Quantenmechanik sehr unbllich behandelt.

- [2] H. PRIMAS, U. MLLER-HEROLD: *Elementare Quantenchemie*, (2., durchgesehene Auflage), B. G. Teubner Studienbcher: Chemie, Stuttgart, **1990**.

Ein Klassiker, der nahezu alle wichtigen Themen der Quantenmechanik behandelt und dabei im Aufbau immer von den mathematischen oder axiomatischen Grundstzen ausgeht und sich dann bis hin zu den praktischen Anwendungen durcharbeitet. Aufgrund der zum Teil stark mathematischen Formalisierung ist die Anwendung eines zustzlichen Nachschlagewerks fr hhere Mathematik empfehlenswert (z. B. [4]), obwohl in dem Buch auch die mathematischen Grundlagen vermittelt werden. Das Buch ist fr einen Einsteiger nur dann geeignet, wenn er es nicht nur liest, sondern auch damit „arbeitet“, d. h. die Rechenwege nachvollzieht (auerdem sind reichlich bungen mit Lsungen enthalten), dann aber erlaubt es, ein tiefes Verstdnis von der Philosophie der Quantenmechanik zu bekommen.

- [3] H.-H. SCHMIDTKE: *Quantenchemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1987**.

Ein fr den in die Quantenmechanik einsteigenden Chemiker gut geeignetes Buch, da es mehr Text als Formeln enthlt und die Formeln eingehend diskutiert werden. Es ist von der Themenauswahl und der inhaltlichen Fhrung auf den Chemiker zugeschnitten, was in dem Buch scheinbar zu einer laxeren Handhabung der Mathematik fhrt. Tatschlich macht der Autor nur Sprnge in seinen Ableitungen, was die Rechenwege leider nicht nachvollziehbarer macht und diskutiert dann lieber die Bedeutung der Zwischenergebnisse. Das Buch erklrt auf jeden Fall die fr den Chemiker relevanten Begriffe der Quantenmechanik bzw. Quantenchemie und macht deren Zusammenhnge deutlich.

- [4] I. N. BRONSTEIN, K. A. SEMENDJAJEW: *Taschenbuch der Mathematik*, (Hauptband: 24. Auflage), Verlag Harri Deutsch, Thun, **1989**.

Ein Nachschlagewerk, das aufgrund der mathematischen Ausdrucksweise eigentlich mehr fr einen Mathematiker geeignet ist. Es beinhaltet aber (fast) alle fr den Chemiker wichtigen Themengebiete, um damit die Mathematik bis mindestens zum Diplom abzudecken. Nach einer Gewhnung an die formalistische Ausdrucksweise, ist man in der Lage den mathematischen Verfahren vollstndig auf den Grund zu gehen. Bedauerlicherweise wird das Thema des HILBERT-Raumes im unverhltnismig teuren Erweiterungsband behandelt.