



Quantentheorie

– Vorlesungsskript –

Prof. Dr. Holger Gies

Homepage: <https://www.tpi.uni-jena.de/~gies/>

Mail: holger.gies@uni-jena.de

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Fundamentale Konzepte | 5 |
| 1.1 | Das Stern-Gerlach-Experiment | 5 |
| 1.2 | Kets, Bras und Operatoren – Grundzüge des Formalismus der Quantenmechanik | 9 |
| 1.2.1 | Der Raum der Ket-Vektoren | 10 |
| 1.2.2 | Der Raum der Bra-Vektoren und innere Produkte | 11 |
| 1.2.3 | Operatoren | 12 |
| 1.2.4 | Äußeres Produkt | 14 |
| 1.3 | Basis-Kets | 15 |
| 2 | Formalismus der Quantenmechanik | 18 |
| 2.1 | Messungen | 18 |
| 2.2 | Kompatible Observable | 20 |
| 2.3 | Inkompatible Observable | 22 |
| 2.4 | Die allgemeine Unschärferelation | 24 |
| 2.5 | Basiswechsel – Unitäre Transformation | 27 |
| 2.6 | Kontinuierliche Spektren | 28 |
| 2.7 | Translationen | 32 |
| 2.8 | Wellenfunktionen in Orts- und Impulsraum | 37 |
| 3 | Zeitentwicklung | 41 |
| 3.1 | Zeitentwicklungsoperator | 41 |
| 3.2 | Die Schrödinger-Gleichung | 43 |
| 3.3 | Energieeigenzustände | 44 |
| 3.4 | Beispiel: Spin-Präzession | 46 |
| 3.5 | Zeitentwicklungsbilder | 48 |
| 3.6 | Freies Teilchen und Ehrenfest-Theorem | 51 |
| 3.7 | Schrödinger-Gleichung im Ortsraum | 54 |
| 3.8 | Zusammenfassung: Axiome der Quantenmechanik | 55 |
| 4 | Eindimensionale Systeme | 58 |
| 4.1 | Eigenschaften der stationären Schrödinger-Gleichung | 58 |
| 4.2 | Knotensatz | 61 |
| 4.3 | Barrieren | 66 |
| 4.4 | Tunneleffekt | 68 |
| 4.5 | Resonanzen | 70 |
| 5 | Der harmonische Oszillator | 74 |
| 5.1 | Algebraische Lösung des eindimensionalen harmonischen Oszillators | 74 |
| 5.2 | Ortsraumdarstellung des harmonischen Oszillators | 78 |
| 5.3 | Orts- und Impulsunschärfe | 80 |
| 5.4 | Kohärente Zustände | 82 |
| 6 | Symmetrien in der Quantenmechanik | 86 |
| 6.1 | Raumspiegelungen | 86 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 6.3 | Drehungen | 90 |
| 6.3.1 | Unitäre Darstellungen der Drehungen | 90 |
| 6.3.2 | Einteilchensysteme und Drehimpulsalgebra | 92 |
| 6.3.3 | Eigenwertproblem des Drehimpulses | 95 |
| 6.3.4 | Kugelflächenfunktionen | 99 |
| 7 | Das Wasserstoffatom | 103 |
| 7.1 | Teilchen im Zentralfeld | 103 |
| 7.2 | Eigenwertproblem des Wasserstoffatoms | 107 |
| 8 | Stationäre Näherungsverfahren | 114 |
| 8.1 | Rayleigh-Schrödingersche Störungstheorie | 114 |
| 8.1.1 | Beispiel: Lineare Störung des harmonischen Oszillators . . . | 118 |
| 8.1.2 | Beispiel: Anharmonischer Oszillator | 120 |
| 8.2 | Entartete Störungstheorie | 121 |
| 8.2.1 | Beispiel: Stark-Effekt | 123 |
| 8.3 | Hellmann-Feynman-Formel | 126 |
| 8.4 | Das Variationsprinzip nach Rayleigh-Ritz | 126 |
| 8.4.1 | Beispiel: Der anharmonische Oszillator | 128 |
| 8.5 | Van der Waals-Wechselwirkung | 130 |

Vorwort

Diese Vorlesungsnotizen sollen die erste tiefergehende Begegnung mit der Quantenmechanik begleiten, wie sie im Bachelorstudium an vielen Universitäten im 2. Studienjahr erlernt wird.

Dieses Skript ist eine Übertragung meiner handschriftlichen Notizen die zusätzlich verfügbar bleiben. Nicht alles, was sich in den handgeschriebenen Notizen findet (Nebenrechnungen, Feinheiten, Details in Rechnungen), lässt sich gut in ein gesetztes Skript übertragen.

Weder Skript noch Notizen ersetzen den Besuch der Vorlesung und Übungen, noch das Selbststudium von weiterführenden und ausführlicheren Büchern zum Thema.

Mit Ausnahme der sicherlich enthaltenen Fehler ist das wenigste an diesen Vorlesungsnotizen meine originäre Arbeit. Vieles findet sich an anderer Stelle, insbesondere in den bei den Literaturhinweisen genannten Büchern. Anderes habe ich aus hervorragenden Vorlesungsskripten meiner akademischen Lehrerinnen und Lehrer zusammengetragen und in die Perspektive eingebettet, aus der ich in dieses so wichtige Kapitel eines modernen Physikstudiums einführen möchte. Insbesondere danke ich Johannes Valk und Ivo Ziesche für die Erstellung der Diagramme und Skizzen mit TikZ.

Viel Erfolg und vor allem viel Freude beim Studium!

Kommentare und Verbesserungsvorschläge zu diesen Notizen sind jederzeit willkommen.

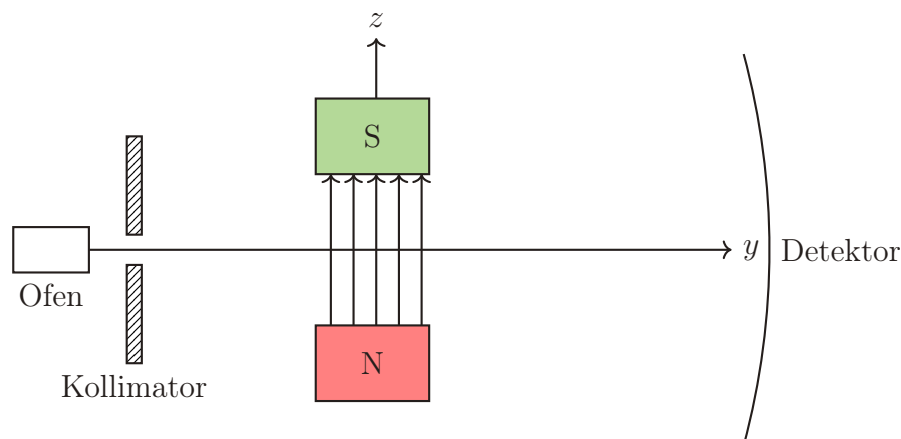
Jena, April 2025 Holger Gies

1 Fundamentale Konzepte

Anstelle einer Einführung in die Quantenmechanik entlang der historischen Entwicklung beginnen wir mit einem Beispiel, dass die Konzepte der Quantenmechanik besonders elementar illustriert.

1.1 Das Stern-Gerlach-Experiment

In dem von Otto Stern 1921 erdachten und von ihm und Walter Gerlach 1922 ausgeführten Experiment werden Silberatome in einem gebündelten Strahl durch ein inhomogenes Magnetfeld geschickt und anschließend auf einem Schirm detektiert.



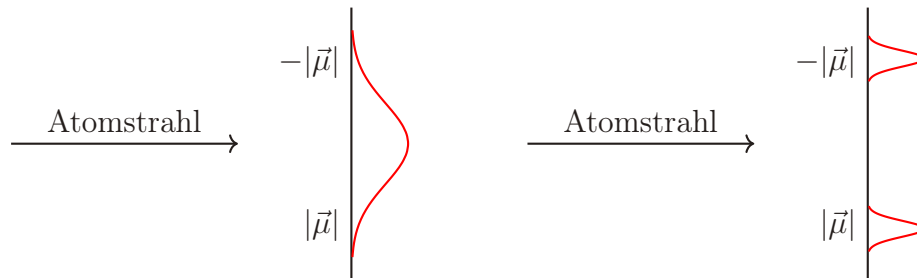
Silber hat ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}$, das im Wesentlichen durch den Spin des 47. Elektrons gegeben ist. Da die Wechselwirkung des magnetischen Moments mit einem Magnetfeld die Energie $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ hat, erfährt das Atom im inhomogenen Magnetfeld eine Kraft. Gibt es nur eine Inhomogenität z.B. in z -Richtung, so ist die Kraft gegeben durch

$$F_z = \frac{\partial}{\partial z}(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) \simeq \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad (1.1)$$

und weist in z -Richtung. Die Atome werden also je nach Größe der z -Komponente von $\boldsymbol{\mu}$ abgelenkt. Der Stern-Gerlach-Apparat (SG-Apparat) misst also die z -Komponente von $\boldsymbol{\mu}$, bzw. die z -Komponente des Elektronspins. Da die Orientierung

der Atome aus dem Ofen zufallsverteilt ist, hat $\boldsymbol{\mu}$ anfangs keine Vorzugsrichtung. Entstände das magnetische Moment rein klassisch z.B. durch Ladungsrotationen, so wäre auf dem Detektor eine kontinuierliche Ortsverteilung der Auftreffpunkte zu erwarten, die der Verteilung von μ_z zwischen $-|\boldsymbol{\mu}|$ und $|\boldsymbol{\mu}|$ entspräche.

Stattdessen zeigt das Experiment, dass der Strahl in genau zwei Komponenten aufgespalten wird.

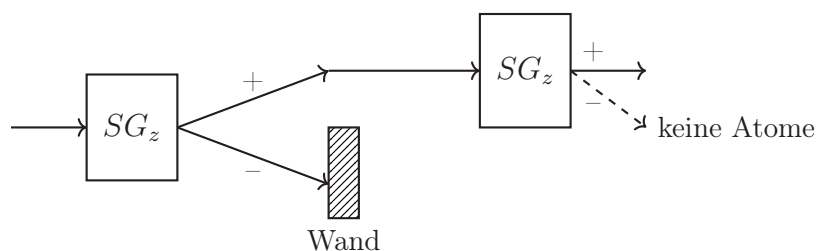


D.h. der Elektron-Spin kann nur zwei verschiedene Einstellungen seiner z -Komponente haben, die wir “*spin up*” und “*spin down*” nennen. Die Messung ergibt $S_z = \frac{\hbar}{2}$ oder $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ für den Elektronspin, wobei die Konstante \hbar gegeben ist durch

$$\hbar = 6.5822 \times 10^{-16} \text{eV} \cdot \text{s}. \quad (1.2)$$

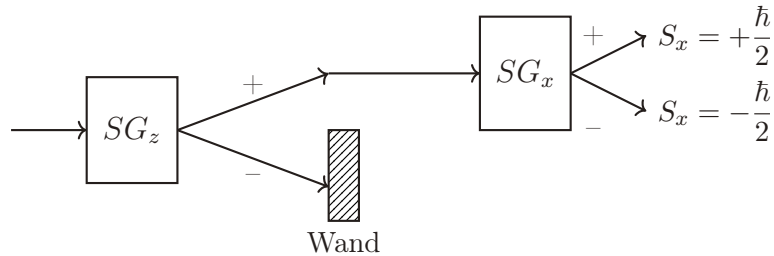
Diese entspricht dem (reduzierten) Planckschen Wirkungsquantum, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Der Spin ist also bezüglich seiner z -Komponente “quantisiert”. Selbstverständlich hat die z -Richtung keine besondere Bedeutung gegenüber z.B. der x -Richtung. Ein SG-Apparat in x -Richtung würde entsprechend $S_x = \frac{\hbar}{2}$ oder $S_x = -\frac{\hbar}{2}$ messen.

Besonders interessant ist daher eine Sequenz von SG-Apparaten. Betrachten wir zunächst zwei SG-Apparate in z -Richtung:

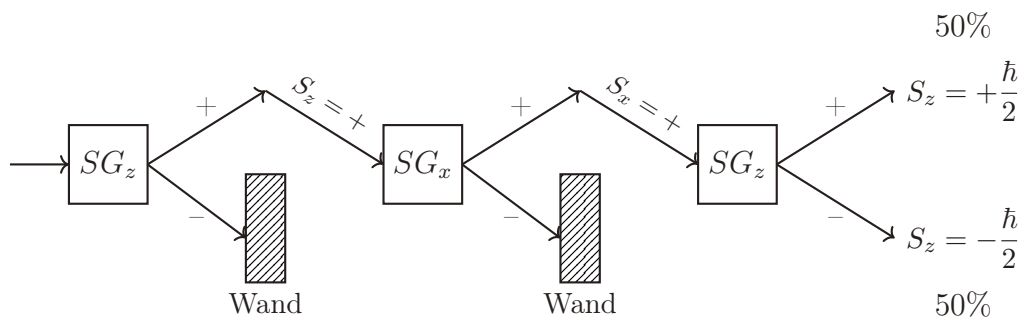


Sortieren wir die *spin-down* Atome nach dem ersten Apparat aus, ist es wenig verwunderlich, dass aus dem zweiten Apparat auch nur *spin-up* Atome herauskommen. Der SG_z -Apparat ändert also die Ausrichtung der z -ausgerichteten Atome nicht.

Drehen wir jedoch die Inhomogenität des B -Felds in x -Richtung, so finden wir Folgendes:



Im Detektor sind die Hälfte jeweils *spin-up* oder *spin-down* Atome bezüglich der x -Achse. Klassisch wären wir versucht zu sagen, dass die Atome bestimmt sind durch ihren S_z -Wert *und* ihren S_x -Wert. Es gäbe demnach 4 Atomsorten ($S_x = +, S_z = +$), $(+, -)$, $(-, +)$ und $(-, -)$. Dass diese Interpretation falsch ist, zeigt folgender Aufbau:



Nach Passage von $S_x = +\frac{\hbar}{2}$ ausgerichteten Atomen durch den SG_z -Apparat im dritten Schritt finden sich wieder $S_z = \pm\frac{\hbar}{2}$ Atome im Strahl. Die genannte klassische Deutung ist somit ausgeschlossen.

Wie kann also die $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ Komponente, die zunächst herausgefiltert wurde, wieder im Strahl erscheinen?

Die SG_x -Messung muss folglich die Ausrichtung der $S_z = +\frac{\hbar}{2}$ Atome beeinflussen; sogar soweit, dass die $S_z = +\frac{\hbar}{2}$ Information völlig zerstört wird. In der Quantenmechanik, die wir im Folgenden entwickeln wollen, lassen sich also S_z - und S_x -Komponenten des Spins nicht *zugleich* bestimmen.

Wie lässt sich dieses Experiment formalisieren?

Offensichtlich ist die Information *spin-up* oder *spin-down* bezüglich (irgend-)einer Achse die größtmögliche Menge an Information, mit der wir die Atome

in diesem Experiment beschreiben können. Die Atome liegen im SG-Experiment also in *zwei Zuständen* vor, z.B.

$$|S_z; +\rangle, \quad \text{und} \quad |S_z; -\rangle. \quad (1.3)$$

Hier haben wir die *Ket*-Notation von Paul Dirac verwendet. Da wir es mit zwei Zuständen zu tun haben, können wir Gl. (1.3) auch als Zustandsvektoren in einem 2-dimensionalen Raum auffassen, z.B.

$$|S_z; +\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \text{und} \quad |S_z; -\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (1.4)$$

Wenn wir nun z.B. den $|S_z; +\rangle$ -Zustand durch den SG x -Apparat schicken, finden wir jeweils zur Hälfte $|S_x; +\rangle$ und $|S_x; -\rangle$ Zustände; (ähnlich würde es mit dem $|S_z; -\rangle$ -Strahl gehen). Da Gl. (1.3) die größtmögliche Menge an Information darstellt, muss ein linearer Zusammenhang bestehen, z.B.:

$$\begin{aligned} |S_z; +\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|S_x; +\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|S_x; -\rangle \\ |S_z; -\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|S_x; +\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|S_x; -\rangle. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Die Vorfaktoren sind konventionsbedingt, wie später klar wird; lediglich ihr Absolutbetrag ist von physikalischer Bedeutung. Gleichung Gl. (1.5) besagt z.B., dass $|S_z; +\rangle$ verstanden werden kann als zu gleichen Teilen bestehend aus $|S_x; +\rangle$ und $|S_x; -\rangle$, was das SG x -Experiment beschreibt. Gleichung Gl. (1.5) lässt sich nach $|S_x; +\rangle$ und $|S_x; -\rangle$ auflösen,

$$\begin{aligned} |S_x; +\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|S_z; +\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|S_z; -\rangle \\ |S_x; -\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}|S_z; +\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|S_z; -\rangle. \end{aligned} \quad (1.6)$$

In der Tat sehen wir nun, dass der $S_x = +\frac{\hbar}{2}$ Strahl nach dem SG z -Apparat jeweils wieder hälftig die Komponenten $S_z = +\frac{\hbar}{2}$ und $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ vorweisen wird. Unser Formalismus beruhend auf der Annahme, dass die Unterscheidung in zwei Zustände die maximale Information wiedergibt, beschreibt also das sequentielle SG-Experiment!

Es gibt nun aber noch eine weitere Komplikation: für einen Atomstrahl in x -Richtung erwarten wir für ein SG-Experiment mit y -Ausrichtung des inhomogenen Magnetfelds ähnliche Eigenschaften. D.h. die dann zu messenden Zustände

$|S_y; +\rangle$ und $|S_y; -\rangle$ sollten ähnliche Relationen mit $|S_z; \pm\rangle$ und $|S_x; \pm\rangle$ erfüllen wie Gl. (1.5) und Gl. (1.6). D.h. $|S_y; \pm\rangle$ sollte sich jeweils als Linearkombinationen von $|S_z; \pm\rangle$ oder $|S_x; \pm\rangle$ aufspannen lassen mit betragsmäßig gleichen Koeffizienten. Andererseits aber soll z.B. $|S_y; +\rangle$ nicht kollinear mit einem der $|S_z; \pm\rangle$ - oder $|S_x; \pm\rangle$ -Vektoren sein. Man kann sich direkt davon überzeugen, dass diese Forderung mit reellen Koeffizienten nicht zu erreichen ist. Wir sind folglich gezwungen, einen komplexen Zusammenhang zuzulassen, z.B.:

$$|S_y; \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|S_z; +\rangle \pm \frac{i}{\sqrt{2}}|S_z; -\rangle. \quad (1.7)$$

Damit ist der Zustandsraum des Spins eines Silberatoms (oder Elektrons) ein komplexer Vektorraum. Ein allgemeiner Zustand ist dann eine Linearkombination aus Basisvektoren, z.B. $|S_z; \pm\rangle$, mit komplexen Koeffizienten.

Während wir diese ersten Formalismen anhand des SG-Experiments motiviert haben, gelten ähnliche Überlegungen für viele quantenmechanische Systeme, die zwei Zustände haben können. Ein weiteres wichtiges Beispiel ist die quantisierte Anregung von Licht, das Photon, das in zwei Polarisationszuständen vorliegen kann. Z.B. eine horizontale und eine vertikale Polarisation entspräche dann den beiden Zuständen $|S_z; \pm\rangle$ in einem SG-Experiment in z -Richtung, während eine "schräge" um 45° nach rechts oder links verdrehte Polarisation dann den Vektoren $|S_x; \pm\rangle$ entspräche. Allgemein spricht man von einem Zustandspaar $|\pm\rangle$, dass eine solche (vordergründig) binäre quantenmechanische Information speichern kann, als von einem *Qubit*. Anders als bei einem klassischen Bit, das entweder $|+\rangle$ oder $|-\rangle$ sein kann, kann sich ein Qubit in einer Überlagerung befinden, z.B. $\frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|-\rangle$.

1.2 Kets, Bras und Operatoren – Grundzüge des Formalismus der Quantenmechanik

Im Folgenden wollen wir elementare Grundzüge des Formalismus der Quantenmechanik einführen. Dabei geht es um eine erste Beschreibung und weniger um mathematische Strenge. Die Theorie linearer komplexer Vektorräume in unendlichen Dimensionen lässt sich rigoros mathematisch formulieren. In dieser Vorlesung sollen die Strukturen jedoch nur insofern eingeführt werden, wie sie für ein physikalisches Verständnis der Quantenmechanik notwendig sind. Des Weiteren werden wir die Dirac'sche Notation verwenden, weil sie für die Quantenmechanik sehr zweckmäßig ist.

1.2.1 Der Raum der Ket-Vektoren

Wir betrachten einen komplexen Vektorraum, dessen Dimensionalität der Zahl der möglichen Zustände entspricht, die ein gegebenes physikalisches System einnehmen kann. Z.B. im Fall des Stern-Gerlach-Experiments können die Silberatome zwei Trajektorien folgen, so dass wir einen 2-dimensionalen Vektorraum betrachten. Später werden wir Systeme betrachten, die überabzählbar unendlich viele Zustände zulassen. Die dementsprechenden komplexen Vektorräume sind in der Mathematik als Hilberträume bekannt. Im Folgenden genügt es jedoch, sich endlich-dimensionale Vektorräume vorzustellen.

Ein physikalischer Zustand in der Quantenmechanik wird durch einen komplexen Zustandsvektor repräsentiert, der nach Dirac als Ket-Vektor bezeichnet wird: $|\alpha\rangle$. Es gehört zu den Postulaten der Quantenmechanik (die später nochmals zusammengefasst werden), dass dieser Ket die vollständige Information über den Zustand des Systems enthält. Der Vektorraum ist komplex und linear, d.h., ein Zustand $|\gamma\rangle$ mit

$$|\gamma\rangle = c_1|\alpha\rangle + c_2|\beta\rangle \quad (1.8)$$

ist ebenfalls ein Ket im Vektorraum, wenn $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ Ket-Zustände sind. c_1 und c_2 können hierbei beliebige komplexe Zahlen sein, $c_1, c_2 \in \mathbb{C}$. Kets und komplexe Zahlen kommutieren selbstverständlich, d.h. $c|\alpha\rangle = |\alpha\rangle c$. Wenn $c = 0$, dann heißt $c|\alpha\rangle$: Nullket.

Das genannte Postulat besagt weiter, dass $|\alpha\rangle$ und $c|\alpha\rangle$ mit $c \in \mathbb{C}$ den gleichen physikalischen Zustand beschreiben, d.h., lediglich die "Richtungen" im Vektorraum sind physikalisch bedeutsam (in der Mathematik spricht man von *Strahlen* im Hilbert-Raum). Die genauen Werte der Koeffizienten in Gl. (1.5)-Gl. (1.7) waren daher nicht bedeutsam.

Eine Observable, bzw. eine Messappatur für eine Observable, wird in der Quantenmechanik repräsentiert durch einen linearen Operator im Vektorraum. Allgemein ist ein linearer Operator A eine lineare Abbildung des Vektorraums in sich selbst, d.h.,

$$A(c_1|\alpha\rangle + c_2|\beta\rangle) = c_1A|\alpha\rangle + c_2A|\beta\rangle \quad (1.9)$$

ist wieder ein Ket im Vektorraum. Im endlich dimensional System kann man A im Wesentlichen durch eine Matrix darstellen (z.B. eine komplexe 2×2 -Matrix im SG-Experiment). Im Allgemeinen ist $A|\alpha\rangle \neq c|\alpha\rangle$. Jedoch für den Fall, dass ein Ket durch A auf seinen eigenen Strahl abgebildet wird, spricht man von einem Eigenket von A . Für solche Eigenkets $|a'\rangle, |a''\rangle, |a'''\rangle, \dots$ mit

$$A|a'\rangle = a'|a'\rangle, \quad A|a''\rangle = a''|a''\rangle, \quad A|a'''\rangle = a'''|a'''\rangle, \quad \dots \quad (1.10)$$

sind a', a'', a''', \dots die *Eigenwerte* von A . Wir verwenden hier die vielleicht etwas gewöhnungsbedürftige aber sehr verbreitete Notation, dass die Eigenkets mit den

Eigenwerten, $a', a'', \dots \in \mathbb{C}$ oder $a', a'', \dots \in \mathbb{R}$, als durchnummerierendem Symbol bezeichnet werden.

Entspricht ein physikalischer Zustand $|\alpha\rangle$ einem Eigenket von A , so sprechen wir auch von einem *Eigenzustand* von A . Die SG-Apparatur z.B. in z -Ausrichtung entspricht einem Operator S_z , dessen Eigenzustände durch $|S_z; \pm\rangle$ gegeben sind,

$$S_z |S_z; \pm\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |S_z; \pm\rangle. \quad (1.11)$$

Bezeichnen wir $|S_z; +\rangle$ als $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ und $|S_z; -\rangle$ als $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, so ist S_z in der Basis $|S_z; \pm\rangle$ durch die Matrix $S_z \hat{=} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ gegeben.

1.2.2 Der Raum der Bra-Vektoren und innere Produkte

Der Raum der Bra-Vektoren ist ein zum Ket-Vektorraum dualer Raum, der die Ket-Vektoren linear und stetig auf komplexe Zahlen abbildet. Wir bezeichnen die Bras mit $\langle\alpha|$ und schreiben die genannte lineare Abbildung als $\langle\alpha|: |\beta\rangle \xrightarrow{\langle\alpha|} \mathbb{C}$,

$$\langle\alpha|\beta\rangle \in \mathbb{C}. \quad (1.12)$$

Nach dem Satz von Riesz-Fréchet entspricht jedem Bra $\langle\alpha|$ ein Ket $|\alpha\rangle$ in eindeutiger Weise. Wir postulieren zwei fundamentale Eigenschaften für dieses *innere Produkt* zwischen Kets und Bras:

$$\begin{aligned} (1) \quad \langle\alpha|\beta\rangle &= \langle\beta|\alpha\rangle^* \\ (2) \quad \langle\alpha|\alpha\rangle &\geq 0, \end{aligned} \quad (1.13)$$

wobei der Asterisk $*$ komplex konjugiert bedeutet. Aus (1) folgt sofort, dass $\langle\alpha|\alpha\rangle$ reell ist, weswegen (2) erst Sinn macht. Eigenschaft (2) ist eine Positivitätsbedingung, die für alle Kets $|\alpha\rangle$ erfüllt sein muss. Die Gleichheit in (2) soll nur für den Nullket gelten. Im Übrigen ist (2) wesentlich für die Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Quantenmechanik. Verstehen wir das innere Produkt als Skalarprodukt, so bedeutet (2), dass die zugehörige Metrik *positiv definit* ist.

Mit diesen Postulaten können wir die Norm eines Kets $|\alpha\rangle$ definieren als

$$\| |\alpha\rangle \| = \sqrt{\langle\alpha|\alpha\rangle}. \quad (1.14)$$

Falls $\| |\alpha\rangle \| = 0$, ist $|\alpha\rangle$ der Nullket. Falls $\| |\alpha\rangle \| \neq 0$, können wir einen normierten Ket $|\tilde{\alpha}\rangle$ definieren

$$|\tilde{\alpha}\rangle = \frac{|\alpha\rangle}{\| |\alpha\rangle \|}, \quad (1.15)$$

so dass $\langle \tilde{\alpha} | \tilde{\alpha} \rangle = 1$. Zwei Kets $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ sind *orthogonal*, falls

$$\langle \alpha | \beta \rangle = 0. \quad (1.16)$$

Im SG-Experiment sind $|S_z; +\rangle$ und $|S_z; -\rangle$ orthogonal,

$$\langle S_z; + | S_z; - \rangle = 0. \quad (1.17)$$

Physikalisch kommt hier zum Ausdruck, dass ein Atomstrahl mit $S_z = +\frac{\hbar}{2}$ -Ausrichtung nach einer weiteren SGz-Apparatur keine $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ -Komponente mehr enthält. Mit Gl. (1.6) lässt sich nachprüfen, dass $|S_x; +\rangle$ und $|S_x; -\rangle$ ebenfalls orthogonal sind,

$$\begin{aligned} \langle S_x; + | S_x; - \rangle &= \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \langle S_z; + | + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle S_z; - | \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} | S_z; + \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} | S_z; - \rangle \right) \\ &= -\frac{1}{2} \langle S_z; + | S_z; + \rangle + \frac{1}{2} \langle S_z; - | S_z; - \rangle \\ &= 0, \end{aligned} \quad (1.18)$$

falls $|S_z; +\rangle$ und $|S_z; -\rangle$ gleich normiert sind. In der Regel normiert man $|S_z; \pm\rangle$ auf 1, $\langle S_z; \pm | S_z; \pm \rangle = 1$. Mit der Wahl der Koeffizienten in Gl. (1.6) sind $|S_x; \pm\rangle$ ebenfalls normiert, wie sich unmittelbar nachprüfen lässt: $\langle S_x; \pm | S_x; \pm \rangle = 1$. Das gleiche lässt sich für $|S_y; \pm\rangle$ definiert in Gl. (1.7) verifizieren, wobei wegen Postulat (1) in Gl. (1.13) zu beachten ist, dass z.B.

$$\begin{aligned} |S_y; +\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |S_z; +\rangle + \frac{i}{\sqrt{2}} |S_z; -\rangle \\ \Rightarrow \quad \langle S_y; + | &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle S_z; + | - \frac{i}{\sqrt{2}} \langle S_z; - |. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Man beachte hier das Minuszeichen in der zweiten Gleichung vor dem letzten Term. Allgemeiner gilt für

$$|\gamma\rangle = \sum_i c_i |\alpha_i\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle \gamma | = \sum_i c_i^* \langle \alpha_i |, \quad (1.20)$$

1.2.3 Operatoren

Wir fahren fort mit einigen wichtigen Definitionen für Operatoren. Zwei Operatoren X und Y sind *gleich*, wenn für jeden beliebigen Zustandsket $|\alpha\rangle$ gilt

$$X|\alpha\rangle = Y|\alpha\rangle, \quad |\alpha\rangle \text{ beliebig.} \quad (1.21)$$

Ein Operator X heißt Nulloperator, wenn er für jeden Zustandsket den Nullket ergibt,

$$X|\alpha\rangle = 0, \quad |\alpha\rangle \text{ beliebig.} \quad (1.22)$$

Die linearen Eigenschaften des Ket-Raums übertragen sich auf die Operatoren,

$$\begin{aligned} X + Y &= Y + X && \text{kommutativ bezüglich der Addition,} \\ X + (Y + Z) &= (X + Y) + Z && \text{assoziativ bezüglich der Addition.} \end{aligned} \quad (1.23)$$

Betrachten wir nun einen Operator im Ket-Raum mit

$$|\gamma\rangle = X|\alpha\rangle. \quad (1.24)$$

Der zu $|\gamma\rangle$ duale Bra ist nun im Allgemeinen *nicht* gleich $\langle\alpha|X$. Sondern wir erhalten den zu X *adjungierten Operator* X^\dagger ,

$$\langle\gamma| = \langle\alpha|X^\dagger. \quad (1.25)$$

Wir nennen einen Operator selbstadjungiert (manchmal auch nicht ganz präzise hermitesch¹), wenn

$$X^\dagger = X. \quad (1.26)$$

Produkte von Operatoren sind assoziativ,

$$(XY)Z = X(YZ) \equiv XYZ, \quad (1.27)$$

aber in der Regel nicht kommutativ,

$$XY \stackrel{\text{i.d.R.}}{\neq} YX. \quad (1.28)$$

wie man sich leicht am Beispiel von Matrixmultiplikationen verdeutlichen kann.

Betrachten wir

$$\begin{aligned} |\gamma\rangle &= X|\beta\rangle, \quad |\beta\rangle = Y|\alpha\rangle \\ \Rightarrow |\gamma\rangle &= (XY)|\alpha\rangle, \end{aligned}$$

so gilt für die adjungierten Relationen:

$$\begin{aligned} \langle\gamma| &= \langle\beta|X^\dagger, \quad \langle\beta| = \langle\alpha|Y^\dagger \\ \Rightarrow \langle\gamma| &= \langle\alpha|(Y^\dagger X^\dagger). \\ \Rightarrow & (XY)^\dagger = Y^\dagger X^\dagger. \end{aligned} \quad (1.29)$$

¹Eine Unterscheidung zwischen selbstadjungiert und hermitesch ist nicht notwendig, wenn X beschränkt ist, d.h. $\langle\alpha|X|\alpha\rangle \leq \text{const.} \times \langle\alpha|\alpha\rangle$ für alle $|\alpha\rangle$. Für unbeschränkte Operatoren ist in der Regel die Angabe seines Definitionsbereichs notwendig, so dass zwischen hermitesch und selbstadjungiert unterschieden werden muss. Für die meisten Zwecke dieser Vorlesung ist die Unterscheidung jedoch in der Regel nicht besonders bedeutsam.

Ebenso folgt aus (1) in Gl. (1.13)

$$\text{falls } X = c_1 Y + c_2 Y^\dagger \quad \Rightarrow \quad X^\dagger = c_1^* Y^\dagger + c_2^* Y. \quad (1.30)$$

(Anti-Linearität der \dagger -Operation).

1.2.4 Äußeres Produkt

Als äußeres Produkt aus einem Ket-Vektor $|\beta\rangle$ und einem Bra-Vektor $\langle\alpha|$ bezeichnet man die sukzessive Anwendung der linearen Abbildung $\langle\alpha|$ auf einen weiteren beliebigen Ket-Vektor $|\gamma\rangle$,

$$\langle\alpha| : |\gamma\rangle \xrightarrow{\langle\alpha|} c = \langle\alpha|\gamma\rangle \in \mathbb{C}. \quad (1.31)$$

mit anschließender Multiplikation von $|\beta\rangle$ mit c . Wir schreiben für das äußere Produkt

$$|\beta\rangle\langle\alpha|. \quad (1.32)$$

Da es beliebige Kets wieder auf Kets abbildet,

$$\left(|\beta\rangle\langle\alpha|\right)|\gamma\rangle = |\beta\rangle\langle\alpha|\gamma\rangle = (\langle\alpha|\gamma\rangle)|\beta\rangle, \quad (1.33)$$

ist das äußere Produkt ein Operator. Dieser Operator rotiert beliebige Kets in Richtung von $|\beta\rangle$.

Beispiel: Der Operator

$$|S_z; +\rangle\langle S_z; +| \quad (1.34)$$

rotiert bzw. projiziert einen beliebigen Spinzustand in Richtung $|S_z; +\rangle$. Er entspricht also einem SG $_z$ -Apparat, bei dem die $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ -Komponente ausgeblendet wird.

$$|S_z; +\rangle\langle +; S_z| \quad \hat{=} \quad \begin{array}{c} \boxed{SG_z} \begin{array}{l} \nearrow + \\ \searrow - \end{array} \end{array}$$

z.B.

$$\begin{aligned} \left(|S_z; +\rangle\langle S_z; +|\right)|S_x; +\rangle &= |S_z; +\rangle \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{\langle S_z; +|S_z; +\rangle}_{=1} + \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{\langle S_z; +|S_z; -\rangle}_{=0} \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} |S_z; +\rangle. \end{aligned} \quad (1.35)$$

1.3 Basis-Kets

In der Quantenmechanik sind selbstadjungierte Operatoren von besonderem Interesse. Betrachten wir einen selbstadjungierten Operator A . Seien $|a'\rangle$ und $|a''\rangle$ zwei Eigenvektoren von A mit den Eigenwerten a' und a'' ,

$$A|a'\rangle = a'|a'\rangle, \quad A|a''\rangle = a''|a''\rangle. \quad (1.36)$$

Konjugieren wir die zweite Gleichung:

$$a''^* \langle a''| = \langle a''| A^\dagger \stackrel{(\text{s.-adj.})}{=} \langle a''| A \quad (1.37)$$

und multiplizieren mit $|a'\rangle$ von rechts, so folgt

$$a''^* \langle a''|a'\rangle = \langle a''|A|a'\rangle = a' \langle a''|a'\rangle,$$

bzw.

$$(a''^* - a') \langle a''|a'\rangle = 0. \quad (1.38)$$

Falls $|a'\rangle = |a''\rangle \neq \text{Nullket}$ gewählt wird, folgt

$$a'^* = a', \quad (1.39)$$

d.h. die *Eigenwerte von selbst-adjungierten Operatoren sind reell*.

Falls wir $|a'\rangle \neq |a''\rangle$ mit $a' \neq a''$ wählen, folgt aus Gl. (1.38)

$$\langle a''|a'\rangle = 0, \quad (a' \neq a''). \quad (1.40)$$

d.h. die *Eigenvektoren selbstadjungierter Operatoren sind orthogonal*.

Da das Ergebnis einer physikalischen Messung reell ist, sind selbst-adjungierte Operatoren gute Kandidaten um physikalische Messapparaturen und Observable zu symbolisieren.

In der Regel wählt man eine Konvention, in der die Eigenvektoren auch normiert sind, so dass alle $|a'\rangle$ eine orthonormierte Basis bilden,

$$\langle a'|a''\rangle = \delta_{a'a''}. \quad (1.41)$$

Falls A auf den Raum aller Zustände eines Systems wirkt, ist diese Basis der Eigenkets auch *per constructionem* vollständig.

Da die Eigenkets $|a'\rangle$ eine vollständige orthonormierte Basis bilden, kann ein beliebiger Zustandsket $|\gamma\rangle$ in dieser Basis aufgespannt werden,

$$|\gamma\rangle = \sum_{a'} c_{a'} |a'\rangle. \quad (1.42)$$

Multiplikation mit $\langle a'' |$ liefert

$$\langle a'' | \gamma \rangle = \sum_{a'} c_{a'} \underbrace{\langle a'' | a' \rangle}_{=\delta_{a''a'}} = c_{a''}, \quad (1.43)$$

womit die Koeffizienten $c_{a'}$ bestimmt sind:

$$c_{a'} = \langle a' | \gamma \rangle, \quad \text{d.h. } |\gamma\rangle = \sum_{a'} \langle a' | \gamma \rangle |a'\rangle. \quad (1.44)$$

D.h. die Summe über alle äußeren Produkte der Eigenvektoren erfüllt:

$$\sum_{a'} |a'\rangle \langle a'| = \mathbb{1}, \quad (1.45)$$

wobei $\mathbb{1}$ der Identitätsoperator ist, der $\mathbb{1}|\gamma\rangle = |\gamma\rangle$ für beliebige $|\gamma\rangle$ erfüllt. Gleichung Gl. (1.45) wird auch als *Vollständigkeitsrelation* bezeichnet.

Beispiel: Im SG-Experiment gibt es zwei Basiszustände, z.B. $|S_z; \pm\rangle$. In dem zugehörigen 2-dimensionalen Vektorraum ist daher

$$\sum_{\pm} |S_z; \pm\rangle \langle S_z; \pm| = |S_z; +\rangle \langle S_z; +| + |S_z; -\rangle \langle S_z; -| = \mathbb{1}. \quad (1.46)$$

In der Tat lässt sich direkt mit Gl. (1.6) nachrechnen, dass

$$\left(|S_z; +\rangle \langle S_z; +| + |S_z; -\rangle \langle S_z; -| \right) |S_x, \pm\rangle = |S_x, \pm\rangle.$$

Für jeden einzelnen Term der Summe Gl. (1.45) gilt

$$\left(|a'\rangle \langle a'| \right) |\gamma\rangle = |a'\rangle \langle a' | \gamma \rangle = c_{a'} |a'\rangle, \quad (1.47)$$

d.h. $|a'\rangle \langle a'|$ projiziert $|\gamma\rangle$ auf die $|a'\rangle$ -Richtung. Der Operator

$$P_{a'} = |a'\rangle \langle a'| \quad (1.48)$$

wird daher als Projektionsoperator bezeichnet. Er erfüllt die Gleichungen

$$P_{a'}^2 = P_{a'}, \quad P_{a'} P_{a''} = 0, \quad \text{für } a' \neq a'', \quad \sum_{a'} P_{a'} = \mathbb{1}. \quad (1.49)$$

Mit Hilfe der Projektionsoperatoren folgt, dass sich der zugehörige Operator A schreiben lässt als

$$\begin{aligned} A &= A \cdot \mathbb{1} = A \sum_{a'} P_{a'} \\ &= \sum_{a'} A |a'\rangle \langle a'| = \sum_{a'} a' |a'\rangle \langle a'| \\ &= \sum_a a' P_{a'}. \end{aligned} \quad (1.50)$$

Nummerieren wir die Eigenwerte a', a'', a''', \dots als $a^{(1)}, a^{(2)}, a^{(3)} \dots$, dann können wir in Matrixdarstellung die Basiskets repräsentieren als

$$|a^{(1)}\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad |a^{(2)}\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad |a^{(3)}\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad \dots \quad (1.51)$$

Der Operator A hat dann Diagonalgestalt,

$$A \hat{=} \begin{pmatrix} a^{(1)} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & a^{(2)} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & a^{(3)} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (1.52)$$

und die Projektoren lauten

$$P_{a^{(1)}} \hat{=} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad P_{a^{(2)}} \hat{=} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad P_{a^{(3)}} \hat{=} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \dots \quad (1.53)$$

2 Formalismus der Quantenmechanik

2.1 Messungen

Die Beschreibung des Messprozesses ist in der Quantenmechanik fundamental anders als in der klassischen Physik. Klassisch soll ein idealer Messprozess das zu vermessende System überhaupt nicht beeinflussen. (Z.B. soll eine Geschwindigkeitsmessung an einem Punktteilchen dieses nicht abbremsen; eine Probeladung q , die ein elektrisches Kraftfeld vermessen soll, wird im Limes $q \rightarrow 0$ betrachtet, um Einflüsse des eigenen Feldes auszuschalten.)

Anders in der Quantenmechanik: hier wird nicht nur der Einfluss der Messapparatur auf das zu vermessende System (quasi als notwendiges Übel) mitberücksichtigt. Sondern der Messprozess wird sogar definiert über den Einfluss der Messapparatur auf den Zustand eines Systems.

Sei $|\gamma\rangle$ der Zustand eines Systems und A ein Operator, der eine Observable bzw. eine Messapparatur symbolisiert. Sei $A = A^\dagger$, so dass die Eigenkets $|a'\rangle$ von A eine orthonormierte Basis bilden. In dieser Basis gilt:

$$|\gamma\rangle = \sum_{a'} c_{a'} |a'\rangle = \sum_{a'} |a'\rangle \langle a' | \gamma \rangle. \quad (2.1)$$

Eine Messung bedeutet nun, bzw. definiert sich dadurch, dass die Messapparatur direkt Einfluss auf den Zustand des Systems nimmt und $|\gamma\rangle$ in einen Eigenzustand umwandelt:

$$|\gamma\rangle \xrightarrow{\text{Messung}} |a'\rangle. \quad (2.2)$$

Im SGz-Experiment wird ein Atom, das sich zunächst in einem allgemeinen Zustand

$$|\gamma\rangle = c_+ |+\rangle + c_- |-\rangle, \quad |\pm\rangle \equiv |S_z; \pm\rangle, \quad (2.3)$$

befindet, entweder nach oben oder nach unten abgelenkt, d.h. entweder $|\gamma\rangle \xrightarrow{\text{SGz}} |+\rangle$ oder $|\gamma\rangle \xrightarrow{\text{SGz}} |-\rangle$, wie es die Messung am Detektor nachweist.

Eine Messung ändert also den Zustand eines Systems, es sei denn, das System ist bereits in einem Eigenzustand:

$$\text{falls } |\gamma\rangle = |a'\rangle \quad \Rightarrow \quad |\gamma\rangle = |a'\rangle \xrightarrow{\text{Messung}} |a'\rangle. \quad (2.4)$$

(vgl. zwei sequentielle SGz-Apparate.)

Für einen gegebenen allgemeinen Zustand $|\gamma\rangle = \sum_{a'} c_{a'} |a'\rangle$ macht die Quantenmechanik a priori keine Aussage, welcher genaue Eigenzustand nach der Messung angenommen wird. Die Quantenmechanik beruht lediglich auf dem Postulat, dass die Wahrscheinlichkeit $p(a')$, den Zustand $|a'\rangle$ zu messen, gegeben ist durch

$$\text{Wahrscheinlichkeit für } a' : p(a') = |\langle a'|\gamma\rangle|^2 = |c_{a'}|^2, \quad (2.5)$$

wobei vorausgesetzt ist, dass $|\gamma\rangle$ normiert ist, $\| |\gamma\rangle \| = 1$. Diese Vorschrift Gl. (2.5) gehört zu den Postulaten der Quantenmechanik und wird auch *Bornsche Regel* genannt.

Die Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Quantenmechanik bedeutet streng genommen, dass für den tatsächlichen Ausgang einer einzelnen Messung keine echte Vorhersage gemacht werden kann. Ob ein bestimmtes einzelnes Atom im SG-Experiment nach oben oder unten abgelenkt wird, kann i.A. nicht vorhergesagt werden. Die Quantenmechanik entfaltet daher ihre Vorhersagekraft erst, wenn eine große Zahl von Messungen an einem Ensemble von identisch präparierten Systemen ("reines Ensemble") durchgeführt wird. Für die Wahrscheinlichkeitsinterpretation war das Postulat Gl. (1.13) (2), $\langle \gamma|\gamma\rangle \geq 0$ (mit = nur für den Nullket) von fundamentaler Bedeutung.

Wir definieren nun den *Erwartungswert* eines Operators A bezüglich des Zustands $|\gamma\rangle$:

$$\langle A \rangle_\gamma = \langle \gamma|A|\gamma\rangle. \quad (2.6)$$

Der Erwartungswert hängt offensichtlich vom Zustand $|\gamma\rangle$ ab. Wenn es keine Verwechslung geben kann, schreiben wir auch kurz $\langle A \rangle$ statt $\langle A \rangle_\gamma$.

Der Erwartungswert ist der mittlere gemessene Wert, denn

$$\langle A \rangle = \sum_{a', a''} \langle \gamma|a'\rangle \underbrace{\langle a'|A|a''\rangle}_{= a'' \delta_{a' a''}} \langle a''|\gamma\rangle = \sum_{a'} a' |\langle a'|\gamma\rangle|^2 = \sum_{a'} a' p(a'). \quad (2.7)$$

Hierbei sind a' die möglichen Messwerte und $p(a') = |\langle a'|\gamma\rangle|^2$ die Wahrscheinlichkeit, a' zu messen. Es ist wichtig, die Begriffe Eigenwert, Erwartungswert und wahrscheinlichster Wert auseinander zu halten. Als Analogon betrachte man das Würfeln mit einem idealen Würfel: die Augenzahlen 1, 2, 3, 4, 5, 6 entsprechen den Eigenwerten. Da jede mit der Wahrscheinlichkeit 1/6 gewürfelt werden kann, ist

der Erwartungswert $= \sum_{i=1}^6 i \cdot \frac{1}{6} = 3.5$. Man könnte jedoch schlecht behaupten, 3.5 sei der wahrscheinlichste Wert...

2.2 Kompatible Observable

Zwei Observable sind miteinander *kompatibel*, wenn die zugehörigen Operatoren A und B miteinander vertauschen,

$$[A, B] := AB - BA = 0. \quad (2.8)$$

Andernfalls, wenn $[A, B] \neq 0$, sind sie inkompatibel.

Sind Observable kompatibel, so sind ihre Eigenkets miteinander verknüpft, wie das folgende wichtige Theorem besagt: Seien A und B kompatible Observable, und seien die Eigenwerte von A nicht entartet, dann sind die Matrixelemente $\langle a'' | B | a' \rangle$ alle diagonal.

Beweis (einschließlich der Klärung aller Begriffe): Es gilt

$$\begin{aligned} 0 &= \langle a'' | [A, B] | a' \rangle = \langle a'' | (AB - BA) | a' \rangle \\ &= (a'' - a') \langle a'' | B | a' \rangle = 0. \end{aligned} \quad (2.9)$$

“Die Eigenwerte sind nicht entartet” bedeutet, dass keine zwei Eigenwerte gleich sind, $a'' \neq a'$. Daher folgt

$$\langle a'' | B | a' \rangle = 0 \quad \text{für} \quad a'' \neq a', \quad \text{d.h.} \quad \langle a'' | B | a' \rangle = \delta_{a'a''} \langle a' | B | a' \rangle. \quad (2.10)$$

Bezüglich der Basis der $|a'\rangle$ -Kets ist die Matrixdarstellung von B also diagonal. Also können A und B bezüglich der gleichen Ket-Basis als diagonale Matrizen dargestellt werden.

Es folgt

$$\begin{aligned} B | a' \rangle &= \sum_{a'''} | a''' \rangle \underbrace{\langle a''' | B | a'' \rangle}_{=\delta_{a'''a''} \langle a'' | B | a' \rangle} \underbrace{\langle a'' | a' \rangle}_{=\delta_{a''a'}} \\ &= \langle a' | B | a' \rangle | a' \rangle, \end{aligned} \quad (2.11)$$

d.h. die Eigenwerte von B sind gegeben durch

$$b' = \langle a' | B | a' \rangle, \quad (2.12)$$

und $|a'\rangle$ ist daher simultaner Eigenket von A und B .

Falls im Eigenwertspektrum von A ein Eigenwert n -fach entartet ist, d.h. n Eigenwerte gleich sind, dann gibt es n verschiedene Eigenkets mit

$$A | a'_i \rangle = a' | a'_i \rangle, \quad i = 1, \dots, n. \quad (2.13)$$

Jede Linearkombination der $|a'_i\rangle$ ist damit auch ein Eigenvektor. Wir können nun genau die Linearkombination auswählen, die B diagonalisiert, so dass ein Satz simultaner Eigenkets auch bei Entartung existiert.

Diskutieren wir nun die Kompatibilität von Operatoren im Stern-Gerlach-System. Wie in den Übungen gezeigt wird, können die Drehimpulsoperatoren bezüglich der S_z -Basis als $|\pm\rangle \equiv |S_z; \pm\rangle$ dargestellt werden. Das Ergebnis ist

$$\begin{aligned} S_z &= \frac{\hbar}{2} (|+\rangle\langle+| - |- \rangle\langle-|) \hat{=} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ S_x &= \frac{\hbar}{2} (|+\rangle\langle-| + |- \rangle\langle+|) \hat{=} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ S_y &= \frac{\hbar}{2} (-i|+\rangle\langle-| + i|- \rangle\langle+|) \hat{=} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Wie sich direkt nachrechnen lässt, gilt:

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z, \quad [S_y, S_z] = i\hbar S_x, \quad [S_z, S_x] = i\hbar S_y, \quad \text{also } [S_i, S_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} S_k, \quad (2.15)$$

wobei i, j, k die Werte x, y, z annehmen können. Für den Antikommutator, den wir später benötigen werden, gilt im Übrigen:

$$\{S_i, S_j\} = S_i S_j + S_j S_i = \frac{\hbar^2}{2} \delta_{ij} \mathbb{1}. \quad (2.16)$$

Gleichung Gl. (2.15) besagt offensichtlich, dass z.B. S_x und S_y nicht vertauschen. In der Tat ist ein Eigenvektor von S_z , z.B. $|+\rangle$, kein Eigenvektor von S_x :

$$S_x |+\rangle = \frac{\hbar}{2} |- \rangle. \quad (2.17)$$

Alle S_i sind also zueinander inkompatibel. Aus Gl. (2.16) lesen wir ab, dass

$$\{S_i, S_i\} = 2S_i S_i = 2S_i^2 = \frac{1}{2} \hbar^2 \mathbb{1}, \quad (2.18)$$

(wobei wir die Notation verwenden, dass über unterstrichene Indizes nicht summiert wird) also proportional zur Identität ist. Es folgt

$$\mathbf{S}^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \mathbb{1}. \quad (2.19)$$

Daher vertauscht das Drehimpulsquadrat \mathbf{S}^2 mit jeder Komponente,

$$[\mathbf{S}^2, S_i] = 0, \quad i = x, y, z. \quad (2.20)$$

Es lässt sich also jeweils eine simultane Ket-Basis angeben.

Wenn zwei Observable A und B kompatibel sind, hat das eine wichtige Konsequenz für Messungen: Angenommen, wir führen z.B. drei Messungen durch, 1)

von A , 2) von B , und 3) wieder von A . Ein beliebiger Anfangszustand $|\gamma\rangle$ wird also dadurch:

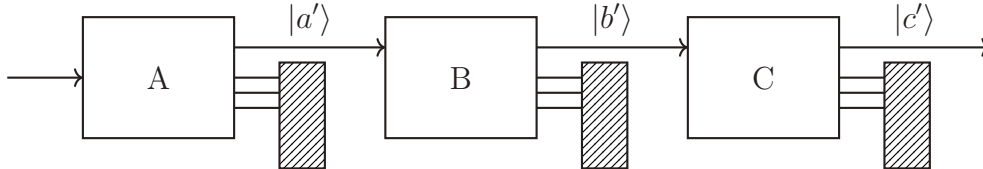
$$|\gamma\rangle \xrightarrow{A} |a'\rangle \xrightarrow{B} |a'\rangle \xrightarrow{A} |a'\rangle. \quad (2.21)$$

Der zweite Schritt gilt nur, weil $|a'\rangle$ auch simultaner Eigenket von B ist. Die 3. Messung mit A liefert somit wieder mit Wahrscheinlichkeit 1 dass gleich Ergebnis wie die 1. Messung mit A . Kompatible Observable können also simultan scharf gemessen werden: jede weitere Messung von A liefert immer den Messwert a' und jede weitere Messung von B liefert immer den Messwert $b' = \langle a'|B|a'\rangle$.

2.3 Inkompatible Observable

Inkompatible Observable A und B mit $[A, B] \neq 0$ haben keine gemeinsame vollständige Basis von simultanen Eigenkets. Um dies zu zeigen nehmen wir das Gegenteil an: Sei $[A, B] \neq 0$ und es gebe eine Basis von simultanen Eigenkets $|a'\rangle$ von A und B . Dann gilt $AB|a'\rangle = A b'|a'\rangle = a' b'|a'\rangle$ und $BA|a'\rangle = B a'|a'\rangle = a' b'|a'\rangle$ und damit $(AB - BA)|a'\rangle = 0$. Was im Widerspruch zu $[A, B] \neq 0$ und der Vollständigkeit der Basis $|a'\rangle$ ist. Inkompatible Observable können also, wenn überhaupt, lediglich auf einem Unterraum eine simultane Basis haben.

Die Besonderheiten von inkompatiblen Observablen werden an folgendem Beispiel besonders deutlich: Seien A , B und C jeweils inkompatible Observable, die an einem Zustand Messungen durchführen (man darf, muss aber nicht, an einen Stern-Gerlach-Apparat denken). Jede Messung projiziert den Zustand (z.B. einen Atomstrahl) auf einen jeweiligen Eigenket:



Jeweils ein projizierter Zustand wird behalten, die übrigen möglichen Messergebnisse werden aussortiert. Sei der projizierte Zustand $|a'\rangle$ nach Messung A auf 1 normiert, $\|a'\| = 1$. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, bei B einen bestimmten Zustand $|b'\rangle$ zu messen

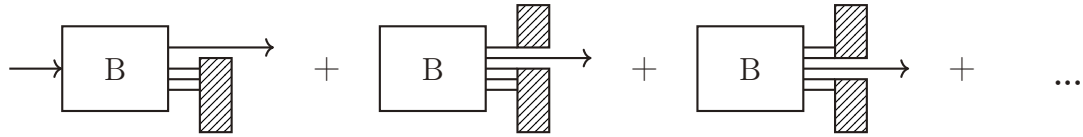
$$\text{Wahrscheinlichkeit } b' \text{ zu messen: } = |\langle b'|a'\rangle|^2. \quad (2.22)$$

Die Wahrscheinlichkeit, anschließend bei C einen bestimmten Zustand $|c'\rangle$ zu messen, ist dann

$$\text{Wahrscheinlichkeit anschl. } c' \text{ zu messen: } = |\langle c'|b'\rangle|^2 |\langle b'|a'\rangle|^2, \quad (2.23)$$

da Wahrscheinlichkeiten multiplikativ sind.

Nun betrachten wir die Gesamtwahrscheinlichkeit, $|c'\rangle$ zu messen, während wir alle möglichen Wege über den Zustand $|b'\rangle$ zulassen. Dafür summieren wir über die b' Zwischenzustände:



Das Ergebnis ist

$$\sum_{b'} |\langle c'|b'\rangle|^2 |\langle b'|a'\rangle|^2 = \sum_{b'} \langle c'|b'\rangle \langle b'|a'\rangle \langle a'|b'\rangle \langle b'|c'\rangle. \quad (2.24)$$

Dies vergleichen wir mit einer Messung, bei der die B -Apparatur entfernt wird:

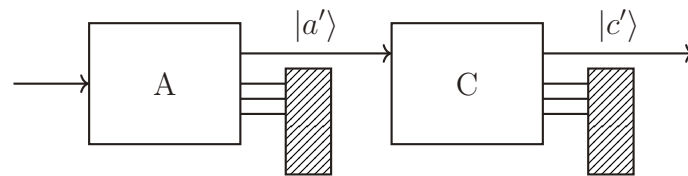


Abbildung 2.1:

Da B dennoch eine vollständige Basis vermöge seiner Eigenkets definiert, können wir $|a'\rangle$ durch die B -Basis aufspannen:

$$|a'\rangle = \sum_{b'} |b'\rangle \langle b'|a'\rangle. \quad (2.25)$$

Die Wahrscheinlichkeit, bei der Messung ohne B -Apparatur $|c'\rangle$ zu beobachten, ist

$$\begin{aligned} |\langle c'|a'\rangle|^2 &= \left| \sum_{b'} \langle c'|b'\rangle \langle b'|a'\rangle \right|^2 \\ &= \sum_{b', b''} \langle c'|b'\rangle \langle b'|a'\rangle \langle a'|b''\rangle \langle b''|c'\rangle. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Offensichtlich sind Gl. (2.24) und Gl. (2.26) nicht i.A. gleich. Die Messung von C hängt davon ab, ob wir die B -Messung tatsächlich durchführen oder nicht. In Gl. (2.24) prüfen wir tatsächlich nach, welchen b' -Weg das System gegangen ist. Wir erhalten damit mehr Information über das System. Allerdings ist dieser Informationsgewinn damit verbunden, dass diese Messung den Zustand beeinflusst.

In Abbildung 2.1 erhalten wir keine Information über den b' -Weg. Das System kann also sowohl über b' als auch über b'' (als auch über beide Wege zugleich) gegangen sein. Dieses Gedankenexperiment ist somit eine Verallgemeinerung des Doppelspaltexperiments.

Gleichungen Gl. (2.24) und Gl. (2.26) werden in der Tat gleich, wenn $[A, B] = 0$ oder $[B, C] = 0$ ist. Z.B. für $[A, B] = 0$ ist dann ein Basisvektor $|b'\rangle$ kollinear zu $|a'\rangle$, und alle anderen $|b'\rangle$ -Eigenkets orthogonal zu $|a'\rangle$. D.h. nur jeweils ein Term aus der Summe in Gl. (2.24) bzw. der Doppelsumme in Gl. (2.26) ist nichtverschwindend und Gl. (2.24) und Gl. (2.26) sind gleich; das analoge Argument gilt für $[B, C] = 0$.

2.4 Die allgemeine Unschärferelation

Die Inkompatibilität von Observablen hat eine direkte Konsequenz für die Menge und Qualität von Informationen, die wir über ein System durch Messungen erhalten können, z.B. unter anderem für die Genauigkeit, mit der wir die Werte von (Kombinationen von) Observablen bestimmen können.

Betrachten wir dazu den folgenden Operator zu einer Observablen A :

$$\Delta A = A - \langle A \rangle, \quad (2.27)$$

wobei der Erwartungswert bezüglich eines bestimmten Zustands $|\gamma\rangle$ genommen wird. Die *mittlere quadratische Abweichung* oder *Varianz* von A ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \langle (\Delta A)^2 \rangle &= \langle (A^2 - 2A\langle A \rangle + \langle A \rangle^2) \rangle \\ &= \langle A^2 \rangle - 2\langle A \rangle^2 + \langle A \rangle^2 \\ &= \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Falls $|\gamma\rangle$ ein Eigenket von A ist, verschwindet die Varianz von A exakt. Die Varianz wird oft als “Unschärfe” einer Observablen bezüglich eines Zustands bezeichnet. Besser ist jedoch der Begriff “Unbestimmtheit”.

Sei z.B. $|\gamma\rangle = |+\rangle \equiv |S_z; +\rangle$ eines Spin- $\frac{1}{2}$ -Systems. Dann liefert eine SGz-Apparatur immer den Messwert $+\frac{\hbar}{2}$. Die Varianz von S_z ist also

$$\begin{aligned} \langle (\Delta S_z)^2 \rangle &= \langle S_z^2 \rangle - \langle S_z \rangle^2 = \langle +|S_z^2|+ \rangle - \langle +|S_z|+ \rangle^2 \\ &= \frac{\hbar^2}{4} - \frac{\hbar^2}{4} = 0. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Das Ergebnis der Messung $S_z = +\frac{\hbar}{2}$ ist also vollständig bestimmt (wird “scharf gemessen”). Hingegen liefert eine S_x -Messung eines anfänglichen $|+\rangle$ -Zustands jeweils hälftig die Messwerte $S_x = \pm\frac{\hbar}{2}$. Mit $S_x = \frac{\hbar}{2}(|+\rangle\langle -| + |-\rangle\langle +|)$ ist die Varianz

von S_x also

$$\begin{aligned}
\langle (\Delta S_x)^2 \rangle &= \langle S_x^2 \rangle - \langle S_x \rangle^2 = \langle +|S_x^2|+ \rangle - \langle +|S_x|+ \rangle^2 \\
&= \frac{\hbar^2}{4} \left(\langle +|(|+\rangle\langle -| + |- \rangle\langle +|)(|+\rangle\langle -| + |- \rangle\langle +|)|+ \rangle \right. \\
&\quad \left. - \left(\langle +|(|+\rangle\langle -| + |- \rangle\langle +|)|+ \rangle \right)^2 \right) \\
&= \frac{\hbar^2}{4} \left(\langle +|+ \rangle\langle -|- \rangle\langle +|+ \rangle - 0 \right) \\
&= \frac{\hbar^2}{4}.
\end{aligned} \tag{2.30}$$

Das Ergebnis einer jedem Messung der Observable S_x ist also a priori unbestimmt, beide Werte $\pm \frac{\hbar}{2}$ sind gleich wahrscheinlich (im Mittel ergibt sich also ein “unscharfer” Messwert, bzw. eine große Varianz).

An dieser Stelle lässt sich bereits vermuten, dass die Unschärfe von S_x bezüglich der SGz-Basis an der Inkompatibilität von S_x und S_z liegt. In der Tat gilt für zwei Observable A und B bezüglich jedes beliebigen Zustands folgende *allgemeine Unschärferelation*:

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle \langle (\Delta B)^2 \rangle \geq \frac{1}{4} |\langle [A, B] \rangle|^2, \tag{2.31}$$

für selbstadjungierte Operatoren $A = A^\dagger$ und $B = B^\dagger$. Dies soll im Folgenden bewiesen werden:

Per Postulat gilt $\langle \gamma | \gamma \rangle \geq 0$. Für jedes $\lambda \in \mathbb{C}$ gilt mit $|\gamma\rangle = |\alpha\rangle + \lambda|\beta\rangle$ daher

$$0 \leq \langle \gamma | \gamma \rangle = \langle \alpha | \alpha \rangle + \lambda \langle \alpha | \beta \rangle + \lambda^* \langle \beta | \alpha \rangle + |\lambda|^2 \langle \beta | \beta \rangle. \tag{2.32}$$

Wählen wir $\lambda = -\frac{\langle \beta | \alpha \rangle}{\langle \beta | \beta \rangle}$, so folgt

$$\begin{aligned}
0 &\leq \langle \alpha | \alpha \rangle + \frac{|\langle \alpha | \beta \rangle|^2}{\langle \beta | \beta \rangle} - 2 \frac{|\langle \alpha | \beta \rangle|^2}{\langle \beta | \beta \rangle} \\
&= \langle \alpha | \alpha \rangle - \frac{|\langle \alpha | \beta \rangle|^2}{\langle \beta | \beta \rangle}.
\end{aligned} \tag{2.33}$$

Somit folgt:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle \geq |\langle \alpha | \beta \rangle|^2. \tag{2.34}$$

Dies ist die Schwarz’sche Ungleichung (vgl. $|\mathbf{a}|^2 |\mathbf{b}|^2 \geq |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}|^2$). Diese verwenden wir für die Zustände

$$|\alpha\rangle = \Delta A | \rangle, \quad |\beta\rangle = \Delta B | \rangle, \tag{2.35}$$

wobei $|\rangle$ irgendein beliebiger Zustand sein kann. Mit

$$\begin{aligned}\langle\alpha|\alpha\rangle &= \langle(\Delta A)^2\rangle \\ \langle\beta|\beta\rangle &= \langle(\Delta B)^2\rangle \\ \langle\alpha|\beta\rangle &= \langle\Delta A\Delta B\rangle\end{aligned}\tag{2.36}$$

folgt mit Hilfe von Gl. (2.34)

$$\langle(\Delta A)^2\rangle\langle(\Delta B)^2\rangle \geq |\langle\Delta A\Delta B\rangle|^2.\tag{2.37}$$

Mit Hilfe von Kommutator und Antikommutator gilt

$$\Delta A\Delta B = \frac{1}{2}\{\Delta A, \Delta B\} + \frac{1}{2}[\Delta A, \Delta B],\tag{2.38}$$

wobei

$$[\Delta A, \Delta B] = [A - \langle A \rangle, B - \langle B \rangle] = [A, B]\tag{2.39}$$

ist, weil die Zahlen $\langle A \rangle$ und $\langle B \rangle$ miteinander und mit Operatoren vertauschen.

Der Kommutator ist anti-selbstadjungiert,

$$\left([A, B]\right)^\dagger = (AB)^\dagger - (BA)^\dagger = B^\dagger A^\dagger - A^\dagger B^\dagger = BA - AB = [B, A] = -[A, B],\tag{2.40}$$

während der Antikommutator selbstadjungiert ist,

$$\left(\{A, B\}\right)^\dagger = (AB + BA)^\dagger = B^\dagger A^\dagger + A^\dagger B^\dagger = AB + BA = \{A, B\}.\tag{2.41}$$

Weil selbstadjungierte Operatoren reelle Eigenwerte haben, können ihre Erwartungswerte auch nur reell sein. Ähnlich sind die Erwartungswerte von anti-selbstadjungierten Operatoren immer rein imaginär, d.h.

$$\langle\Delta A\Delta B\rangle = \frac{1}{2}\underbrace{\langle[\Delta A, \Delta B]\rangle}_{\text{rein imaginär}} + \frac{1}{2}\underbrace{\langle\{\Delta A, \Delta B\}\rangle}_{\text{rein reell}}.\tag{2.42}$$

Daher gilt:

$$\langle(\Delta A)^2\rangle\langle(\Delta B)^2\rangle \stackrel{(2.37)}{\geq} \frac{1}{4}|\langle[A, B]\rangle|^2 + \frac{1}{4}|\langle\{A, B\}\rangle|^2,\tag{2.43}$$

womit die Unschärferelation Gl. (2.31) bewiesen ist, denn die Fortlassung des letzten Terms kann die Ungleichung nur stärker machen.

(NB: Wir werden später sehen, dass die berühmte Orts-, Impuls-Unschärferelation ein einfacher Spezialfall von Gl. (2.43) ist. Zwischen Orts- und Impulsoperator besteht der Zusammenhang $[x, p] = i\hbar$, so dass $\langle(\Delta x)^2\rangle\langle(\Delta p)^2\rangle \geq \frac{1}{4}\hbar^2$ folgt.)

2.5 Basiswechsel – Unitäre Transformation

Gegeben zwei inkompatible Observable A und B , die durch selbstadjungierte Operatoren symbolisiert werden, so gibt es zwei Sätze von Eigenkets $\{|a'\rangle\}$ und $\{|b'\rangle\}$, welche als Basisvektoren den Zustandsraum aufspannen können. So können wir im SG-Experiment die Zustände in der $|S_z; \pm\rangle$ -Basis aufspannen, wir könnten alternativ aber genauso die $|S_x; \pm\rangle$ -Basis verwenden. Da beide Basen den gleichen Zustandsraum aufspannen, muss es eine Transformation geben, die die eine Basis in die andere überführt. Der zugehörige Transformationsoperator kann direkt aus den beiden Basen konstruiert werden:

Gegeben zwei Sätze von Basisvektoren $\{|a'\rangle\}$ und $\{|b'\rangle\}$, so existiert ein unitärer Operator U , so dass

$$|b^{(1)}\rangle = U|a^{(1)}\rangle, |b^{(2)}\rangle = U|a^{(2)}\rangle, \dots \quad (2.44)$$

Hierbei haben wir die Eigenwerte und -vektoren geordnet und nummeriert. Der Operator U ist unitär, weil er die Bedingungen

$$U^\dagger U = U U^\dagger = \mathbb{1} \quad (2.45)$$

erfüllt. Der Operator U kann explizit konstruiert werden:

$$U = \sum_k |b^{(k)}\rangle \langle a^{(k)}|, \quad (2.46)$$

denn

$$U|a^{(\ell)}\rangle = \sum_k |b^{(k)}\rangle \underbrace{\langle a^{(k)}|a^{(\ell)}\rangle}_{\delta_{k\ell}} = |b^{(\ell)}\rangle, \quad (2.47)$$

wegen der Orthonormalität der Basisvektoren. Ebenso lässt sich die Unitarität von U zeigen:

$$U^\dagger U = \sum_{k,\ell} |a^{(\ell)}\rangle \underbrace{\langle b^{(\ell)}|b^{(k)}\rangle}_{\delta_{\ell k}} \langle a^{(k)}| = \sum_\ell |a^{(\ell)}\rangle \langle a^{(\ell)}| = \mathbb{1}, \quad (2.48)$$

ähnlich für $U U^\dagger = \mathbb{1}$. Die Matrixdarstellung von U z.B. bezüglich der $\{|a'\rangle\}$ -Basis lautet

$$U = \langle a^{(k)}| \underbrace{U|a^{(\ell)}\rangle}_{=|b^{(\ell)}\rangle} = \langle a^{(k)}|b^{(\ell)}\rangle, \quad (2.49)$$

d.h. die Matrixelemente von U in der $\{|a'\rangle\}$ -Basis setzen sich aus den inneren Produkten der alten und neuen Basis-Vektoren zusammen.

Aus der Transformation der Basisvektoren folgt sofort die Transformation der Koordinaten eines beliebigen Vektors $|\gamma\rangle$ bezüglich des Koordinatensystems, d.h.

der jeweiligen Basis (der Vektor selbst ist natürlich unabhängig von der Basis):

$$|\gamma\rangle = \sum_{a'} |a'\rangle \langle a'|\gamma\rangle \equiv \sum_{\ell} |a^{(\ell)}\rangle \langle a^{(\ell)}|\gamma\rangle. \quad (2.50)$$

Hierbei sind $\langle a^{(\ell)}|\gamma\rangle$ die Koordinaten bezüglich der $\{|a'\rangle\}$ -Basis. Die Koordinaten bezüglich der $\{|b'\rangle\}$ -Basis sind

$$\langle b^{(k)}|\gamma\rangle = \sum_{\ell} \langle b^{(k)}|a^{(\ell)}\rangle \langle a^{(\ell)}|\gamma\rangle = \sum_{\ell} \langle a^{(k)}|U^\dagger|a^{(\ell)}\rangle \langle a^{(\ell)}|\gamma\rangle, \quad (2.51)$$

oder in Matrix-/Komponentenschreibweise

$$\gamma'_k = U_{k\ell}^\dagger \gamma_\ell, \quad (2.52)$$

wobei γ'_k die Koordinaten von $|\gamma\rangle$ in der $\{|b'\rangle\}$ -Basis bezeichnet. Dies lässt sich auf Transformationen der Matrixdarstellung von Operatoren ausdehnen:

$$\begin{aligned} X'_{k\ell} &= \langle b^{(k)}|X|b^{(\ell)}\rangle = \sum_{m,n} \langle b^{(k)}|a^{(m)}\rangle \langle a^{(m)}|X|a^{(n)}\rangle \langle a^{(n)}|b^{(\ell)}\rangle \\ &= \sum_{m,n} \langle a^{(k)}|U^\dagger|a^{(m)}\rangle \langle a^{(m)}|X|a^{(n)}\rangle \langle a^{(n)}|U|a^{(\ell)}\rangle \\ &= U_{km}^\dagger X_{mn} U_{n\ell}. \end{aligned} \quad (2.53)$$

Dies entspricht der bekannten Formel für Ähnlichkeitstransformationen in der Matrix-Algebra

$$X' = U^\dagger X U, \quad (2.54)$$

wobei der Strich die Koordinaten in der $\{|b'\rangle\}$ -Basis symbolisiert.

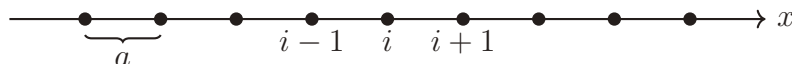
2.6 Kontinuierliche Spektren

Bislang haben wir den ganzen Formalismus anhand des Stern-Gerlach-Experiments, d.h. eines 2-Zustandssystems entwickelt, bei dem Operatoren, die Messapparaturen entsprechen, 2 Eigenwerte hatten. In der Quantenmechanik wollen wir aber auch Positionen, Impulse, etc. von Teilchen beschreiben, also Größen, die Werte aus ganz \mathbb{R} annehmen können. Betrachten wir z.B. ein Teilchen, das sich entlang einer Achse x bewegen kann. Quantenmechanisch soll also jeder möglichen Position x ein eigener Zustandsvektor entsprechen. Da die Zahl der möglichen Zustände der Dimensionalität des Vektorraums entspricht, müssen wir nun (überabzählbar) unendlichdimensionale Vektorräume betrachten.

Die zugehörige Mathematik rigoros abzuhandeln geht über den Rahmen der Vorlesung hinaus. Für das Verständnis der physikalischen Strukturen soll es hier

genügen, den notwendigen Formalismus aus dem bisher eingeführten zu motivieren. Falls diese naiven Verallgemeinerungen an ihre Grenzen stoßen, wird ein genauerer Blick in die Mathematik folgen.

Diskretisieren wir in Gedanken also die reelle Achse in abzählbare Gitterpunkte mit Abstand a :



Wir stellen uns vor, das quantenmechanische Teilchen kann jeweils nur auf den Gitterpunkten sitzen. Der Zustandsraum wird also aufgespannt durch die Positionsvektoren

$$|i\rangle, \quad \text{mit z.B. } i \in \mathbb{Z}. \quad (2.55)$$

Eine Ortsmessung, der ein Ortsoperator x zugeordnet wird, liefert dann die möglichen Koordinaten als Eigenwerte:

$$x|i\rangle = x'_i|i\rangle, \quad \text{mit } x'_i = a \cdot i. \quad (2.56)$$

Da $x'_i \in \mathbb{R}$ ist, soll x ein selbstadjungierter Operator auf dem Zustandsraum sein. Die Orthonormalität und Vollständigkeit der Basis wird nun ausgedrückt durch

$$\langle i|j\rangle = \delta_{ij}, \quad \sum_i |i\rangle\langle i| = \mathbb{1}. \quad (2.57)$$

Ein beliebiger Zustand $|\psi\rangle$ lautet in dieser Basis

$$|\psi\rangle = \sum_i |i\rangle\langle i|\psi\rangle. \quad (2.58)$$

Nun möchten wir einen Kontinuumslimit erreichen, in dem der Gitterabstand verschwindet, $a \rightarrow 0$. Die Zahl der Gitterpunkte pro physikalischer Längeneinheit L geht dann in gleicher Weise gegen unendlich, $N_L \sim \frac{L}{a} \rightarrow \infty$. Das gleiche gilt für die Zahl der Zustände (pro Längeneinheit). Wichtig ist, dabei die Orthonormalität und Vollständigkeit der Basis (2.57) beizubehalten. In diesem Kontinuumslimit wird die Summe über die Gitterpunkte als Riemann-Summe zum Integral. Das Integralmaß ist dabei durch den Gitterabstand vorgegeben: $\Delta x' = a \rightarrow dx'$:

$$\begin{aligned} \mathbb{1} &= \sum_i |i\rangle\langle i| = \sum_i \Delta x \frac{1}{a} |i\rangle\langle i| \\ &=: \sum_i \Delta x' |x'_i\rangle\langle x'_i|, \quad \text{mit } |x'_i\rangle := \frac{1}{\sqrt{a}}|i\rangle. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Im Kontinuumslimites lautet die Vollständigkeit

$$\mathbb{1} = \int dx' |x'\rangle \langle x'|. \quad (2.60)$$

Die in Gl. (2.59) eingeführten Zustände $|x'_i\rangle$ sind nun nicht mehr auf 1 normiert, sondern erfüllen

$$\langle x'_i | x'_j \rangle = \frac{1}{a} \delta_{ij}. \quad (2.61)$$

Die rechte Seite divergiert zwar im Kontinuumslimites $a \rightarrow 0$, die Riemann-Summe über die rechte Seite bleibt aber endlich und ist unabhängig von a :

$$\sum_i \Delta x' \langle x'_i | x'_j \rangle = \sum_i \Delta x' \frac{1}{a} \delta_{ij} = \sum_i \delta_{ij} = 1. \quad (2.62)$$

Im Kontinuumslimites ist Gl. (2.61) also eine Darstellung der Dirac- δ -Distribution:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad & \langle x' | x'' \rangle = \delta(x' - x'') \quad (\text{Orthonormalität}) \\ \Rightarrow \quad & \int dx' \langle x' | x'' \rangle = 1. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Man sagt, die Ortseigenzustände $|x'\rangle$ sind δ -normiert. Sie sind *per constructionem* Eigenzustände des Ortsoperators x ,

$$x|x'\rangle = x'|x'\rangle, \quad x' \in \mathbb{R}, \quad (2.64)$$

vgl. Gl. (2.56). Die Darstellung eines beliebigen Zustands $|\psi\rangle$ lautet in dieser Ortsbasis:

$$|\psi\rangle = \mathbb{1}|\psi\rangle = \int dx' |x'\rangle \langle x' | \psi \rangle. \quad (2.65)$$

Die “Matrixdarstellung” des Ortsoperators x in der Ortsbasis wird damit

$$\langle x' | x | x'' \rangle = x'' \langle x' | x'' \rangle = x'' \delta(x' - x'') = x' \delta(x' - x''). \quad (2.66)$$

Der Ortsoperator ist also “diagonal” in der Ortsbasis.

Diese Überlegungen lassen sich über ein 3-dimensionales Gitter direkt auf den 3-dimensionalen Ortsraum ausdehnen. Es ergeben sich die wichtigen Relationen:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}' | \mathbf{x}'' \rangle &= \delta^{(3)}(\mathbf{x}' - \mathbf{x}''), \\ \mathbb{1} &= \int d^3 x' |\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}'|, \\ \mathbf{x} |\mathbf{x}'\rangle &= \mathbf{x}' |\mathbf{x}'\rangle. \end{aligned} \quad (2.67)$$

Hierbei ist \mathbf{x} der Ortsoperator, der sich als 3-dimensionaler Vektor aus den Ortsoperatoren $\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$ zusammensetzt. Der Zustandsvektor $|\mathbf{x}'\rangle$ diagonalisiert simultan die Operatoren x_1 , x_2 und x_3 . Wir können folgern, dass letztere daher kompatible Observable sind:

$$[x_i, x_j] = 0, \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (2.68)$$

Die 3 Koordinaten eines Teilchens können also simultan beliebig scharf gemessen werden. Im Übrigen dehnt sich das oben beschriebene Messkonzept der Quantenmechanik auch auf Ortsmessungen aus. Auch eine Ortsmessung ist dadurch definiert, dass sie einen beliebigen Zustand $|\psi\rangle$ auf einen Ortseigenzustand $|\mathbf{x}'\rangle$ projiziert, bzw. die $|\mathbf{x}'\rangle$ -Komponente aus $|\psi\rangle$ herausprojiziert. Der Einfachheit halber führen wir die folgende Diskussion wieder für eine Raumdimension durch, sie lässt sich aber direkt auf 3 Dimensionen verallgemeinern. Idealisiert kennzeichnet eine Ortsmessung (in einer Dimension) also

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx' |x'\rangle \langle x' | \psi \rangle \xrightarrow{\text{(Ortsmessung)}} \sim |x'\rangle. \quad (2.69)$$

Rein mathematisch idealisiert ist zwar eine beliebig scharfe Messung möglich, physikalisch hat aber jeder Detektor eine Ausdehnung Δ (z.B. die Körnung einer Fotoplatte oder eines Pixeldetektors). Eine angemessenere Beschreibung der Messung ist daher:

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx' |x'\rangle \langle x' | \psi \rangle \xrightarrow{\text{(Ortsmessung bei } x')\text{}} \int_{x'-\Delta/2}^{x'+\Delta/2} dx'' |x''\rangle \langle x'' | \psi \rangle. \quad (2.70)$$

Die Koordinate $\langle x'' | \psi \rangle$ bezüglich der Ortsbasis heißt auch *Wellenfunktion* $\psi(x'')$.

Unter der Annahme, dass sich die Wellenfunktion wenig über die Ausdehnung des Detektors ändert, erhalten wir aus der Wellenfunktion als Wahrscheinlichkeitsamplitude die

$$\left(\begin{array}{c} \text{Wahrscheinlichkeit für} \\ \text{Ortsmessung bei } x' \\ \text{im Intervall } dx' \end{array} \right) = |\langle x' | \psi \rangle|^2 dx' = |\psi(x')|^2 dx', \quad (2.71)$$

mit $dx' = \Delta$. Das diese Interpretation Sinn macht, zeigt sich in der Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen irgendwo zwischen $-\infty$ und ∞ zu messen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx' |\psi(x')|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \langle \psi | x' \rangle \langle x' | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = 1, \quad (2.72)$$

wobei $\|\psi\| = 1$ normiert sein soll.

2.7 Translationen

Unser Ziel ist es, die Dynamik von quantenmechanischen Zuständen zu beschreiben. Bevor wir jedoch wirkliche Zeitentwicklung betrachten können, müssen wir verstehen, wie die Verschiebung eines Zustands im Raum realisiert werden kann.

Betrachten wir z.B. einen Zustand, der um ein \mathbf{x}' herum lokalisiert ist. Nun wollen wir diesen Zustand nach $\mathbf{x}' + d\mathbf{x}'$ infinitesimal verschieben, ohne sonstige Eigenschaften des Zustands zu ändern. Wir führen dazu einen Translationsoperator $T(d\mathbf{x}')$ ein mit der Eigenschaft

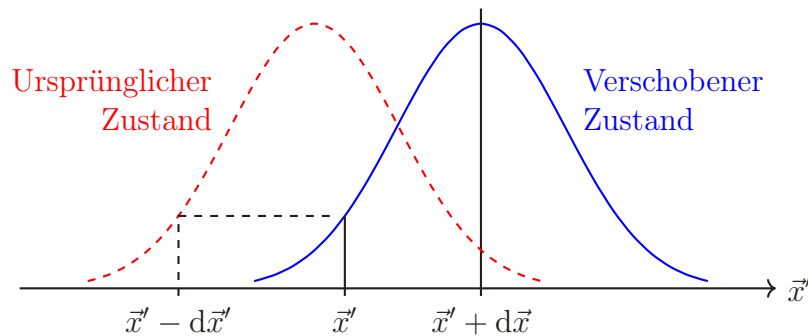
$$T(d\mathbf{x}')|\mathbf{x}'\rangle = |\mathbf{x}' + d\mathbf{x}'\rangle. \quad (2.73)$$

Eine mögliche zugelassene relative Phase wählen wir zu 1. Der Translationsoperator $T(d\mathbf{x}')$ führt also einen Ortseigenket wieder in einen Ortseigenket – allerdings mit verschobenem Eigenwert $\mathbf{x}' + d\mathbf{x}'$ – über. Offensichtlich ist $|\mathbf{x}'\rangle$ kein Eigenket von T .

Auf einen beliebigen Zustand $|\psi\rangle$ wirkt die Translation wie folgt:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle \rightarrow T(d\mathbf{x}')|\psi\rangle &= T(d\mathbf{x}') \int d^3x' |\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}' | \psi \rangle = \int d^3x' |\mathbf{x}' + d\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}' | \psi \rangle \\ &= \int d^3x' |\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}' - d\mathbf{x}' | \psi \rangle, \end{aligned} \quad (2.74)$$

wobei wir im letzten Schritt eine Variablensubstitution im Integral durchgeführt haben. Wir erhalten also den verschobenen Zustand, indem wir die Wellenfunktion bei $\mathbf{x}' - d\mathbf{x}'$ auswerten:



Wichtig ist festzuhalten, dass unsere Translation aktiv den physikalischen Zustand verschiebt. (Alternativ wird in der Literatur auch die passive Verschiebung verwendet, bei der der physikalische Zustand gleich bleibt, aber das Koordinatensystem um $-d\mathbf{x}'$ verschoben wird.)

Vom Translationsoperator fordern wir folgende wichtige Eigenschaften. Wegen Wahrscheinlichkeitserhaltung muss T unitär sein. Ist z.B. $|\psi\rangle$ auf 1 normiert, soll dies auch für den verschobenen Zustand gelten:

$$\langle\psi|\psi\rangle = \langle\psi|T^\dagger(d\mathbf{x}')T(d\mathbf{x}')|\psi\rangle. \quad (2.75)$$

Da $|\psi\rangle$ beliebig, folgt die Identität

$$T^\dagger(d\mathbf{x}')T(d\mathbf{x}') = \mathbb{1}. \quad (2.76)$$

Wenn wir einen Zustand zweimal verschieben, z.B. um $d\mathbf{x}'$ und dann um $d\mathbf{x}''$, so soll das gesamte Resultat durch eine Verschiebung beschreibbar sein:

$$T(d\mathbf{x}'')T(d\mathbf{x}') = T(d\mathbf{x}'' + d\mathbf{x}'). \quad (2.77)$$

Eine Verschiebung um $d\mathbf{x}'$ und dann um $-d\mathbf{x}'$ soll die Identität sein, d.h.

$$T(-d\mathbf{x}')T(d\mathbf{x}') = \mathbb{1}, \quad \text{bzw. } T^{-1}(d\mathbf{x}') = T(-d\mathbf{x}'). \quad (2.78)$$

Und im Limes $d\mathbf{x}' \rightarrow 0$ soll die Verschiebung ebenfalls die Identität sein:

$$\lim_{d\mathbf{x}' \rightarrow 0} T(d\mathbf{x}') = \mathbb{1}. \quad (2.79)$$

Wir wählen folgenden Ansatz für die infinitesimale Translation:

$$T(d\mathbf{x}') = \mathbb{1} - i\mathbf{K} \cdot d\mathbf{x}', \quad (2.80)$$

mit $\mathbf{K} = \begin{pmatrix} K_1 \\ K_2 \\ K_3 \end{pmatrix}$ einem Vektor von selbstadjungierten Operatoren $\mathbf{K}_i^\dagger = \mathbf{K}$. Mit diesem Ansatz lassen sich die genannten Eigenschaften prüfen.

$$\begin{aligned} \text{Gl. (2.76): } T^\dagger(d\mathbf{x}')T(d\mathbf{x}') &= (\mathbb{1} + i\mathbf{K}^\dagger \cdot d\mathbf{x}')(\mathbb{1} - i\mathbf{K} \cdot d\mathbf{x}') \\ &= \mathbb{1} + i \left(\underbrace{\mathbf{K}^\dagger - \mathbf{K}}_{=0} \right) \cdot d\mathbf{x}' + O(d\mathbf{x}'^2) \\ &\simeq \mathbb{1}. \end{aligned} \quad (2.81)$$

Hierbei arbeiten wir zur Ordnung $d\mathbf{x}'$, da wir von der Darstellung (2.80) auch nur erwarten, dass sie zur ersten Ordnung richtig ist.

$$\begin{aligned} \text{Gl. (2.77): } T(d\mathbf{x}'')T(d\mathbf{x}') &= (\mathbb{1} - i\mathbf{K} \cdot d\mathbf{x}'')(\mathbb{1} - i\mathbf{K} \cdot d\mathbf{x}') \\ &= \mathbb{1} - i\mathbf{K} \cdot (d\mathbf{x}'' + d\mathbf{x}') + O(d\mathbf{x}'^2) \\ &\simeq T(d\mathbf{x}'' + d\mathbf{x}'). \end{aligned} \quad (2.82)$$

Da $T(-d\mathbf{x}') = T^\dagger(d\mathbf{x}')$ und T^\dagger unitär ist, folgt Gl. (2.78) automatisch ebenso wie Gl. (2.79). Dies bestätigt den Ansatz (2.80) für den Translationsoperator. Damit können wir eine äußerst wichtige Identität ableiten. Wir betrachten

$$\mathbf{x}T(d\mathbf{x}')|\mathbf{x}'\rangle = \mathbf{x}|\mathbf{x}' + d\mathbf{x}'\rangle = (\mathbf{x}' + d\mathbf{x}')|\mathbf{x}' + d\mathbf{x}'\rangle \quad (2.83)$$

und

$$T(d\mathbf{x}')\mathbf{x}|\mathbf{x}'\rangle = \mathbf{x}'T(d\mathbf{x}')|\mathbf{x}'\rangle = \mathbf{x}'|\mathbf{x}' + d\mathbf{x}'\rangle. \quad (2.84)$$

Also folgt

$$[\mathbf{x}, T(d\mathbf{x}')]| \mathbf{x}' \rangle = d\mathbf{x}'|\mathbf{x}' + d\mathbf{x}'\rangle \simeq d\mathbf{x}'|\mathbf{x}'\rangle, \quad (2.85)$$

wobei wir wieder höhere Ordnungen in $d\mathbf{x}'$ vernachlässigt haben. Da $|\mathbf{x}'\rangle$ beliebig ist, gilt Gl. (2.85) auch als Operatoridentität: $[\mathbf{x}, T(d\mathbf{x}')] = d\mathbf{x}'\mathbb{1}$, bzw.

$$\begin{aligned} d\mathbf{x}'\mathbb{1} &= \mathbf{x}T(d\mathbf{x}') - T(d\mathbf{x}')\mathbf{x} = \mathbf{x} - i\mathbf{K} \cdot d\mathbf{x}' - \mathbf{x} + i\mathbf{K} \cdot d\mathbf{x}' \\ &= -i\mathbf{x} \mathbf{K} \cdot d\mathbf{x}' + i\mathbf{K} \cdot d\mathbf{x}' \mathbf{x}. \end{aligned} \quad (2.86)$$

Wählen wir $d\mathbf{x}' = dx'\hat{\mathbf{e}}_j$ mit Einheitsvektor $\hat{\mathbf{e}}_j$ in j -Richtung im Raum, und multiplizieren wir mit $\hat{\mathbf{e}}_i$ von links, so folgt

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{e}}_i \cdot d\mathbf{x}' \mathbb{1} &= dx'\mathbb{1} \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j = dx'\mathbb{1} \delta_{ij} \\ &= -i\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \mathbf{x} \mathbf{K} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j dx' + i\mathbf{K} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j dx' \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \mathbf{x} \\ &= -ix_i K_j dx' + iK_j x_i dx', \end{aligned} \quad (2.87)$$

bzw.

$$[x_i, K_j] = i\delta_{ij} \mathbb{1}, \quad (2.88)$$

(oder in Kurzform: $[x_i, K_j] = i\delta_{ij}$).

Die Größe \mathbf{K} wird *Erzeugende* der Translationen genannt. Welche physikalische Bedeutung können wir \mathbf{K} zuordnen?

Das Konzept der Erzeugenden von Translationen (im Speziellen bzw. Transformationen im Allgemeinen) ist bereits aus der klassischen Mechanik bekannt. Phasenraumfunktionen können mit Hilfe von kanonischen Transformationen transformiert werden. Die der Translation zugehörige Erzeugende ist der kanonische Impuls \mathbf{p} . Dies wird z.B. bei der Verschiebung einer Funktion $f(x)$ deutlich:

$$\begin{aligned} f(x) \rightarrow f(x + dx) &= f(x) + dx \frac{df}{dx} + O(dx^2) \\ &= f(x) + \{p, f(x)\}dx + \dots \\ &= (1 + \{p, \cdot\}dx) f(x) \dots \end{aligned} \quad (2.89)$$

Hierbei haben wir die Poisson-Klammer

$$\{A, B\} = \frac{\partial A}{\partial x} \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial x} \quad (2.90)$$

verwendet, mit deren Hilfe die Erzeugenden-Struktur der kanonischen Transformation sichtbar wird. In Analogie zur klassischen Mechanik können wir also \mathbf{K} mit dem Impuls \mathbf{p} in Verbindung bringen. Aus Dimensionsgründen benötigt dieser Zusammenhang jedoch noch einen Faktor der Dimension $1/\text{Wirkung}$. Wir wählen daher

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}. \quad (2.91)$$

Ob dies sinnvoll ist, ist letztendlich eine experimentelle Frage. In der Tat ist Gl. (2.91) der von De Broglie gefundenen (experimentell bestätigten) Welleneigenschaft von Materieteilchen (z.B. Elektronen) äquivalent, bei der die De Broglie-Wellenlänge λ mit dem Impuls zusammenhängt:

$$\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{p}{\hbar} \quad (2.92)$$

Wir können also \mathbf{K} mit dem Operator identifizieren, der der Wellenzahl $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ entspricht. Der Translationsoperator wird damit

$$T(d\mathbf{x}') = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot d\mathbf{x}', \quad (2.93)$$

und wir erhalten aus Gl. (2.88) die Vertauschungsrelation

$$[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}. \quad (2.94)$$

Ort und Impuls eines quantenmechanischen Teilchens sind damit inkompatible Observable, können also nicht gleichzeitig scharf bestimmt werden. Ihre Varianzen gehorchen der *Heisenbergschen Unschärferelation*, die wir aus Gl. (2.31) z.B. für x und p_x folgern:

$$\langle(\Delta x)^2\rangle\langle(\Delta p_x)^2\rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (2.95)$$

Eine weitere wichtige Vertauschungsrelation lässt sich aus den Translationen folgern: betrachten wir zwei Translationen in unterschiedlichen Richtungen, z.B. in i und j -Richtung. Die Reihenfolge der Verschiebungen spielt wegen Gl. (2.82) keine Rolle:

$$T(d\mathbf{x}'')T(d\mathbf{x}') = T(d\mathbf{x}'' + d\mathbf{x}') = T(d\mathbf{x}')T(d\mathbf{x}''). \quad (2.96)$$

Damit folgt:

$$0 = [T(d\mathbf{x}''), T(d\mathbf{x}')] = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 [\mathbf{p} \cdot d\mathbf{x}'', \mathbf{p} \cdot d\mathbf{x}'] = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 [p_j, p_i] dx'' dx',$$

$$\begin{array}{ccc}
\bullet & \xrightarrow{d\vec{x}''} & \bullet \\
\uparrow d\vec{x}'' = dx'' \hat{e}_j & & \uparrow d\vec{x}'' = dx'' \hat{e}_j \\
\bullet & \xrightarrow{d\vec{x}' = dx' \hat{e}_i} & \bullet
\end{array}$$

wobei wir $d\mathbf{x}'' = dx'' \hat{e}_j$ und $d\mathbf{x}' = dx' \hat{e}_i$ gewählt haben. Wegen Beliebigkeit von $d\mathbf{x}''$ und $d\mathbf{x}'$ folgt

$$[p_j, p_i] = 0. \quad (2.97)$$

NB: Die oben genannten Eigenschaften der Translationen definieren eine Gruppenstruktur: die Gruppe der Translationen. Wenn die Erzeugenden einer Gruppe kommutieren, so wie in Gl. (2.97), so heißt die Gruppe “abelsch”.

Die Impulsoperatoren sind also jeweils kompatible Observable, d.h. es gibt eine simultane Eigenbasis $|\mathbf{p}'\rangle$, so dass

$$\mathbf{p}|\mathbf{p}'\rangle = \mathbf{p}'|\mathbf{p}'\rangle, \quad \mathbf{p}' \in \mathbb{R}^3. \quad (2.98)$$

Diese Basis diagonalisiert den Translationsoperator:

$$T(d\mathbf{x}')|\mathbf{p}'\rangle = \left(1 - \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot d\mathbf{x}'\right) |\mathbf{p}'\rangle = \left(1 - \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}' \cdot d\mathbf{x}'\right) |\mathbf{p}'\rangle. \quad (2.99)$$

Der Eigenwert ist komplex, was zu erwarten war, da $T(d\mathbf{x}')$ nicht selbstadjungiert sondern unitär ist.

Bislang haben wir nur infinitesimale Translationen betrachtet. Eine endliche Transformation z.B. von \mathbf{x}' nach \mathbf{x}'' können wir aber aus infinitesimalen Transformationen zusammensetzen. Sei

$$\mathbf{x}'' - \mathbf{x}' = N d\mathbf{x}', \quad (2.100)$$

im Limes $d\mathbf{x}' \rightarrow 0$, $N \rightarrow \infty$, aber $|\mathbf{x}'' - \mathbf{x}'| = \text{const.}$ Dann ist

$$\begin{aligned}
T(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}') &= \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{i=1}^N T(d\mathbf{x}') = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot d\mathbf{x}'\right)^N \\
&= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{i}{\hbar N} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{x}'' - \mathbf{x}')\right)^N \\
&= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{x}'' - \mathbf{x}')\right), \quad (2.101)
\end{aligned}$$

wobei wir die Limes-Darstellung der Exponentialfunktion verwendet haben.

Zusammenfassend halten wir fest, dass wir aus den Eigenschaften der Translationen folgende *fundamentale* Vertauschungsrelationen gefunden haben:

$$[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad [p_i, p_j] = 0, \quad [x_i, x_j] = 0. \quad (2.102)$$

Diese Struktur ist den klassischen Poisson-Klammern sehr ähnlich. In der Tat beobachtete P.A.M. Dirac 1925, dass viele quantenmechanische Eigenschaften eines Systems folgen, wenn man das analoge klassische System kanonisch beschreibt und dann die Poisson-Klammern durch Kommutatoren (und x und p Koordinaten durch Operatoren) ersetzt:

$$\{ \quad, \quad \} \rightarrow \frac{1}{i\hbar} [\quad, \quad]. \quad (2.103)$$

Diese Ersetzung wird oft als Quantisierung eines klassischen Systems bezeichnet. In der Tat kann man die Quantenmechanik axiomatisch auf diesen Ersetzungsregeln aufbauen. Es stößt allerdings auf seine Grenzen, wenn man Systeme beschreiben will, die kein klassisches Analogon haben wie z.B. Spin- $\frac{1}{2}$ Systeme.

2.8 Wellenfunktionen in Orts- und Impulsraum

Bezüglich einer orthonormalen Ortsraumbasis lassen sich allgemeine Zustände $|\psi\rangle$ aufspannen

$$|\psi\rangle = \int dx' |x'\rangle \langle x'|\psi\rangle = \int dx' |x'\rangle \psi(x'), \quad (2.104)$$

wobei wir die Wellenfunktion als

$$\psi(x') = \langle x'|\psi\rangle \quad (2.105)$$

im (hier wieder der Einfachheit halber 1-dimensionalen) Ortsraum eingeführt haben. In der Tat lassen sich allgemein Übergangsamplituden in Ortsraumbasis schreiben; z.B.

$$\langle \psi_1|\psi_2\rangle = \int dx' \langle \psi_1|x'\rangle \langle x'|\psi_2\rangle = \int dx' \psi_1^*(x') \psi_2(x'). \quad (2.106)$$

beschreibt die Übergangsamplitude zwischen zwei Zuständen $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$ mit Hilfe der Wellenfunktionen im Ortsraum. Speziell die Normierung eines Zustands lautet dann

$$1 = \langle \psi|\psi\rangle = \int dx' |\psi(x')|^2. \quad (2.107)$$

In gleicher Weise ergibt sich z.B. für einen Operator A

$$\langle \psi_1 | A | \psi_2 \rangle = \int dx' \int dx'' \psi_1^*(x') \langle x' | A | x'' \rangle \psi_2(x''), \quad (2.108)$$

d.h. solche inneren Produkte können bei Kenntnis der Wellenfunktion und der Matrixelemente $\langle x' | A | x'' \rangle$ im Ortsraum ausgewertet werden. Eine wichtige Vereinfachung ergibt sich, falls $A = f(x)$ eine reine Funktion vom Ortsoperator x ist:

$$\begin{aligned} \langle x' | f(x) | x'' \rangle &= f(x') \langle x' | x'' \rangle = f(x') \delta(x' - x''). \\ \Rightarrow \langle \psi_1 | A | \psi_2 \rangle &= \int dx' f(x') \psi_1^*(x') \psi_2(x'). \end{aligned} \quad (2.109)$$

Es ergibt sich ein einfaches Integral. Verallgemeinerungen auf den 3-dimensionalen Raum sind trivial.

Nun studieren wir, wie der Impulsoperator in der Ortsraumbasis aussieht; da Ort und Impuls inkompatible Observablen sind, kann p keine Diagonalgestalt bezüglich der Ortsraumbasis haben. Wir betrachten erneut infinitesimale Translationen (in einer Dimension):

$$\begin{aligned} T(dx') |\psi\rangle &= \left(1 - \frac{i}{\hbar} p dx'\right) |\psi\rangle = \int dx' T(dx') |x'\rangle \langle x' | \psi \rangle = \int dx' |x' + dx'\rangle \langle x' | \psi \rangle \\ &= \int dx' |x'\rangle \langle x' - dx' | \psi \rangle = \int dx' |x'\rangle \psi(x' - dx') \\ &\simeq \int dx' |x'\rangle \left(\psi(x') - dx' \frac{\partial}{\partial x'} \psi(x') \right), \end{aligned} \quad (2.110)$$

wobei Terme der Ordnung dx'^2 wieder vernachlässigt werden. Koeffizientenvergleich zur Ordnung dx' liefert

$$p |\psi\rangle = \int dx' |x'\rangle \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \psi(x') \right),$$

bzw.

$$\langle x' | p | \psi \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \langle x' | \psi \rangle \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \psi(x'). \quad (2.111)$$

Bezüglich der Ortsbasis kann der Impulsoperator also als ein Ableitungsoperator dargestellt werden. Ähnlich folgt:

$$\langle \psi_1 | p | \psi_2 \rangle = \int dx' \psi_1^*(x') \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \right) \psi_2(x'), \quad \langle x' | p^n | \psi \rangle = (-i\hbar)^n \frac{\partial^n}{\partial x'^n} \psi(x'). \quad (2.112)$$

Bislang haben wir rein in der Ortsbasis gearbeitet. Es besteht aber zwischen Orts- und Impulsbasis eine vollständige Analogie. D.h. bezüglich der Impulsbasis $\{|p'\rangle\}$ mit

$$p|p'\rangle = p'|p'\rangle, \quad (2.113)$$

lautet die Darstellung eines Zustands

$$|\psi\rangle = \int dp' |p'\rangle \langle p'|\psi\rangle \equiv \int dp' |p'\rangle \psi(p'), \quad (2.114)$$

mit der Impulsraumwellenfunktion $\psi(p') = \langle p'|\psi\rangle$. NB: Wir verzichten darauf ein neues Symbol wie z.B. $\tilde{\psi}(p')$ einzuführen. Es sollte klar sein, dass $\psi(x') = \langle x'|\psi\rangle$ und $\psi(p') = \langle p'|\psi\rangle$ zwei völlig verschiedene Funktionen sein können.

Der Zusammenhang zwischen Orts- und Impulsbasis ist in der Übergangsamplitude $\langle x'|p'\rangle$ codiert. Für diese Amplitude lässt sich eine Differenzialgleichung ableiten:

$$\begin{aligned} \langle x'|p|p'\rangle &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \langle x'|p'\rangle \\ &= p' \langle x'|p'\rangle, \end{aligned} \quad (2.115)$$

d.h.

$$\langle x'|p'\rangle = N e^{\frac{i}{\hbar} p' x'}, \quad (2.116)$$

mit einer noch zu bestimmenden Normierung N . Diese ergibt sich aus

$$\begin{aligned} \delta(x' - x'') &= \langle x'|x''\rangle = \int dp' \langle x'|p'\rangle \langle p'|x''\rangle = |N|^2 \int dp' e^{\frac{i}{\hbar} p' (x' - x'')} \\ &= |N|^2 2\pi\hbar \delta(x' - x''), \end{aligned} \quad (2.117)$$

wobei wir die Fourierdarstellung der δ -Distribution verwendet haben,

$$\delta(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ikx}. \quad (2.118)$$

Wählen wir N positiv und reell, so folgt

$$N = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}, \quad \Rightarrow \langle x'|p'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} p' x'}. \quad (2.119)$$

Damit lässt sich der Zusammenhang zwischen Wellenfunktionen in Orts- und Impulsraum formulieren:

$$\psi(x') = \langle x'|\psi\rangle = \int dp' \langle x'|p'\rangle \langle p'|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp' e^{\frac{i}{\hbar} p' x'} \psi(p'), \quad (2.120)$$

und ähnlich

$$\psi(p') = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx' e^{-\frac{i}{\hbar} p' x'} \psi(x'). \quad (2.121)$$

Der Basiswechsel ist also eine Fourier-Transformation. Die Verallgemeinerung auf den 3-dimensionalen Raum ist wieder trivial. Die zugehörigen Bra- und Ketvektorräume faktorisieren und es folgt z.B.

$$\langle \mathbf{x}' | \mathbf{p}' \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}' \cdot \mathbf{x}'}, \quad (2.122)$$

etc.

3 Zeitentwicklung

Die Quantenmechanik ist eine nicht-relativistische Theorie, in der Zeit und Raum unterschiedlich voneinander behandelt werden. Insbesondere bleibt Zeit ähnlich wie in der klassischen Mechanik ein reiner Parameter. Zeit wird nicht zu einem Operator erhoben.

Damit stößt die Quantenmechanik an ihre Grenzen, sobald Propagationen oder Teilchentrajektorien etc. relativistisch werden. Die Vereinigung von Quantenmechanik und spezieller Relativitätstheorie in einer “relativistischen Quantenmechanik” führt in der Tat zu keiner wirklich konsistenten Theorie. Diese Vereinigung gelingt erst, wenn man die Freiheitsgrade eines quantenmechanischen Punktteilchens aufgibt und zu Feldfreiheitsgraden übergeht. Dies führt dann zu relativistischen Quantenfeldtheorien, in denen Orte wieder zu reinen Parametern werden.

Im folgenden beschränken wir uns auf die nicht-relativistische Quantenmechanik und wollen die Zeitentwicklung von Zuständen verstehen, sind also auf der Suche nach dem quantenmechanischen Analogon zum 2. Newtonschen Gesetz.

3.1 Zeitentwicklungsoperator

Sei ein physikalisches System zum Zeitpunkt t_0 in einem Zustand $|\psi\rangle$. Im Allgemeinen erwarten wir, dass es zu einem späteren Zeitpunkt nicht mehr im gleichen Zustand ist, sondern in einem neuen Zustand

$$|\psi, t\rangle \quad \text{mit} \quad |\psi, t = t_0\rangle = |\psi\rangle. \quad (3.1)$$

Für die Zeitentwicklung von t_0 nach t führen wir einen Operator $U(t, t_0)$ ein:

$$|\psi, t\rangle = U(t, t_0)|\psi, t_0\rangle. \quad (3.2)$$

Die Wahrscheinlichkeitserhaltung der Zeitentwicklung verlangt, dass ein normierter Zustand normiert bleibt:

$$1 = \langle\psi, t_0|\psi, t_0\rangle \quad \Rightarrow \quad 1 = \langle\psi, t|\psi, t\rangle = \langle\psi, t_0|U^\dagger(t, t_0)U(t, t_0)|\psi, t_0\rangle. \quad (3.3)$$

Da $|\psi, t_0\rangle$ beliebig ist, folgt, dass U unitär sein muss:

$$U^\dagger(t, t_0)U(t, t_0) = \mathbb{1}. \quad (3.4)$$

Da eine Zeitentwicklung von t_0 nach t_1 und dann von t_1 nach t_2 einer Zeitentwicklung von t_0 nach t_2 entsprechen soll, gilt

$$U(t_2, t_0) = U(t_2, t_1)U(t_1, t_0), \quad (t_2 > t_1 > t_0). \quad (3.5)$$

Betrachten wir infinitesimale Zeitentwicklungen,

$$|\psi, t_0 + dt\rangle = U(t_0 + dt, t_0)|\psi, t_0\rangle, \quad (3.6)$$

dann soll U nur infinitesimal von der Identität verschieden sein, und im Limes in diese übergehen:

$$\lim_{dt \rightarrow 0} U(t_0 + dt, t_0) = \mathbb{1}. \quad (3.7)$$

Analog zu den räumlichen Translationen erfüllt folgende Parametrisierung diese Eigenschaften:

$$U(t_0 + dt, t_0) = \mathbb{1} - i\Omega dt \quad (3.8)$$

mit $\Omega = \Omega^\dagger$ selbstadjungiert (wegen Unitarität von U).

Die physikalische Bedeutung von Ω entnehmen wir wieder aus der Analogie zur klassischen Mechanik: Hier ist die Hamilton-Funktion die Erzeugende der Zeitentwicklung, wie man im Vergleich mit den kanonischen Bewegungsgleichungen sieht:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \frac{\partial H}{\partial p} = \{x, H\} \quad (\text{klassisch}), \\ \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial x} = \{p, H\} \quad (\text{klassisch}). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Da der Operator Ω in Gl. (3.8) aber die Dimension einer Frequenz trägt, benötigen wir einen Vorfaktor der Dimension "Wirkung". Wir wählen

$$\Omega = \frac{H}{\hbar}, \quad (3.10)$$

was sich nur experimentell verifizieren lässt. In der Tat ist dieser Zusammenhang vertraut vom Photoeffekt, bei der die Energie-Frequenz-Relation $E = \hbar\omega$ nachgewiesen wird. Damit wird der infinitesimale Zeitentwicklungsoperator zu

$$U(t_0 + dt, t_0) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} H dt. \quad (3.11)$$

Die klassische Hamilton-Funktion ist somit zum selbstadjungierten Operator erhoben worden, $H = H^\dagger$, welcher die Zeitentwicklung eines Systems erzeugt. Damit lässt sich die wichtige Gleichung der Quantenmechanik ableiten, welche die Zeitentwicklung von Zuständen beschreibt.

3.2 Die Schrödinger-Gleichung

Wir betrachten die Zeitentwicklung eines Systems von t_0 nach t und dann nach $t + dt$. Aus Gl. (3.5) folgt infinitesimal

$$\begin{aligned} U(t + dt, t_0) &= U(t + dt, t)U(t, t_0) = \left(1 - \frac{i}{\hbar}Hdt\right)U(t, t_0). \\ \Rightarrow U(t + dt, t_0) - U(t, t_0) &= -\frac{i}{\hbar}HdtU(t, t_0). \end{aligned} \quad (3.12)$$

Im Limes $dt \rightarrow 0$ geht die linke Seite (geteilt durch dt) in eine Ableitung über:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}U(t, t_0) = HU(t, t_0). \quad (3.13)$$

Dies ist die *Schrödinger-Gleichung* für den Zeitentwicklungsoperator. Sie liegt aller Zeitentwicklung in der Quantenmechanik zugrunde. Wenden wir Gl. (3.13) auf einen Zustand zum Zeitpunkt t_0 an, so folgt:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t}U(t, t_0)|\psi, t_0\rangle &= HU(t, t_0)|\psi, t_0\rangle \\ \Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\psi, t\rangle &= H|\psi, t\rangle, \end{aligned} \quad (3.14)$$

die Schrödinger-Gleichung für Zustände. Allerdings genügt die Kenntnis der Zeitentwicklung für den Zeitentwicklungsoperator, d.h. die Lösung von Gl. (3.13), um die gesamte Zeitentwicklung eines Systems abzuleiten. Wir benötigen daher formale Lösungen der Schrödinger-Gleichung Gl. (3.13). Hierzu betrachten wir drei Fälle:

Fall 1: Der Hamilton-Operator ist zeitunabhängig, $H = \text{const.}$ In diesem Fall können wir $U(t, t_0)$ analog zu den endlichen Translationen in Gl. (2.101) konstruieren: sei $t - t_0 = Ndt$ im Limes $N \rightarrow \infty$, $dt \rightarrow 0$, mit $t - t_0 = \text{const.}$, so folgt:

$$U(t, t_0) = \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{i=1}^N U(t_i + dt, t_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{i}{\hbar}Hdt\right)^N = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)}. \quad (3.15)$$

Dies lässt sich auch direkt anhand der Taylor-Entwicklung der e -Funktion verifizieren.

Fall 2: Der Hamilton-Operator ist zeitabhängig, aber H 's zu verschiedenen Zeiten sind kompatibel,

$$[H(t), H(t')] = 0 \quad \text{für alle } t, t'. \quad (3.16)$$

Die formale Lösung ist dann

$$U(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(t')dt'\right), \quad (3.17)$$

was sich wieder durch Anwendung der Ableitung auf die Taylor-Entwicklung Ordnung für Ordnung zeigen lässt.

Fall 3: Der Hamilton-Operator zu verschiedenen Zeiten kommutiert nicht, $[H(t), H(t')] \neq 0$ i.A. für $t \neq t'$. (Z.B. der Hamilton-Operator eines Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchens im Magnetfeld hat einen Anteil $H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\frac{e}{mc} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$ mit $\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}$. Falls $\mathbf{B} = \mathbf{B}(t)$ zeitabhängig die Richtung ändert, z.B. $\mathbf{B}(t_0) = B\hat{\mathbf{e}}_x$ und $\mathbf{B}(t') = B\hat{\mathbf{e}}_y$, dann kommutieren die jeweiligen Hamilton-Operatoren nicht, weil $[S_x, S_y] \neq 0$.)

Eine formale Integration von Gl. (3.13) liefert

$$U(t, t_0) - \underbrace{U(t_0, t_0)}_{=1} = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') U(t', t_0). \quad (3.18)$$

Es folgt

$$U(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') U(t', t_0). \quad (3.19)$$

Diese Gleichung lässt sich iterieren:

$$\begin{aligned} U(t, t_0) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') \left(1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t'} dt'' H(t'') U(t'', t_0) \right) \\ &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \cdots \int_{t_0}^{t^{(n-1)}} dt^{(n)} H(t') H(t'') \cdots H(t^{(n)}). \end{aligned} \quad (3.20)$$

Diese Darstellung wird auch Dyson-Reihe genannt. Sie bildet die Grundlage für zeitabhängige Störungstheorie und Streutheorie. In den elementaren Beispielen dieser Vorlesung beschäftigen wir uns weitestgehend mit Fall 1: zeitunabhängigen Hamilton-Operatoren.

3.3 Energieeigenzustände

Zum Studium der Zeitabhängigkeit und Zeitentwicklung eines Zustands $|\psi, t\rangle$ betrachten wir eine Basis $\{|a'\rangle\}$ von Eigenkets eines Operators A , der mit dem Hamilton-Operator H kompatibel sein soll:

$$[H, A] = 0. \quad (3.21)$$

Dann sind die Eigenkets $|a'\rangle$ mit

$$A|a'\rangle = a'|a'\rangle \quad (3.22)$$

simultane Eigenkets von H , also Energieeigenzustände,

$$H|a'\rangle = E_{a'}|a'\rangle, \quad (3.23)$$

mit Energieeigenwert $E_{a'}$. Hier und im Folgenden seien stets zeitunabhängige Hamilton-Operatoren betrachtet. In der Basis $\{|a'\rangle\}$ lässt sich der Zeitentwicklungsoperator dann wie folgt darstellen:

$$U(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)} = \sum_{a', a''} |a''\rangle \langle a''| e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)} |a'\rangle \langle a'| = \sum_{a'} |a'\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_{a'}(t-t_0)} \langle a'|. \quad (3.24)$$

Sei $|\psi, t_0\rangle$ ein Zustand zum Zeitpunkt t_0 mit

$$|\psi, t_0\rangle = \sum_{a'} |a'\rangle \underbrace{\langle a'|\psi, t_0\rangle}_{c_{a'}(t_0)} = \sum_{a'} c_{a'}(t_0) |a'\rangle \quad (3.25)$$

mit Entwicklungskoeffizienten $c_{a'}$. Die Zeitentwicklung liefert zum Zeitpunkt t den Zustand

$$|\psi, t\rangle = U(t, t_0)|\psi, t_0\rangle = \sum_{a'} c_{a'}(t_0) e^{-\frac{i}{\hbar}E_{a'}(t-t_0)} |a'\rangle \equiv \sum_{a'} c_{a'}(t) |a'\rangle. \quad (3.26)$$

D.h. die Entwicklungskoeffizienten evolvieren in der Zeit gemäß

$$c_{a'}(t) = c_{a'}(t_0) e^{-\frac{i}{\hbar}E_{a'}(t-t_0)}. \quad (3.27)$$

Das heißt, die Zeitevolution der Koeffizienten besteht nur aus einer Phasenänderung, während die Beträge gleich bleiben. Ein spezieller Fall ergibt sich, wenn der Anfangszustand ein Energieeigenzustand ist, z.B.

$$|\psi, t_0\rangle = |a'\rangle \quad \Rightarrow \quad |\psi, t\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_{a'}(t-t_0)} |a'\rangle. \quad (3.28)$$

Falls also das System in einem Energieeigenzustand zum Zeitpunkt t_0 ist, bleibt es für alle Zeiten in diesem Zustand. Man spricht daher auch von *stationären Zuständen*.

Die zugehörige kompatible Observable A liefert bei Messung zu allen Zeitpunkten den Messwert a' . Eine mit H kompatible Observable kann daher als “Konstante der Bewegung” betrachtet werden, bzw. als Erhaltungsgröße.

Daraus ergibt sich folgendes Rezept zur Lösung von Zeitentwicklungsproblemen: finde alle, d.h. einen vollständigen Satz, von zueinander kompatiblen Observablen

A, B, C, \dots mit $[A, B] = [B, C] = [A, C] = \dots = 0$ und $[H, A] = [H, B] = [H, C] = \dots = 0$. In der zugehörigen simultanen Eigenketbasis $\{|K'\rangle\} = \{|a', b', c', \dots\rangle\}$ lautet dann die Zeitentwicklung

$$e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)} = \sum_{K'} |K'\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_{K'}(t-t_0)} \langle K'|. \quad (3.29)$$

Damit lassen sich alle Zustände zu allen Zeiten bestimmen.

3.4 Beispiel: Spin-Präzession

Als einfaches Beispiel diskutieren wir die Präzession eines Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchens in einem konstanten Magnetfeld. Das Teilchen habe ein magnetisches Moment der Form

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{e}{mc} \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} = \frac{e}{mc} \mathbf{S}. \quad (3.30)$$

Der Hamilton-Operator lautet

$$H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\frac{e}{mc} \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}. \quad (3.31)$$

Sei $\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{e}}_z$ konstant und homogen:

$$H = -\frac{e}{mc} \frac{\hbar}{2} \sigma_3 B = -\frac{eB}{mc} S_z, \quad (3.32)$$

d.h. H und S_z sind bis auf einen konstanten Faktor identisch

$$\Rightarrow [H, S_z] = 0. \quad (3.33)$$

Es gibt eine simultane Eigenbasis, nämlich die $|\pm\rangle \equiv |S_z = \pm\rangle$ Basis. Die entsprechenden Energieeigenwerte lauten dann

$$E_{\pm} = \mp \frac{e\hbar B}{2mc} \quad \text{für } |\pm\rangle. \quad (3.34)$$

Wir definieren die Frequenz

$$\omega = \frac{|e|\hbar B}{2mc}, \quad \text{mit } e < 0 \text{ für ein Elektron,} \quad (3.35)$$

so dass

$$H = \omega S_z. \quad (3.36)$$

Der Zeitentwicklungsoperator lautet entsprechend

$$U(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} S_z \omega (t-t_0)}. \quad (3.37)$$

Ein beliebiger Zustand $|\gamma\rangle$ lautet in der S_z -Basis

$$|\gamma\rangle = c_+|+\rangle + c_-|-\rangle. \quad (3.38)$$

Sei $|\gamma, t_0 = 0\rangle \equiv |\gamma\rangle$. So ist das System zum Zeitpunkt t im Zustand

$$|\gamma, t\rangle = U(t, 0)|\gamma\rangle = \underbrace{c_+ e^{-\frac{i}{2}\omega t}}_{c_+(t)}|+\rangle + \underbrace{c_- e^{\frac{i}{2}\omega t}}_{c_-(t)}|-\rangle, \quad (3.39)$$

weil

$$H|\pm\rangle = \pm \frac{\hbar\omega}{2}|\pm\rangle. \quad (3.40)$$

Sei z.B. $|\gamma\rangle = |+\rangle$, d.h. $c_+ = 1$, $c_- = 0$ in einem spin-up Zustand. Dann bleibt das System zu allen Zeiten in einem spin-up Zustand, da $c_+(t) = e^{-\frac{i}{2}\omega t} \Rightarrow |c_+(t)|^2 = 1$ und $c_-(t) = 0$.

Falls aber z.B.

$$|\gamma\rangle = |S_x; +\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|-\rangle, \quad (3.41)$$

verharrt der Zustand nicht stationär im $|S_x; +\rangle$ Zustand. Dies lässt sich ablesen an der Wahrscheinlichkeit, zum Zeitpunkt t mit einem SG x -Apparat den Zustand $|S_x; \pm\rangle$ zu messen:

$$\begin{aligned} |\langle S_x; \pm | \gamma, t \rangle|^2 &= \left| \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \langle + | \pm \right] \left[\frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i}{2}\omega t} |+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{+\frac{i}{2}\omega t} |-\rangle \right] \right|^2 \\ &= \left| \frac{1}{2} \left(e^{-\frac{i}{2}\omega t} \pm e^{+\frac{i}{2}\omega t} \right) \right|^2 \\ &= \begin{cases} \cos^2 \frac{\omega t}{2} & \text{für } S'_x = +\frac{\hbar}{2} \\ \sin^2 \frac{\omega t}{2} & \text{für } S'_x = -\frac{\hbar}{2} \end{cases} \end{aligned} \quad (3.42)$$

Wie erwartet ist die Wahrscheinlichkeit $S'_x = +\frac{\hbar}{2}$ zu messen = 1 zum Zeitpunkt $t = 0$. Hingegen bei $\omega t = \pi$ ist die Wahrscheinlichkeit $S'_x = -\frac{\hbar}{2}$ zu messen = 1. Die Wahrscheinlichkeiten oszillieren mit der Frequenz $\frac{\omega}{2}$. Ihre Summe ist = 1 wie es sein soll.

Der Erwartungswert einer S_x -Messung ergibt bezüglich des Zustands $|\gamma, t\rangle$:

$$\begin{aligned}
\langle S_x \rangle &= \langle \gamma, t | S_x | \gamma, t \rangle \\
&= \frac{1}{2} \left(e^{\frac{i}{2}\omega t} \langle + | + e^{-\frac{i}{2}\omega t} \langle - | \right) \frac{\hbar}{2} \left(| + \rangle \langle - | + | - \rangle \langle + | \right) \left(e^{-\frac{i}{2}\omega t} | + \rangle + e^{\frac{i}{2}\omega t} | - \rangle \right) \\
&= \frac{\hbar}{2} \frac{1}{2} \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \right) = \frac{\hbar}{2} \cos \omega t.
\end{aligned} \tag{3.43}$$

Der Erwartungswert $\langle S_x \rangle$ oszilliert also mit Frequenz ω zwischen den beiden Eigenwerten $\pm \frac{\hbar}{2}$ hin und her. Die Frequenz der Oszillation ist durch die Differenz der beiden Energieniveaus gegeben:

$$\omega = \frac{E_+ - E_-}{\hbar}, \tag{3.44}$$

vgl. Gl. (3.40). Dies ist ein Beispiel für Rabi-Oszillationen, die zwischen zwei Niveaus unterschiedlicher Energie-Niveaus bei einem geeigneten Zeitentwicklungsoperator auftreten können.

Im vorliegenden Fall der Spin-Dynamik folgt ähnlich $\langle S_y \rangle = \frac{\hbar}{2} \sin \omega t$ und $\langle S_z \rangle = 0$. Der Erwartungswert des Spins präzediert also in der (x, y) -Ebene analog zur Präzession eines klassischen magnetischen Moments.

3.5 Zeitentwicklungsbilder

Wir haben räumliche Translationen und Zeitentwicklung als Operatoren eingeführt, die Zustandsvektoren in räumlich oder zeitlich verschobene Zustandsvektoren überführen:

$$|\psi\rangle \rightarrow \mathcal{U}|\psi\rangle \tag{3.45}$$

mit $\mathcal{U} = T(d\mathbf{x})$ oder $\mathcal{U} = U(t, t_0)$. Da der Zustandsvektor ein System beschreibt, bedeuten diese Verschiebungen eine tatsächliche (“aktive”) Änderung des Systems. Wenn wir allerdings Übergangsamplituden betrachten, fällt die Verschiebung wieder heraus, wenn der zugehörige Operator unitär ist:

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \rightarrow \langle \psi_1 | \underbrace{\mathcal{U}^\dagger \mathcal{U}}_{=\mathbb{I}} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle. \tag{3.46}$$

Betrachten wir allerdings ein Produkt der Form

$$\langle \psi_1 | X | \psi_2 \rangle \longrightarrow \langle \psi_1 | \mathcal{U}^\dagger X \mathcal{U} | \psi_2 \rangle \tag{3.47}$$

mit beliebigem Operator X , dann lässt sich dies in zwei verschiedenen Weisen lesen:

Zugang 1 “aktiv”:

$$\text{Zustände werden verschoben,} \quad \text{Operatoren bleiben fest,} \quad (3.48)$$

$$|\psi\rangle \longrightarrow \mathcal{U}|\psi\rangle, \quad X \longrightarrow X. \quad (3.49)$$

Zugang 2 “passiv”:

$$\text{Zustände bleiben fest,} \quad \text{Operatoren werden verschoben,} \quad (3.50)$$

$$|\psi\rangle \longrightarrow |\psi\rangle, \quad X \longrightarrow \mathcal{U}^\dagger X \mathcal{U}. \quad (3.51)$$

Zugang 2 mag zunächst künstlich erscheinen; denn z.B. bei einer Translation verschiebt sich nicht der Zustand, sondern es verschiebt sich z.B. der Ortsoperator (und die zugehörige Basis der Eigenvektoren), der eine Messapparatur symbolisiert:

Beispiel: Infinitesimale Translation

$$\text{Zugang 1: } |\psi\rangle \rightarrow \left(1 - \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot d\mathbf{x}'\right) |\psi\rangle, \quad \mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x},$$

$$\text{Zugang 2: } |\psi\rangle \rightarrow |\psi\rangle,$$

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &\rightarrow T^\dagger(d\mathbf{x}') \mathbf{x} T(d\mathbf{x}') = \left(1 + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot d\mathbf{x}'\right) \mathbf{x} \left(1 - \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot d\mathbf{x}'\right) \\ &= \mathbf{x} + \frac{i}{\hbar} [\mathbf{p} \cdot d\mathbf{x}', \mathbf{x}] + O(d\mathbf{x}'^2) \\ &= \mathbf{x} + d\mathbf{x}' \mathbb{1}. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Per constructionem ist klar, dass die Werte von Wahrscheinlichkeitsamplituden etc. nicht von der Lesart 1 oder 2 abhängen. Die Transformationen als aktiv oder passiv aufzufassen ist also ohne physikalische Bedeutung. Wir sprechen also lediglich von unterschiedlichen *Bildern* der Zeitentwicklung.

Zugang 2 ist deswegen interessant, weil er eine direktere Annäherung an den klassischen Grenzfall erlaubt. In der klassischen Physik sprechen wir nicht von Zuständen. Translationen in der klassischen Physik ändern z.B. die Ortskoordinate \mathbf{x} eines Systems, verschieben also diese Größen, die in der Quantenmechanik durch Operatoren repräsentiert werden.

Für den Fall von Zeitentwicklung $\mathcal{U} = U(t, t_0)$ sprechen wir von Zugang 1 als *Schrödinger-Bild* und von Zugang 2 als *Heisenberg-Bild*.

Sei ohne Beschränkung der Allgemeinheit (oBdA) $t_0 = 0$. Beschränken wir uns auf zeitabhängige Hamilton-Operatoren, so lautet der Zeitentwicklungsoperator:

$$U(t) \equiv U(t, t_0 = 0) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t}. \quad (3.53)$$

Zu einer gegebenen Observable $A^{(S)} \equiv A$ im Schrödinger-Bild definieren wir die Observable im Heisenberg-Bild gemäß Zugang 2:

$$A^{(H)}(t) = U^\dagger(t) A^{(S)} U(t). \quad (3.54)$$

Zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ stimmen beide Bilder überein, d.h. $A^{(H)}(0) = A^{(S)}$. Zu einem späteren Zeitpunkt hat sich im Schrödinger-Bild der Zustand aus dem Anfangszustand heraus entwickelt,

$$|\psi, t\rangle^{(S)} = U(t) |\psi, t_0 = 0\rangle, \quad (3.55)$$

während der Heisenberg-Zustand gleich bleibt,

$$|\psi, t\rangle^{(H)} = |\psi, t_0 = 0\rangle \equiv |\psi\rangle. \quad (3.56)$$

Per constructionem sind allerdings Erwartungswerte bildunabhängig:

$${}^{(S)}\langle\psi, t| A^{(S)} |\psi, t\rangle^{(S)} = \langle\psi, t_0 = 0| U^\dagger(t) A^{(S)} U(t) |\psi\rangle = \langle\psi, t|^{(H)} A^{(H)} |\psi, t\rangle^{(H)}. \quad (3.57)$$

Im Heisenberg-Bild muss nun die Zeitentwicklung anhand der Operatoren studiert werden; sei $A = A^{(S)}$ explizit zeitunabhängig:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} A^{(H)}(t) &= \frac{\partial}{\partial t} (U^\dagger(t) A U(t)) = \frac{\partial}{\partial t} U^\dagger(t) A U(t) + U^\dagger(t) A \frac{\partial}{\partial t} U(t) \\ &= -\frac{1}{i\hbar} U^\dagger H A^{(S)} U + \frac{1}{i\hbar} U^\dagger A^{(S)} H U \\ &= -\frac{1}{i\hbar} U^\dagger H U \underbrace{U^\dagger A^{(S)} U}_{=A^{(H)}(t)} + \frac{1}{i\hbar} \underbrace{U^\dagger A^{(S)} U}_{=A^{(H)}(t)} U^\dagger H U \\ &= -\frac{i}{\hbar} [A^{(H)}(t), U^\dagger H U], \end{aligned} \quad (3.58)$$

wobei wir die Schrödinger-Gleichung und ihr komplex Konjugiertes verwendet haben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t) = H U(t), \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U^\dagger(t) = U^\dagger(t) H, \quad H = H^\dagger. \quad (3.59)$$

Da wir den Hamilton-Operator als zeitunabhängig annehmen, gilt

$$U^\dagger H U = U^\dagger U H = H, \quad (3.60)$$

dass heißt, der Hamilton-Operator im Heisenberg-Bild in Gl. (3.58) ist gleich dem entsprechenden Operator im Schrödinger-Bild.

$$U^\dagger H U = H^{(H)} = H. \quad (3.61)$$

Damit erhalten wir die Bewegungsgleichungen für Heisenberg-Operatoren:

$$\frac{d}{dt}A^{(H)}(t) = -\frac{i}{\hbar}[A^{(H)}(t), H], \quad \text{Heisenberg-Bewegungsgleichungen.} \quad (3.62)$$

Diese Gleichung ist vollständig analog zur Bewegungsgleichung im Hamilton-Formalismus der klassischen Mechanik. Wählen wir z.B. $A^{(H)} = x^{(H)}(t)$, so erhalten wir

$$\frac{d}{dt}x^{(H)}(t) = -\frac{i}{\hbar}[x^{(H)}(t), H], \quad \frac{d}{dt}p^{(H)}(t) = -\frac{i}{\hbar}[p^{(H)}(t), H], \quad (3.63)$$

für paarweise jede Ortsraum-/Impulsraumkomponente. Ersetzen wir die Kommutatoren durch Poisson-Klammern,

$$-\frac{i}{\hbar}[\quad, \quad] \rightarrow \{\quad, \quad\}_{\text{Poisson}}, \quad (3.64)$$

so erhalten wir die klassischen kanonischen Bewegungsgleichungen. Die Ersetzung Gl. (3.64) kann man als klassischen Limes der Quantenmechanik betrachten.

Während der klassische Limes allerdings nur Sinn macht für Phasenraumobservable, $A^{(H)} = A^{(H)}(x, p)$, gilt die Heisenberg-Bewegungsgleichung Gl. (3.62) auch für Observable ohne klassisches Pendant, z.B. für die Zeitentwicklung des Spins.

3.6 Freies Teilchen und Ehrenfest-Theorem

Da die Quantenmechanik grundlegender ist als die klassische Mechanik, können wir letztere aus ersterer folgern – nicht umgekehrt; somit beschreibt Gl. (3.17) die richtige Richtung und nicht Gl. (2.103). Um ein quantenmechanisches System zu definieren, können wir uns aber von der Analogie zur klassischen Mechanik leiten lassen. Eine klassische Hamilton-Funktion können wir z.B. zum Hamilton-Operator erheben, indem wir die Phasenraumvariable x und p durch Operatoren ersetzen, die den fundamentalen Kommutatoren Gl. (2.102) gehorchen. (Dies muss allerdings nicht immer eindeutig sein; verschiedene Umordnungen von Operatoren können zu verschiedenen physikalischen Systemen führen.)

In Analogie zur klassischen Mechanik definieren wir also den Hamilton-Operator eines freien Teilchens:

$$H = \frac{p^2}{2m}, \quad (3.65)$$

wobei m die Masse des Teilchens bezeichnet. Für die folgenden Rechnungen benutzen wir die in den Übungen gezeigten Regeln:

$$[x_i, F(\mathbf{p})] = i\hbar \frac{\partial F(\mathbf{p})}{\partial p_i}, \quad [p_i, G(\mathbf{x})] = -i\hbar \frac{\partial G(\mathbf{x})}{\partial x_i}. \quad (3.66)$$

Wir arbeiten nun im Heisenberg-Bild, lassen aber das Superskript (H) weg, und studieren die Zeitentwicklung von \mathbf{x} und \mathbf{p} :

$$\frac{d}{dt}p_i(t) = -\frac{i}{\hbar}[p_i, H] = 0, \quad (3.67)$$

d.h. \mathbf{p} ist eine Bewegungskonstante

$$p_i(t) = p_i(t_0) = \text{const.} \quad (3.68)$$

Für den Ortsoperator im Heisenberg-Bild folgt:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}x_i(t) &= -\frac{i}{\hbar}[x_i, H] = -\frac{i}{2m\hbar}[x_i, p^2] \\ &= -\frac{i}{2m\hbar}i\hbar\frac{\partial}{\partial p_i}\mathbf{p}^2 = \frac{p_i}{m} \\ &= \frac{p_i(t_0)}{m}. \end{aligned} \quad (3.69)$$

Die Lösung von Gl. (3.69) lautet

$$x_i(t) = x_i(t_0) + \frac{p_i(t_0)}{m}(t - t_0). \quad (3.70)$$

Dies ähnelt der klassischen Trajektorie eines freien Teilchens, beschreibt aber die Zeitentwicklung von Operatoren. So gilt z.B., dass zwar Ortsoperatoren zu gleichen Zeiten kompatibel sind,

$$[x_i(t_0), x_j(t_0)] = 0, \quad (3.71)$$

dass aber zu verschiedenen Zeiten Inkompatibilitäten entstehen:

$$\begin{aligned} [x_i(t), x_j(t_0)] &= \left[x_i(t_0) + \frac{p_i(t_0)}{m}(t - t_0), x_j(t_0) \right] = \frac{t - t_0}{m}[p_i(t_0), x_j(t_0)] \\ &= \frac{i\hbar(t - t_0)}{m}\delta_{ij}. \end{aligned} \quad (3.72)$$

Dies impliziert eine Unschärfebeziehung,

$$\langle (\Delta x_i(t))^2 \rangle \langle (\Delta x_i(t_0))^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4m^2}(t - t_0)^2. \quad (3.73)$$

Dies zeigt: Selbst wenn das freie Teilchen zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ sehr gut lokalisiert war, wird seine Ortsbestimmung mit der Zeit unscharf. Das zugehörige Wellenpaket "zerfließt" also.

Betrachten wir nun zusätzlich ein Potential $V(\mathbf{x})$,

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}), \quad (3.74)$$

Nun ist der Impuls keine Konstante mehr,

$$\frac{d}{dt}p_i(t) = -\frac{i}{\hbar}[p_i, H] = -\frac{i}{\hbar}[p_i, V(\mathbf{x})] = -\frac{\partial V(\mathbf{x})}{\partial x_i} \equiv -(\nabla V(\mathbf{x}))_i. \quad (3.75)$$

Für den Ortsoperator gilt weiterhin

$$\frac{d}{dt}x_i(t) = \frac{p_i(t)}{m}, \quad (3.76)$$

so dass wir folgern können, dass

$$\frac{d^2}{dt^2}x_i(t) = \frac{d}{dt}\frac{p_i(t)}{m} = -\frac{1}{m}(\nabla V(\mathbf{x}))_i, \quad (3.77)$$

$$\implies m\frac{d^2}{dt^2}\mathbf{x}(t) = -\nabla V(\mathbf{x}). \quad (3.78)$$

Dies ist das quantenmechanische Analogon des 2. Newtonschen Gesetzes im Heisenberg-Bild. Bilden wir nun Erwartungswerte, so wird das Resultat Bild-unabhängig,

$$m\frac{d^2}{dt^2}\langle\mathbf{x}(t)\rangle = -\langle\nabla V(\mathbf{x})\rangle. \quad (3.79)$$

Hierbei haben wir angenommen, dass der Zustand zeitunabhängig ist. Dies ist das *Ehrenfest-Theorem*. Die Gleichung ist “ \hbar -frei” und beschreibt die zeitliche Entwicklung des mittleren Ortes z.B. eines Wellenpakets. Die Gleichung ist dennoch nicht vollständig klassisch, denn i.A. gilt $\langle\nabla V(\mathbf{x})\rangle \neq \nabla V(\langle\mathbf{x}\rangle)$. Die Zeitentwicklung des Erwartungswerts des Ortes ist also i.A. nicht gleich der Trajektorie eines klassischen Teilchens. Die Unterschiede sind rein quantenmechanisch. Betrachten wir also die rechte Seite des Ehrenfest-Theorems im Ortsraum bezüglich eines Zustands $|\psi\rangle$,

$$\begin{aligned} \langle\nabla V(\mathbf{x})\rangle &= \langle\psi|\nabla V(\mathbf{x})|\psi\rangle = \int d^3x' \langle\psi|\mathbf{x}'\rangle \langle\mathbf{x}'|\nabla V(\mathbf{x})|\psi\rangle \\ &, = \int d^3x' \psi^*(\mathbf{x}') \nabla V(\mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}') \\ &= \int d^3x' |\psi(\mathbf{x}')|^2 \nabla V(\mathbf{x}'). \end{aligned} \quad (3.80)$$

Wenn wir annehmen, dass $\psi(\mathbf{x}')$ nun stark lokalisiert ist, so dass sich $\nabla V(\mathbf{x}')$ über die Ausdehnung des Wellenpakets wenig ändert, so können wir nähern:

$$\langle\nabla V(\mathbf{x})\rangle \approx \nabla V(\overline{\mathbf{x}'}) \int d^3x' |\psi(\mathbf{x}')|^2 = \nabla V(\overline{\mathbf{x}'}), \quad (3.81)$$

wobei $\overline{\mathbf{x}'}$ den Ort bezeichnet, um den $\psi(\mathbf{x}')$ lokalisiert ist. Mit gleichen Argumenten gilt $\overline{\mathbf{x}'} \simeq \langle \mathbf{x} \rangle$ aufgrund der angenommenen Lokalisierung. Damit erhalten wir das 2. Newtonsche Gesetz als Grenzfall der Quantenmechanik:

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \mathbf{x}(t) \rangle = -\nabla V(\langle \mathbf{x} \rangle), \quad (3.82)$$

und können die klassische Koordinate $\mathbf{x}(t)|_{\text{kl.}}$ als quantenmechanischen Erwartungswert interpretieren.

NB: Die oben geforderte starke Lokalisierung ist nicht unproblematisch, da wegen der Unschärfebeziehung der Impuls unscharf und damit nicht-klassisch wird. Neben der Forderung der Lokalisierung auf Skalen, auf denen sich $V(\mathbf{x})$ wenig ändert, muss also noch angenommen werden, dass die typischen Teilchenimpulse sehr viel größer als die durch die Lokalisierung bedingte Impulsunschärfe sind. Erst dann ergibt sich quasi-klassisches Verhalten.

3.7 Schrödinger-Gleichung im Ortsraum

Wir haben die Schrödinger-Gleichung als Differenzialgleichung für den Zeitentwicklungsoperator kennengelernt, vgl. Gl. (3.1),

$$\frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} H U(t, t_0), \quad (3.83)$$

bzw. in Anwendung auf einen beliebigen Zustand $|\psi, t_0\rangle$ mit $|\psi, t\rangle = U(t, t_0)|\psi, t_0\rangle$:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = -\frac{i}{\hbar} H |\psi, t\rangle. \quad (3.84)$$

Wir wollen nun eine Darstellung der Schrödinger-Gleichung für die Wellenfunktion im Ortsraum ableiten,

$$\psi(\mathbf{x}', t) = \langle \mathbf{x}' | \psi, t \rangle. \quad (3.85)$$

Dazu spezialisieren wir uns an dieser Stelle auf Hamilton-Operatoren vom Typ

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}), \quad (3.86)$$

welche ein quantenmechanisches Teilchen der Masse m in einem Potenzial $V(\mathbf{x})$ beschreiben. Das Potenzial sei selbstadjungiert wegen der geforderten Selbstadjungiertheit von H . Da V nur von \mathbf{x} abhängt, ist V im Ortsraum diagonal:

$$\langle \mathbf{x}' | V | \mathbf{x}'' \rangle = V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \mathbf{x}'' \rangle = V(\mathbf{x}') \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}''). \quad (3.87)$$

Projizieren wir Gl. (3.84) also auf den Ortsraum, so erhalten wir

$$\begin{aligned}
i\hbar \langle \mathbf{x}' | \frac{\partial}{\partial t} | \psi, t \rangle &= \langle \mathbf{x}' | H | \psi, t \rangle \\
\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{x}' | \psi, t \rangle &= \langle \mathbf{x}' | \frac{\mathbf{p}^2}{2m} | \psi, t \rangle + \langle \mathbf{x}' | V(\mathbf{x}) | \psi, t \rangle \\
\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}', t) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{x}', t) + V(\mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}', t).
\end{aligned} \tag{3.88}$$

Dies ist die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für die Ortsraumwellenfunktion. In vielen Darstellungen der Quantenmechanik bildet Gl. (3.88) den Startpunkt der Quantenmechanik als Wellenmechanik. Wie in Abschnitt 3.3 diskutiert, ist die Zeitentwicklung eines Zustands besonders einfach, wenn er Energieeigenzustand des Hamilton-Operators ist:

$$H|\psi_E\rangle = E|\psi_E\rangle, \Rightarrow |\psi_E, t\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}|\psi_E\rangle, \tag{3.89}$$

wobei $|\psi_E\rangle = |\psi_E, t_0 = 0\rangle$ als Anfangsbedingung gewählt wurde. Für solche *stationären Zustände* vereinfacht sich also die Schrödinger-Gleichung Gl. (3.88); sei dazu $\psi(\mathbf{x}', t) = \langle \mathbf{x}' | \psi_E, t \rangle \equiv \psi_E(\mathbf{x}') e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$, $\psi_E(\mathbf{x}') = \langle \mathbf{x}' | \psi_E \rangle$, so folgt

$$E\psi_E(\mathbf{x}') = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_E(\mathbf{x}') + V(\mathbf{x}') \psi_E(\mathbf{x}'). \tag{3.90}$$

Dies ist die *zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung*. Mit anderen Worten: $\psi(\mathbf{x}', t) = \psi_E(\mathbf{x}') e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$ stellt einen Separationsansatz für die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung dar.

In den folgenden Kapiteln wollen wir die Schrödinger-Gleichung anhand einfacher Beispiele näher diskutieren.

3.8 Zusammenfassung: Axiome der Quantenmechanik

Mit diesen einleitenden Abschnitten haben wir die Grundlagen der Quantenmechanik gelegt und die notwendigen Rechentechniken eingeführt. Die Axiome haben wir z.T. anhand von physikalischen Beispielen motiviert und begründet. Wir fassen die Axiome der Quantenmechanik daher hier noch einmal zusammen:

1. **Zustand:** Ein physikalisches System zu einem Zeitpunkt t_0 wird durch einen Zustandsvektor $|\psi, t_0\rangle$ beschrieben. Die Menge aller möglichen Zustände eines Systems bildet den Zustandsraum des Systems, der mathematisch einem

i.A. komplexen Hilbertraum \mathcal{H} entspricht. Zustandsvektoren, die sich nur um einen von Null verschiedenen Faktor unterscheiden, beschreiben denselben Zustand.

(NB: Zustände entsprechen also Strahlen im Hilbertraum. Mit der Äquivalenz von Zustandsvektoren, die sich nur um einen Faktor unterscheiden, kann man den Zustandsraum mathematisch auch als projektiven Hilbertraum auffassen.)

2. **Observable:** Jede physikalische Messgröße (Observable) entspricht einem linearen selbst-adjungierten Operator A , der auf die Zustände im Hilbertraum wirkt.

(NB: Diese Operatoren haben ein reelles Spektrum, d.h. die Eigenwerte sind reell. Das Spektrum kann aus einem diskreten Anteil (abzählbares Punktspektrum, z.B. quantisierte Energieniveaus) und aus einem Kontinuum (z.B. ein Kontinuum von Orts- oder Impulskoordinaten) bestehen.)

3. **Messresultat:** Resultat der Messung einer physikalischen Größe kann nur einer der Eigenwerte des entsprechenden Operators A sein. Die Messung einer physikalischen Größe führt zu einer Projektion des Zustandsvektors auf den entsprechenden Eigenzustand des Operators.

(NB: Bei kontinuierlichem Spektrum des Operators ist das Messresultat in der Praxis eine messbare Menge oder Intervall aus dem Kontinuum; z.B. führt eine Ortsmessung eines Teilchens auf eine Lokalisierung in einem Ortsintervall im Rahmen der Messgenauigkeit. Der Zustand nach der Messung ist dann eine Überlagerung von Eigenzuständen des Ortsoperators, die Eigenwerten in diesem Intervall entsprechen.)

4. **Messwahrscheinlichkeit:** Wenn die Messgröße mit Operator A an einem System im Zustand $|\psi\rangle$ gemessen wird, ist die Wahrscheinlichkeit $P(a')$, den Eigenwert a' von A zu erhalten $P(a') = |\langle a'|\psi\rangle|^2$, wobei $|a'\rangle$ der zugehörige Eigenvektor ist, und die Eigenvektoren und Zustandsvektoren auf eins normiert sein müssen.

(NB: Hier sei angenommen, dass der Operator A diskretes nicht-entartetes Spektrum hat. Bei kontinuierlichem Spektrum muss die Wahrscheinlichkeit für ein Intervall $[a', a' + da']$ berechnet werden, was durch die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $|\langle a'|\psi\rangle|^2$ gegeben ist. Bei Entartung muss berücksichtigt werden, dass es mehrere Eigenvektoren geben kann, die den gleichen Eigenwert haben.)

5. **Zeitentwicklung:** Die Zeitentwicklung eines Zustandsvektors wird durch den Zeitentwicklungsoperator $U(t, t_0)$ beschrieben. Der Zeitentwicklungsoper-

rator ist unitär und erfüllt die Schrödinger-Gleichung Gl. (3.2), wobei H der der Energie eines Systems zugeordnete Operator ist.

(NB: Die Zeitentwicklung eines Zustandsvektors ist also gegeben durch $|\psi, t\rangle = U(t, t_0)|\psi, t_0\rangle$.)

In quantenmechanischen Systemen mit mehreren (identischen) Teilchen werden die Axiome noch ergänzt durch Aussagen zum Spin und zum Pauli-Prinzip. In der relativistischen Quantenfeldtheorie können diese Zusätze begründet werden, sie sind aber bereits in der nicht-relativistischen Quantenmechanik notwendig zum Verständnis von Vielteilchensystemen. Wir werden darauf zu gegebener Zeit zurückkommen.

Je nach Interpretationsansatz des quantenmechanischen Messprozesses können die Axiome zur Messung auch anders formuliert werden. Die hier gegebene Formulierung entspricht der Kopenhagener Interpretation, die in der Praxis am häufigsten verwendet wird. Die mathematische Struktur der Quantenmechanik ist jedoch unabhängig von der Interpretation.

4 Eindimensionale Systeme

Im Folgenden werden die Lösungen der stationären Schrödinger-Gleichung für eindimensionale Systeme untersucht. Diese liefern nicht nur interessante Modellsysteme, mit deren Hilfe grundlegende quantenmechanische Phänomene studiert werden können; viele physikalische Systeme sind aufgrund von Symmetrien praktisch eindimensional.

Wir betrachten also die eindimensionale stationäre Schrödinger-Gleichung (3.90):

$$E\psi_E(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2\psi_E(x) + V(x)\psi_E(x) \quad (4.1)$$

mit $\partial_x \equiv \frac{\partial}{\partial x}$. Hier und im Folgenden lassen wir den Strich an der Koordinate x weg, da wir rein im Ortsraum arbeiten werden und somit kein Ortsoperator x mehr auftaucht.

Mit der Abkürzung

$$k^2(x) = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x)) \quad (4.2)$$

folgt die kompakte Form

$$\partial_x^2\psi_E(x) + k^2(x)\psi_E(x) = 0. \quad (4.3)$$

Eine explizite Lösung lässt sich natürlich nur nach Vorgabe eines Potentials $V(x)$ konstruieren. Im Folgenden seien aber einige allgemeine Eigenschaften der Lösungen diskutiert.

4.1 Eigenschaften der stationären Schrödinger-Gleichung

Weil H selbstadjungiert ist, muss im Ortsraum $V(x)$ reell sein. Wenn $\psi_E(x)$ nun eine komplexe Lösung der Schrödinger-Gleichung ist, dann sind Real- und Imaginärteil jeweils separat Lösungen der Schrödinger-Gleichung. Wir können uns also im Folgenden auf rein reelle Lösungen beschränken.

Nicht alle Lösungen von Gl. (4.1) oder Gl. (4.3) sind physikalisch akzeptabel. Die Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Quantenmechanik fordert, dass $\psi_E(x)$

normierbar ist, d.h.

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi_E(x)|^2 < \infty. \quad (4.4)$$

Die Ortsraumwellenfunktion $\psi_E(x)$ muss also zu den quadratintegrablen Funktionen gehören (mathematisch: $\psi_E(x) \in L_2(\mathbb{R})$). Mehr noch, da $|\psi_E(x)|^2 \Delta x$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort x im Intervall Δx angibt, darf $\psi_E(x)$ nicht singulär sein.

Unter der Annahme, dass $V(x)$ nur endliche Diskontinuitäten (“Stufen”) vorweist, aber ansonsten stetig ist, folgt, dass $\psi_E(x)$ und $\partial_x \psi_E(x)$ überall stetig sind, denn: Sei $\psi_E(x)$ stetig bis auf endliche Diskontinuitäten, dann ist die zweite Ableitung

$$\partial_x^2 \psi_E(x) = -k^2(x) \psi_E(x) \quad (4.5)$$

integrierbar und $\partial_x \psi_E(x)$ demnach stetig. $\partial_x \psi_E(x)$ ist folglich ebenfalls integrierbar und $\psi_E(x)$ folglich differenzierbar (die Annahme ist also selbst-konsistent).

Die Differenzierbarkeit von $\psi_E(x)$ ist wichtig, wenn Teillösungen in Intervallen $I \subset \mathbb{R}$ aneinandergehängt werden sollen, um auf \mathbb{R} eine Gesamtlösung zu erhalten.

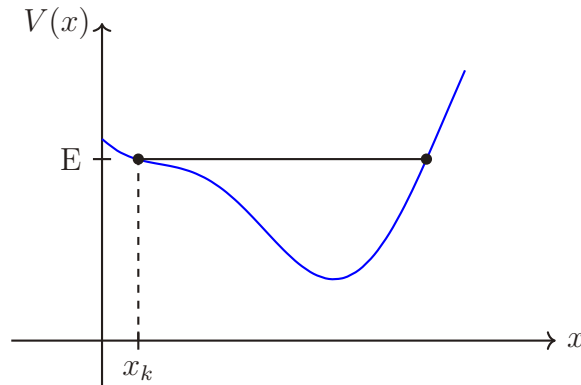
Hat $V(x)$ unendliche Diskontinuitäten (unendlich hohe Potentialwände), ist nur noch $\psi_E(x)$ überall stetig und $\partial_x \psi_E(x)$ hat endliche Diskontinuitäten.

Die Lösungen haben unterschiedliche Eigenschaften je nachdem, ob

$$E > V(x) \quad \Rightarrow \quad k^2(x) = \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) > 0, \quad \text{oder} \quad (4.6)$$

$$E < V(x) \quad \Rightarrow \quad k^2(x) < 0. \quad (4.7)$$

In der klassischen Mechanik kann ein Teilchen in einem Potential $V(x)$ nur $E \geq V(x)$ haben, d.h. es kann sich nur bei x -Werten aufhalten, wo seine Gesamtenergie $E \geq V(x)$ ist. Die Punkte x_U mit $E = V(x_U)$ heißen klassische Umkehrpunkte.



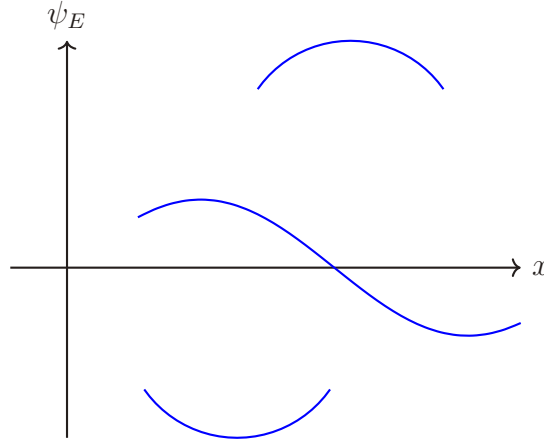
Betrachten wir nun quantenmechanisch den *klassisch erlaubten* Bereich

$$E > V(x) \quad \Leftrightarrow \quad k^2(x) > 0,$$

dann haben $\partial_x^2 \psi_E(x)$ und $\psi_E(x)$ wegen

$$\partial_x^2 \psi_E(x) = -k^2(x) \psi_E(x) \quad (4.8)$$

immer entgegengesetztes Vorzeichen, d.h. die Wellenfunktion ist im klassisch erlaubten Bereich immer zur x -Achse hin gekrümmt. Nullstellen sind somit Wendepunkte, so dass Wellenfunktionen im klassisch erlaubten Bereich *oszillatorisch* sind.



Im einfachen Fall $V(x) = V = \text{const.}$ folgt für

$$E > V : \quad \psi_E(x) = \alpha_+ e^{ikx} + \alpha_- e^{-ikx} \quad (4.9)$$

mit durch die Randbedingungen festzulegenden Koeffizienten α_{\pm} . (Rein reelle Lösungen erhält man durch separate Betrachtung des Real- und Imaginärteils von Gl. (4.9).)

An den klassischen Umkehrpunkten x_U mit $E = V(x_U)$, wo $k^2(x_U) = 0$, hat $\psi_E(x)$ wegen $\partial_x^2 \psi_E(x) = 0$ einen Wendepunkt, der nicht zwingend auf der x -Achse liegen muss.

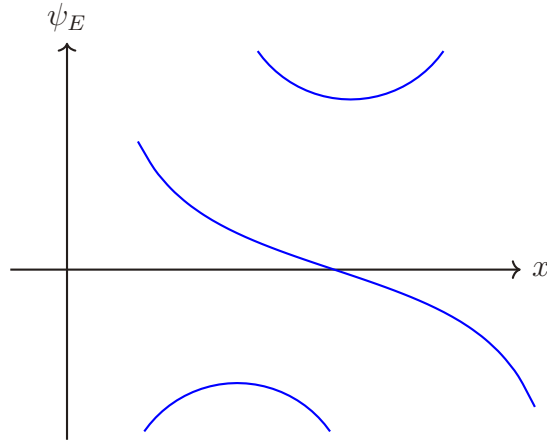
Im *klassisch verbotenen* Bereich

$$E < V(x) \quad \Leftrightarrow \quad k^2(x) < 0$$

gibt es in der Quantenmechanik keinen Grund, warum $\psi_E(x)$ immer verschwinden muss, d.h. ein quantenmechanisches Teilchen kann auch dort endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben. Wegen Gl. (4.8) haben $\psi_E(x)$ und $\partial_x^2 \psi_E(x)$ in klassisch verbotenen Bereichen das gleiche Vorzeichen. Die Lösungen sind also von der x -Achse weg gekrümmt:

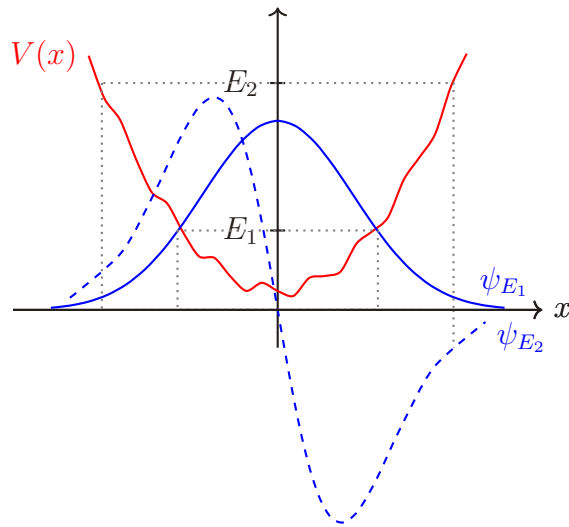
Diese Eigenschaft zusammen mit der Normierbarkeitsforderung führt zu starken Einschränkungen an die Lösung. Z.B. für $V(x) = V = \text{const.}$ für $x > x_0$ folgt für $E < V$ die Lösung

$$\psi_E(x) = \beta_+ e^{\kappa x} + \beta_- e^{-\kappa x}, \quad x > x_0 \quad (4.10)$$



mit $\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V - E)}$, $\kappa^2 \equiv -k^2$. Normierbarkeit erzwingt nun $\beta_+ = 0$, so dass $\psi_E(x)$ im klassisch verbotenen Bereich *exponentiell* abfallen muss.

Für typische Potentialprobleme mit der Eigenschaft $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} V(x) \rightarrow \infty$ haben wir somit schon einen qualitativen Eindruck von möglichen Wellenfunktionen:



4.2 Knotensatz

Obige Betrachtungen lassen sich u.a. mit dem Knotensatz quantitativ fassen. Dazu definieren wir die Wronski-Determinante für zwei Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung gemäß:

$$W(\psi_{E_1}, \psi_{E_2}) = \psi_{E_1} \psi'_{E_2} - \psi'_{E_1} \psi_{E_2}, \quad (4.11)$$

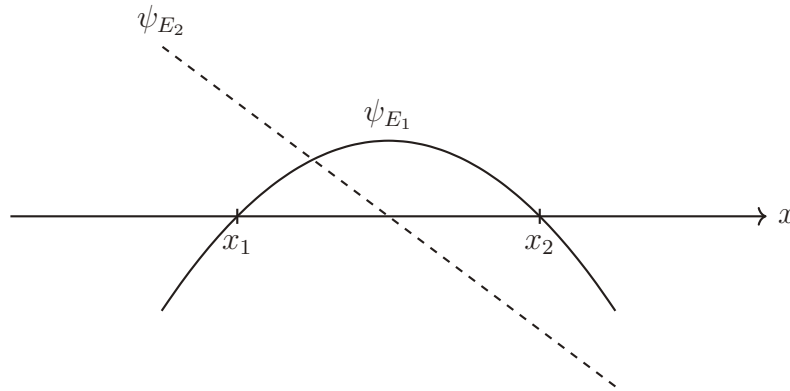
wobei der Strich die Ortsableitung bedeutet, $\psi'_E = \partial_x \psi_E(x)$. Per Annahme erfüllen $\psi_{E_{1,2}}$ die Schrödinger-Gleichung

$$E_{1,2} \psi_{E_{1,2}}(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \psi''_{E_{1,2}}(x) + V(x) \psi_{E_{1,2}}(x). \quad (4.12)$$

Nun gilt:

$$\begin{aligned} W' &= \psi'_{E_1} \psi'_{E_2} + \psi_{E_1} \psi''_{E_2} - \psi''_{E_1} \psi_{E_2} - \psi'_{E_1} \psi'_{E_2} \\ &= \psi_{E_1} \psi''_{E_2} - \psi''_{E_1} \psi_{E_2} \\ &= \frac{2m}{\hbar^2} \psi_{E_1} (V(x) - E_2) \psi_{E_2} - \frac{2m}{\hbar^2} \psi_{E_1} (V(x) - E_1) \psi_{E_2} \\ &= \frac{2m}{\hbar^2} (E_1 - E_2) \psi_{E_1} \psi_{E_2}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Sei nun $E_1 < E_2$ und seien x_1 und x_2 zwei benachbarte Nullstellen der Lösung ψ_{E_1} mit $\psi_{E_1}(x_1 < x < x_2) > 0$.



Die Integration der Ableitung der Wronski-Determinante liefert

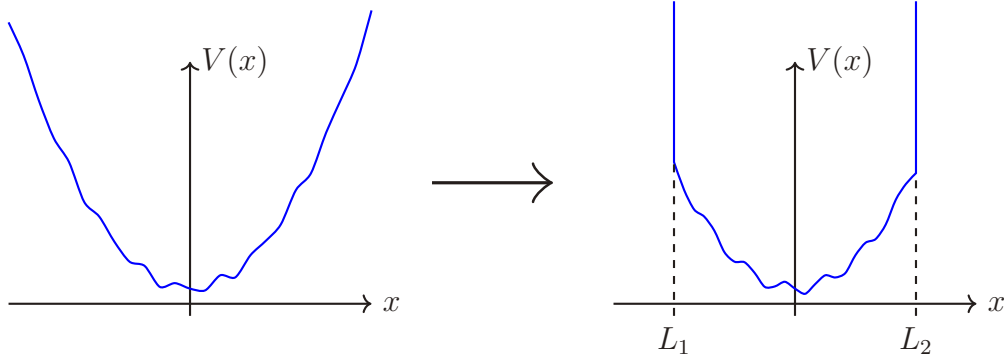
$$\begin{aligned} \int_{x_1}^{x_2} dx W' &= W(x_2) - W(x_1) = \psi'_{E_1}(x_1) \psi_{E_2}(x_1) - \psi'_{E_1}(x_2) \psi_{E_2}(x_2) \\ &\stackrel{\text{Gl. (4.13)}}{=} \frac{2m}{\hbar^2} (E_1 - E_2) \int_{x_1}^{x_2} dx \psi_{E_1}(x) \psi_{E_2}(x). \end{aligned} \quad (4.14)$$

Für die betrachtete Lösung gilt (unter Ausschluss von $\psi'_{E_1}(x_{1,2}) = 0$, siehe unten):

$$\underbrace{\psi'_{E_1}(x_1) \psi_{E_2}(x_1)}_{>0} - \underbrace{\psi'_{E_1}(x_2) \psi_{E_2}(x_2)}_{<0} = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{x_1}^{x_2} dx \underbrace{(E_1 - E_2) \psi_{E_1}(x) \psi_{E_2}(x)}_{<0}. \quad (4.15)$$

Diese Gleichung wäre also nicht zu erfüllen, wenn $\psi_{E_2}(x)$ im Intervall $[x_1, x_2]$ entweder nur positiv oder nur negativ wäre. D.h. $\psi_{E_2}(x)$ muss zwischen x_1 und x_2 eine Nullstelle (“Knoten”) haben. Dies gilt für jede Lösung mit $E_2 > E_1$.

Der Einfachheit halber betrachten wir für die folgenden Überlegungen ein Potential mit beliebiger Form (ohne Singularitäten) zwischen L_1 und L_2 aber unendlich hohen Wänden bei L_1 und L_2 . Dies kann als Idealisierung von allgemeinen Potentialen mit $V(|x| \rightarrow \infty) \rightarrow \infty$ verstanden werden.



Die unendlich hohen Potentialwände zwingen die Wellenfunktion bei $L_{1,2}$ auf Null, $\psi_E(L_{1,2}) = 0$, d.h. die Schrödinger-Gleichung ist in diesem Fall ein Randwertproblem mit Dirichlet-Randbedingungen

$$E\psi_E(x) = H\psi_E(x), \quad \psi_E(L_1) = \psi_E(L_2) = 0. \quad (4.16)$$

Partielle Ableitung nach E liefert:

$$H\phi = \psi_E + E\phi, \quad \phi(x) = \frac{\partial \psi_E(x)}{\partial E}. \quad (4.17)$$

Wegen Gl. (4.17),

$$\psi_E + E\phi = -\frac{\hbar^2}{2m}\phi'' + V(x)\phi, \Rightarrow \phi'' = -\frac{2m}{\hbar^2}(\psi_E + (E - V)\phi),$$

liefert die Ableitung der Wronski-Determinante von ϕ und ψ_E nach x ,

$$\begin{aligned} W'(\phi, \psi_E) &= (\psi_E\phi' - \psi_E'\phi)' = \psi_E\phi'' - \psi_E''\phi \\ &= -\frac{2m}{\hbar^2}(\psi_E^2 + (E - V)\phi\psi_E) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi_E\phi \\ &= -\frac{2m}{\hbar^2}\psi_E^2. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Anstelle des Randwertproblems Gl. (4.16) betrachten wir zunächst das Anfangswertproblem

$$H\psi_E = E\psi_E, \quad \text{mit } \psi_E(L_1) = 0, \quad \psi_E'(L_1) = C \neq 0, \quad (4.19)$$

wobei der Wert von C wegen Linearität der Schrödinger-Gleichung irrelevant ist. Für generisches $E \in \mathbb{R}$ liefert eine Integration von Gl. (4.19) zwar eine Lösung des Anfangswertproblems, die jedoch i.A. nicht $\psi_E(L_2) = 0$ erfüllt, d.h. nicht das eigentliche Randwertproblem Gl. (4.16) löst. An dieser Stelle können wir bereits erwarten, dass eine Lösung des Anfangswertproblems Gl. (4.19) nur für ganz spezielle Werte von E auch eine Lösung für das eigentliche Randwertproblem Gl. (4.16) ist. Diese speziellen Werte sind die Eigenwerte E des Hamilton-Operators H . Die Reduktion von $E \in \mathbb{R}$ auf spezielle bzw. diskrete Werte von E entspricht der “Quantisierung der Energieniveaus” eines Systems.

Wir integrieren nun Gl. (4.18) von L_1 bis zu einem Ort $x_2(E) > L_1$, wo ψ_E erstmalig verschwindet, (dabei beachten wir, dass $\phi(L_1) = 0$ ist, weil $\psi_E(L_1) = 0$ für alle E gilt):

$$\begin{aligned}
\int_{L_1}^{x_2} dx \quad W'(\phi, \psi_E) &= \psi_E \phi' - \psi'_E \phi \Big|_{L_1}^{x_2} \\
&= \underbrace{\psi_E(x_2)}_{=0} \phi'(x_2) - \psi'_E(x_2) \phi(x_2) - \underbrace{\psi_E(L_1)}_{=0} \phi'(L_1) + \psi'_E(L_1) \underbrace{\phi(L_1)}_{=0} \\
&= -\psi'_E(x_2) \phi(x_2) \stackrel{\text{Gl. (4.18)}}{=} -\frac{2m}{\hbar^2} \int_{L_1}^{x_2} dx \psi_E^2(x), \\
\Rightarrow \quad \psi'_E(x_2(E)) \phi(x_2(E)) &= \frac{2m}{\hbar^2} \int_{L_1}^{x_2} dx \psi_E^2(x) > 0,
\end{aligned} \tag{4.20}$$

mit $E \in \mathbb{R}$ beliebig. (NB: Gl. (4.20) besagt, dass $\psi'_E(x_2) \neq 0$, siehe oben).

Für $\psi_E > 0$ im Integrationsgebiet folgt

$$\psi'_E(x_2) < 0 \quad \Rightarrow \quad \phi(x_2) < 0. \tag{4.21}$$

Für $\psi_E < 0$ im Integrationsgebiet folgt

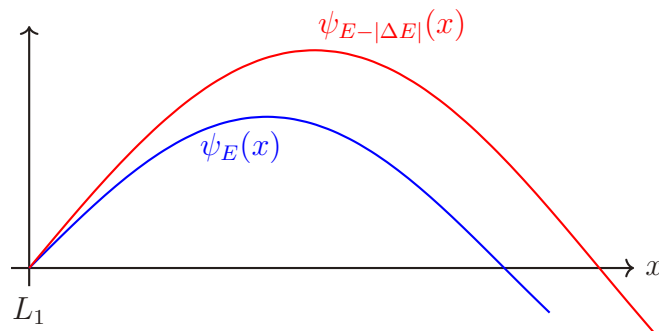
$$\psi'_E(x_2) > 0 \quad \Rightarrow \quad \phi(x_2) > 0. \tag{4.22}$$

Wegen

$$\psi_{E+\Delta E}(x_2(E)) = \underbrace{\psi_E(x_2(E))}_{=0} + \underbrace{\frac{\partial \psi_E}{\partial E}}_{=\phi(x_2(E))} \Delta E + O(\Delta E^2) = \phi(x_2(E)) \Delta E \tag{4.23}$$

wandert also in beiden Fällen mit abnehmender Energie die Nullstelle $x_2(E)$ nach rechts:

Angenommen, der Grundzustand verschwinde nicht nur bei $L_1 < L_2$, sondern habe dazwischen einen Knoten x_K , $L_1 < x_K < L_2$. Nun verringern wir die Energie E , so wandert der Knoten nach rechts. Bei stetiger Verringerung von E wird

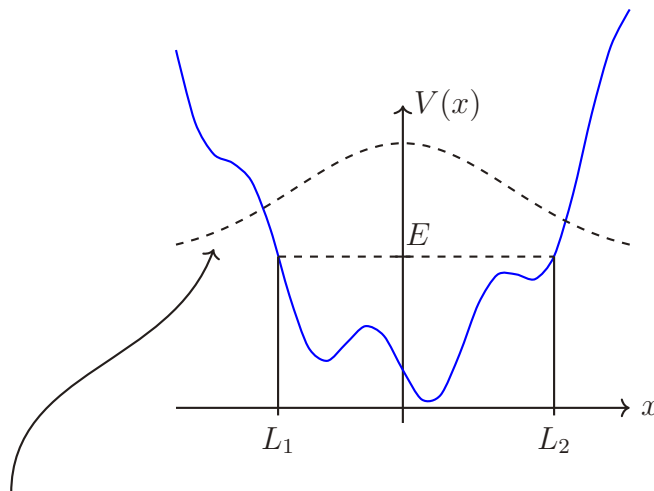


irgendwann $x_K = L_2$ gelten. Dann hätten wir eine Lösung des Randwertproblems mit kleinerem E als der vermeintliche Grundzustand gefunden.

Damit folgt: der Grundzustand kann keinen Knoten haben!

Ähnlich lässt sich zeigen, dass der erste angeregte Zustand einen Knoten hat usw. D.h., der n -te angeregte Zustand hat n Knoten.

NB: der Knotensatz gilt auch für allgemeinere Potentiale mit $V(|x| \rightarrow \infty)$, nicht nur für den hier betrachteten Spezialfall mit unendlich hohen Wänden bei L_1 und L_2 . Die Dirichlet-Randbedingungen werden dann an den klassischen Umkehrpunkten durch Anschluss-Bedingungen ersetzt



$$\psi_E(L_1 - \varepsilon) = \psi_E(L_1 + \varepsilon) \text{ und } \psi'_E(L_1 - \varepsilon) = \psi'_E(L_1 + \varepsilon)$$

und ebenso für L_2 . Die Steigung bei L_1 und L_2 ergibt sich wiederum indirekt aus der Normierbarkeitsforderung.

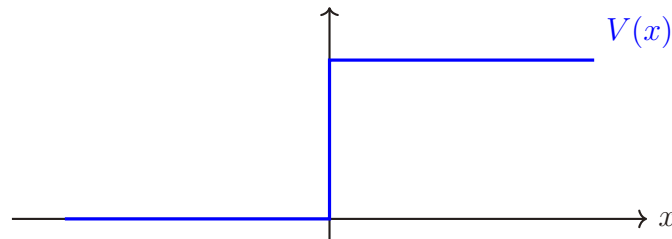
4.3 Barrieren

Wir betrachten nun die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für eine Potentialstufe

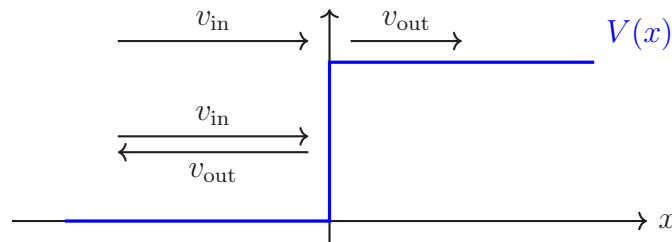
$$E\psi_E(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2\psi_E(x) + V(x)\psi_E(x) \quad (4.24)$$

mit

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x < 0, \\ V > 0 & \text{für } x > 0. \end{cases} \quad (4.25)$$



Für ein von links nach rechts einfliegendes Teilchen gilt *klassisch*:



Für $E < V$ kann das Teilchen in den Bereich $x > 0$ nicht vordringen. Das Teilchen wird klassisch also reflektiert.

Für $E > V$ fliegt das Teilchen klassisch über die Stufe hinweg. Für $x > 0$ ist wegen Energieerhaltung seine Geschwindigkeit kleiner.

Quantenmechanisch ergibt sich ein anderes Bild: Für $V = \text{const.}$ fanden wir in Gl. (4.9) die Lösung

$$E > V : \quad \psi_E(x) = \alpha_+ e^{ikx} + \alpha_- e^{-ikx}, \quad k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V). \quad (4.26)$$

Berücksichtigt man die Zeitabhängigkeit,

$$\psi(x, t) = \psi_E(x) e^{-iEt/\hbar}, \quad \text{d.h. } e^{ikx} \rightarrow e^{-i\left(\frac{E}{\hbar}t - kx\right)}, \quad (4.27)$$

so wird deutlich, dass e^{ikx} eine nach rechts laufende Ebene Welle beschreibt, die im Folgenden unseren Teilchenstrom darstellen soll.

Für $E > V$ erwarten wir einen durchlaufenden “transmittierten” Anteil, lassen aber auch einen reflektierten Anteil zu. Lösungsansatz ist daher

$$\psi_E(x) = \begin{cases} \alpha_+ e^{ipx} + \alpha_- e^{-ipx} & \text{für } x < 0, \quad p = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E} \\ \beta e^{ikx} & \text{für } x > 0, \quad k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V)}. \end{cases} \quad (4.28)$$

Da der Potentialsprung endlich ist, muss $\psi_E(x)$ bei $x = 0$ stetig differenzierbar sein:

$$\begin{aligned} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} (\psi_E(x - \epsilon) - \psi_E(x + \epsilon)) &= 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha_+ + \alpha_- = \beta, \\ \lim_{\epsilon \rightarrow 0} (\psi'_E(x - \epsilon) - \psi'_E(x + \epsilon)) &= 0 \quad \Rightarrow \quad p(\alpha_+ - \alpha_-) = k\beta. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Da α_+ unsere einlaufende Anfangsbedingung charakterisiert, lösen wir nach α_- und β auf:

$$\alpha_- = \frac{p - k}{p + k} \alpha_+, \quad \beta = \frac{2p}{p + k} \alpha_+. \quad (4.30)$$

In der Tat lassen sich die Anschlussbedingungen nur erfüllen, wenn es auch eine reflektierende Komponente gibt, $\alpha_- > 0$ für $V > 0$. Normieren wir $\alpha_+ = 1$, so entsprechen α_- dem Reflexions- und β dem Transmissionskoeffizienten $0 < \alpha_-, \beta < 1$ für $V > 0$.

Wichtig: Nicht das Teilchen, sondern nur seine Wahrscheinlichkeitsamplitude spaltet sich auf! Bei einer Ortsmessung findet man das Teilchen entweder links oder rechts.

Für ein Teilchen mit Energie $E < V$ gilt links von der Stufe $x < 0$ der gleiche Lösungsansatz wie in Gl. (4.28), die Lösung rechts der Stufe haben wir bereits in Gl. (4.10) gefunden:

$$\psi_E(x) = \begin{cases} \alpha_+ e^{ipx} + \alpha_- e^{-ipx} & \text{für } x < 0, \quad p = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E} \\ \beta e^{-\kappa x} & \text{für } x > 0, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V - E)}. \end{cases} \quad (4.31)$$

Stetige Differenzierbarkeit bei $x = 0$ führt auf die Bedingungen

$$\begin{aligned} \alpha_+ + \alpha_- &= \beta, \\ p(\alpha_+ - \alpha_-) &= i\kappa\beta. \end{aligned} \quad (4.32)$$

Da α_+ wiederum die Anfangsbedingung charakterisiert (normiert mit $|\alpha_+| = 1$), lösen wir nach α_- und β auf:

$$\alpha_- = \frac{p - i\kappa}{p + i\kappa} \alpha_+, \quad \beta = \frac{2p}{p + i\kappa} \alpha_+. \quad (4.33)$$

Hieraus folgt sofort

$$|\alpha_-|^2 = \underbrace{\frac{p+i\kappa}{p-i\kappa} \frac{p-i\kappa}{p+i\kappa}}_{=1} \underbrace{|\alpha_+|^2}_{=1} = 1. \quad (4.34)$$

Das Ergebnis $|\alpha_-|^2 = |\alpha_+|^2$ besagt, dass die Welle (bzw. das Teilchen) vollständig reflektiert wird. Einlaufende und auslaufende Welle sind allerdings phasenverschoben. Konventionsbedingt definiert man

$$-e^{2i\delta(E)} := \frac{p-i\kappa}{p+i\kappa} \Rightarrow \cot \delta(E) = \frac{\kappa}{p}. \quad (4.35)$$

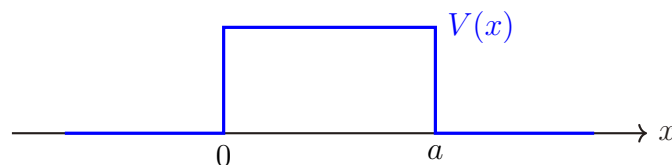
Die zeitabhängige Lösung hat also damit die Form

$$\psi(x, t) = \alpha_+ \cdot \begin{cases} e^{-i(\frac{E}{\hbar}t - px)} - e^{-i(\frac{E}{\hbar}t + px) - 2i\delta} & \text{für } x < 0, \\ \frac{2p}{p+i\kappa} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{-\kappa x} & \text{für } x > 0. \end{cases} \quad (4.36)$$

Die Phasenverschiebung verschwindet im Limes $p/\kappa \rightarrow 0$, d.h. $E/(V-E) \rightarrow 0$, wenn also die Potentialwand wesentlich höher als die Energie ist. Aus der Tatsache, dass QM-Teilchen in den klassisch verbotenen Bereich eindringen können, können wir übrigens nicht folgern, dass die Energieerhaltung verletzt ist. Bei einer Eindringtiefe von $1/\kappa$ ist zwar die Ortsunschärfe klein $\Delta x \leq 1/\kappa$, die Impulsunschärfe hingegen groß gemäß der Unschärferelation $\Delta p \geq \hbar\kappa$. Die Unschärfe einer Energiemessung beträgt entsprechend $\Delta E \sim \frac{\Delta p^2}{2m} \simeq V - E$, so dass eine Energiemessung die Werte $E + \Delta E \simeq E + (V - E) = V$ mit einschließt. Wir können also nicht sicher schließen, dass das Teilchen im klassisch verbotenen Bereich eine Energie kleiner als V hat.

4.4 Tunneleffekt

Dass quantenmechanische Teilchen in den klassisch verbotenen Bereich eindringen können, führt zum wichtigen nicht-klassischen Phänomen des Tunneleffekts. Wir betrachten ein Potential der Höhe $V > 0$ zwischen $x = 0$ und $x = a$:



Die Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung, die zu einer von links einfallenden Welle gehört, hat die Form für $E < V$:

$$\psi_E(x) = \begin{cases} \alpha_+ e^{ipx} + \alpha_- e^{-ipx} & \text{für } x < 0, \quad p = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E} \\ \beta_+ e^{\kappa x} + \beta_- e^{-\kappa x} & \text{für } 0 < x < a, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V - E)} \\ \alpha_+ S(E) e^{ip(x-a)} & \text{für } x > a, \end{cases} \quad (4.37)$$

und Anfangsamplitude α_+ normiert mit $|\alpha_+|^2 = 1$ und zu bestimmenden Amplituden $\alpha_-, \beta_+, \beta_-, S(E)$. Die Transmissionsamplitude bzw. das “Tunnel-Matrixelement” $S(E)$ kann schon aus Gründen der stetigen Differenzierbarkeit der Wellenfunktion nicht verschwinden, denn: Wäre $S(E) = 0$, so müsste wegen stetiger Differenzierbarkeit ψ_E überall Null sein, was im Widerspruch zur Anfangsbedingung $\alpha_+ = 1$ steht.

Stetige Differenzierbarkeit der Wellenfunktion bei $x = 0$ und $x = a$ führt auf die Anschlussbedingungen

$$\begin{aligned} x = 0 : \quad & \alpha_+ + \alpha_- = \beta_+ + \beta_-, \\ & ip(\alpha_+ - \alpha_-) = \kappa(\beta_+ - \beta_-), \\ x = a : \quad & \beta_+ e^{\kappa a} + \beta_- e^{-\kappa a} = \alpha_+ S(E), \\ & \kappa(\beta_+ e^{\kappa a} - \beta_- e^{-\kappa a}) = ip\alpha_+ S(E). \end{aligned} \quad (4.38)$$

Dies sind vier Gleichungen für die vier Unbekannten $\alpha_-, \beta_+, \beta_-, S(E)$. Die Lösung für $S(E)$ lautet [ÜA]:

$$S(E) = \frac{2i\kappa p}{2i\kappa p \cosh \kappa a + (p^2 - \kappa^2) \sinh \kappa a}. \quad (4.39)$$

Damit bestimmt sich die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein von links einlaufendes Teilchen durch den Potentialwall hindurch tunnelt, zu:

$$T(E) = |S(E)|^2 = \left(1 + \frac{V^2}{4E(V-E)} \sinh^2 \kappa a \right)^{-1}. \quad (4.40)$$

Für große $\kappa a = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V-E)} a^2 \gg 1$, d.h. hohe und/oder breite Potentialbarrieren, vereinfacht sich das Ergebnis zu

$$T(E) \simeq 16 \frac{E(V-E)}{V^2} e^{-2a\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V-E)}}. \quad (4.41)$$

Die Tunnelwahrscheinlichkeit nimmt exponentiell mit der Barrierenbreite und der Wurzel der Barrierenhöhe ab. (NB: In der Regel dominiert die Exponentialfunktion

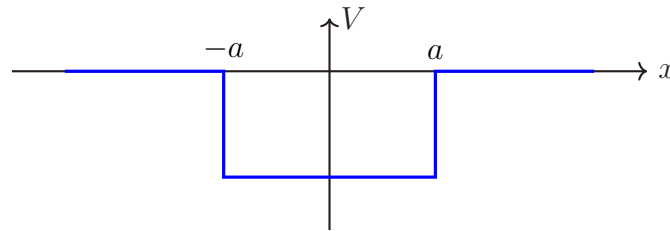
die Tunnelwahrscheinlichkeit, so dass die Berechnung des Exponenten bereits eine gute Abschätzung liefert.)

Klassisch verboten ist der Tunneleffekt ein genuin quantenmechanisches Phänomen, dass in vielen Systemen anzutreffen ist (α -Zerfall, Ladungsfluss durch Isolatoren, Feldemission, Tunneldioden, etc.).

4.5 Resonanzen

Als weiteres wichtiges Beispiel betrachten wir gebundene Zustände im Potentialtopf:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } |x| > a, \\ -V < 0 & \text{für } |x| < a. \end{cases} \quad (4.42)$$



Die Zustände sind gebunden, wenn sie eine Energie $E < 0$ haben, d.h. der Außenbereich $|x| > a$ klassisch verboten ist. Das Potential ist zwar symmetrisch um $x = 0$, d.h. symmetrisch unter $x \rightarrow -x$, die Eigenfunktionen zum Hamilton-Operator können allerdings symmetrisch oder antisymmetrisch sein bzw. gerade oder ungerade; unsere Ansätze lauten entsprechend:

$$\text{gerade : } \psi_E(x) = \begin{cases} \alpha \cos qx & \text{im Topf } |x| < a, \quad q = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E + V)} \\ \gamma e^{-\kappa x} & \text{für } x > a, \\ \gamma e^{\kappa x} & \text{für } x < -a, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-E)}, E < 0. \end{cases} \quad (4.43)$$

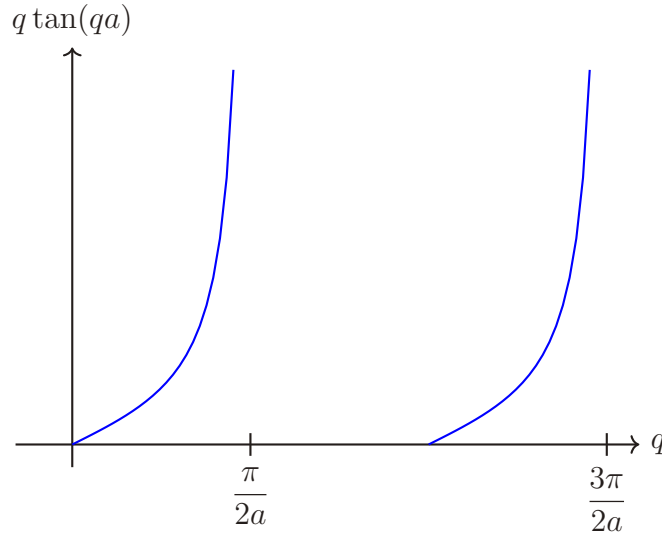
$$\text{ungerade : } \psi_E(x) = \begin{cases} \alpha \sin qx & \text{im Topf } |x| < a, \quad q = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E + V)} \\ \gamma e^{-\kappa x} & \text{für } x > a, \\ -\gamma e^{\kappa x} & \text{für } x < -a, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-E)}, E < 0. \end{cases} \quad (4.44)$$

Stetigkeit und Differenzierbarkeit implizieren z.B. für den geraden Fall:

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \cos qa = \gamma e^{-\kappa a} \\ \alpha q \sin qa = \gamma \kappa e^{-\kappa a} \end{array} \right\} \Rightarrow q \tan qa = \kappa. \quad (4.45)$$

Ähnlich folgt für den ungeraden Fall: $q \cot qa = -\kappa$.

Für kleine V ist q sehr klein, so dass Gl. (4.45) nur für einen Wert von E erfüllt werden kann.



Mit zunehmendem V findet man eine zunehmende Zahl von gebundenen Zuständen, abwechselnd gerade und ungerade. Für endliches V bleibt die Zahl der gebundenen Zustände endlich. Betrachten wir nun wieder von links einlaufende Zustände mit $E > 0$, d.h. Streuzustände. Bei Anfangsamplitude α_+ gilt der Ansatz

$$\psi_E(x) = \begin{cases} \alpha_+ e^{ipx} + \alpha_- e^{-ipx} & \text{für } x < -a, \quad p = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E} \\ \beta_+ e^{iqx} + \beta_- e^{-iqx} & \text{für } |x| < a, \quad q = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E + V)} \\ \alpha_+ S(E) e^{ip(x-a)} & \text{für } x > a, \end{cases} \quad (4.46)$$

mit $E > 0$ und der Transmissionsamplitude $S(E)$. Stetigkeit und Differenzierbarkeit bei $x = \pm a$ liefert 4 Bedingungen für die 4 Unbekannten α_- , β_+ , β_- , $S(E)$. Die Rechnung ist länglich, aber folgender Zwischenschritt ist nützlich:

$$\begin{aligned} \frac{\alpha_-}{\alpha_+} &= \frac{i}{2} \left(\frac{q}{p} - \frac{p}{q} \right) e^{-2ipa} S(E) \sin 2aq \\ \frac{\beta_+}{\alpha_+} &= \frac{1}{2} \left(\frac{p}{q} + 1 \right) e^{-ia(p+q)} S(E) \\ \frac{\beta_-}{\alpha_+} &= \frac{1}{2} \left(\frac{p}{q} - 1 \right) e^{ia(q-p)} S(E) \end{aligned} \quad (4.47)$$

mit Transmissionsamplitude

$$S(E) = \left(\cos 2aq - \frac{i}{2} \left(\frac{p}{q} + \frac{q}{p} \right) \sin 2aq \right)^{-1}, \quad (4.48)$$

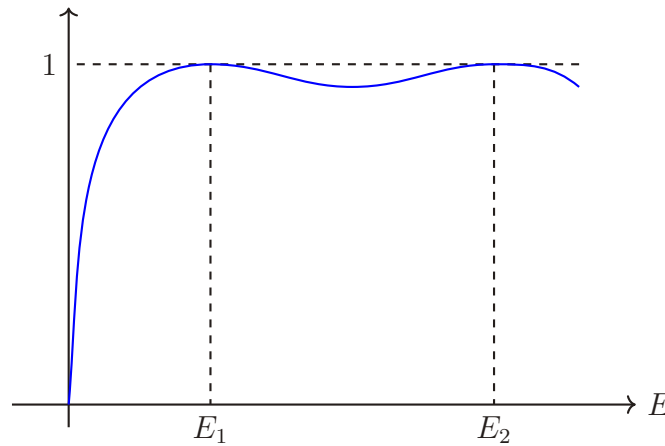
womit das Problem vollständig gelöst ist. Die Transmissionswahrscheinlichkeit ergibt sich zu

$$\begin{aligned} T(E) = |S(E)|^2 &= \left(\cos^2 2aq + \underbrace{\frac{1}{4} \left(\frac{p}{q} + \frac{q}{p} \right)^2}_{=4 + \frac{V^2}{E(E+V)}} \sin^2 2aq \right)^{-1} \\ &= \left(1 + \frac{V^2}{4E(E+V)} \sin^2 2aq \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (4.49)$$

$T(E)$ ist ≤ 1 , wobei das Gleichheitszeichen für $\sin 2aq = 0$ gilt, d.h.

$$\Rightarrow 2aq = n\pi \quad \Rightarrow \quad E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{8ma^2} - V, \quad n = 1, 2, \dots \quad (4.50)$$

D.h. fliegt ein Teilchen mit dieser Energie $E = E_n$ ein, wird das Potential vollständig transparent. Stromerhaltung verlangt nun, dass gleichzeitig die Reflexion verschwindet, d.h. $\alpha_-(E_n) = 0$, was in der Tat an Gl. (4.47) ablesbar ist.



Diese Maxima von T heißen *Resonanzen*. Eine weitere wichtige Eigenschaft der Transmissionsamplitude $S(E)$ lässt sich in diesem Beispiel gut studieren: $S(E)$ hat Pole bei

$$\cos 2aq = \frac{i}{2} \left(\frac{p}{q} + \frac{q}{p} \right) \sin 2aq. \quad (4.51)$$

Diese Gleichung hat nur Lösungen für imaginäre p . Ist $\text{Im } p > 0$, so fallen der transmittierte und der reflektierte Anteil exponentiell ab. Für endliche β_+ und β_- muss an den Polen von $S(E)$ wegen Gl. (4.47) gelten, dass $\alpha_+ = 0$. Also gibt es auch keine exponentiell nach $x \rightarrow -\infty$ anwachsende einlaufende Welle. Diese exponentiell nach den Seiten abfallende Lösung entspricht offensichtlich den gebundenen Zuständen. In der Tat entspricht die Polbedingung genau der Bedingung für gebundene Zustände, denn

$$\begin{aligned} \tan 2aq &= \frac{\sin 2aq}{\cos 2aq} = \frac{2}{i} \frac{1}{\frac{p}{q} + \frac{q}{p}} \\ &= 2(\cot aq - \tan aq)^{-1} \Rightarrow \cot aq - \tan aq = \frac{ip}{q} - \frac{q}{ip}. \end{aligned} \quad (4.52)$$

Die Lösungen dieser Gleichung sind

$$q \cot aq = ip, \quad q \tan aq = -ip, \quad (4.53)$$

was mit $p = i\kappa$ genau den in Gl. (4.45) gefundenen Bedingungen für gebundene Zustände entspricht.

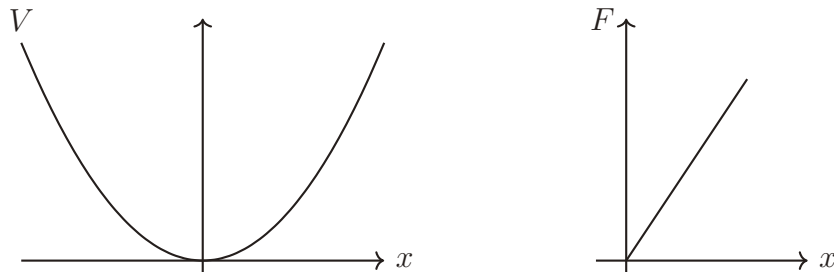
Die Polstellen der Transmissions- oder Streuamplitude $S(E)$ entsprechen den Energien der gebundenen Zustände. Diese Resonanzen sind nicht nur für Potentialtöpfe, sondern auch für andere Potentiale zu finden. Sie sind ein wichtiges Konzept in der Quantenmechanik und deren relativistische Verallgemeinerung der Quantenfeldtheorie. Dieses Konzept spielt eine zentrale Rolle in der Streutheorie.

5 Der harmonische Oszillator

Der harmonische Oszillator ist das wichtigste Beispiel der Quantenmechanik. Er taucht in vielen Teildisziplinen der modernen Physik immer wieder auf fundamentalem Niveau auf, z.B. in der Quantenfeldtheorie, der Quantenoptik, der Festkörperphysik, etc. Ein elementares Verständnis des harmonischen Oszillators ist daher besonders wichtig.

5.1 Algebraische Lösung des eindimensionalen harmonischen Oszillators

In der stationären Schrödinger-Gleichung ist der eindimensionale harmonische Oszillator definiert durch das harmonische Potential $V = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ mit der Frequenz ω und der Masse m , welches klassisch zu einer linearen Kraft mit Federkonstanten $k = m\omega^2$ führt.



Klassisch hat das System keine intrinsische Längenskala. Jede beliebige Auslenkung ist in gleicher Weise möglich.

Der quantenmechanische Hamilton-Operator lautet

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (5.1)$$

und führt zur stationären Schrödinger-Gleichung im Ortsraum:

$$E\psi_E(x') = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx'^2} \psi_E(x') + \frac{1}{2}m\omega^2 x'^2 \psi_E(x'). \quad (5.2)$$

Aus Masse m , Kreisfrequenz ω und der Naturkonstanten \hbar lässt sich nun eine Längenskala bilden,

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad (5.3)$$

die für den quantenmechanischen harmonischen Oszillator charakteristisch ist. In makroskopischen Einheiten ergeben sich jedoch sehr kleine Zahlen,

$$\frac{x_0}{[1\text{m}]} \simeq 10^{-17} \left(\frac{[1\text{kg}]}{m} \right)^{1/2} \left(\frac{[1\text{Hz}]}{\omega} \right)^{1/2}. \quad (5.4)$$

Die Schrödinger-Gleichung ließe sich nun mit Standardmethoden für Differenzialgleichungen dieses Typs (z.B. Potenzreihenentwicklung) im Ortsraum lösen. Die besondere Struktur des harmonischen Oszillators wird jedoch besonders bei der operatoralgebraischen Lösung deutlich. Dazu führen wir die folgenden Leiteroperatoren ein:

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{x_0} + i \frac{x_0}{\hbar} p \right), \quad (\text{Absteigeoperator}) \\ a^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{x_0} - i \frac{x_0}{\hbar} p \right), \quad (\text{Aufsteigeoperator}). \end{aligned} \quad (5.5)$$

(NB: Diese nennt man auch in anderen Kontexten Vernichter und Erzeuger.)

Der Grund für die Namensgebung wird gleich deutlich. a und a^\dagger sind weder selbstadjungiert noch kompatibel miteinander, denn

$$\begin{aligned} [a, a^\dagger] &= \frac{1}{2} \left[\frac{x}{x_0} + i \frac{x_0}{\hbar} p, \frac{x}{x_0} - i \frac{x_0}{\hbar} p \right] \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{x_0^2} \underbrace{[x, x]}_{=0} + \frac{x_0^2}{\hbar^2} \underbrace{[p, p]}_{=0} + \frac{i}{\hbar} \underbrace{[p, x]}_{=-i\hbar} - \frac{i}{\hbar} \underbrace{[x, p]}_{=i\hbar} \right) \\ &= 1 \end{aligned} \quad (5.6)$$

Da a und a^\dagger jeweils mit sich selbst vertauschen, erhalten wir die Vertauschungsregeln der Leiteroperatoren, die Leiteroperatoralgebra:

$$[a, a] = 0, \quad [a^\dagger, a^\dagger] = 0, \quad [a, a^\dagger] = 1. \quad (5.7)$$

Weiterhin gilt:

$$\begin{aligned} a^\dagger a &= \frac{1}{2} \left(\frac{x}{x_0} - i \frac{x_0}{\hbar} p \right) \left(\frac{x}{x_0} + i \frac{x_0}{\hbar} p \right) \\ &= \frac{1}{2} \frac{x^2}{x_0^2} + \frac{1}{2} \frac{x_0^2}{\hbar^2} p^2 + \frac{i}{2\hbar} [x, p] \\ &= \frac{m\omega}{2\hbar} x^2 + \frac{1}{2m\omega\hbar} p^2 - \frac{1}{2}, \end{aligned} \quad (5.8)$$

so dass der Hamilton-Operator durch $a^\dagger a$ ausgedrückt werden kann:

$$H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) =: \hbar\omega \left(N + \frac{1}{2} \right). \quad (5.9)$$

Hier haben wir den Besetzungszahloperator N eingeführt. Er ist selbstadjungiert,

$$N^\dagger = (a^\dagger a)^\dagger = a^\dagger (a^\dagger)^\dagger = a^\dagger a = N, \quad (5.10)$$

und nicht-negativ:

$$\langle \psi | N | \psi \rangle = \langle \psi | a^\dagger a | \psi \rangle = \langle \phi | \phi \rangle \geq 0, \quad (5.11)$$

mit $|\phi\rangle = a|\psi\rangle$. Die Eigenwerte und Eigenvektoren von N (und damit auch von H) lassen sich nun algebraisch bestimmen; d.h. nur die Leiteroperatoralgebra, nicht aber die konkrete Darstellung (5.5) wird verwendet.

Sei $|n\rangle$ ein Eigenzustand von N mit Eigenwert n ,

$$N|n\rangle = n|n\rangle, \quad n \stackrel{(5.11)}{\geq} 0. \quad (5.12)$$

Der Eigenwert n wird auch Besetzungszahl genannt. N erfüllt folgende Vertauschungsrelationen:

$$\begin{aligned} [N, a^\dagger] &= [a^\dagger a, a^\dagger] = a^\dagger \underbrace{[a, a^\dagger]}_{=1} + \underbrace{[a^\dagger, a^\dagger]}_{=0} a = a^\dagger, \\ [N, a] &= [a^\dagger a, a] = a^\dagger \underbrace{[a, a]}_{=0} + \underbrace{[a^\dagger, a]}_{=-1} a = -a. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} N(a^\dagger |n\rangle) &= a^\dagger N|n\rangle + \underbrace{[N, a^\dagger]}_{=a^\dagger} |n\rangle = a^\dagger (N+1)|n\rangle \\ &= (n+1)a^\dagger |n\rangle, \\ N(a|n\rangle) &= aN|n\rangle + \underbrace{[N, a]}_{=-a} |n\rangle = a(N-1)|n\rangle \\ &= (n-1)a|n\rangle, \end{aligned} \quad (5.14)$$

d.h. $a^\dagger |n\rangle$ und $a|n\rangle$ sind jeweils auch Eigenvektoren von N mit Eigenwert $(n+1)$ bzw. $(n-1)$.

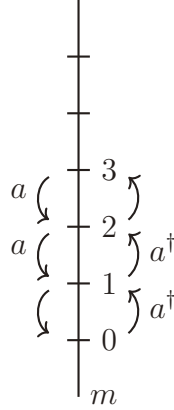
$$\left\{ \begin{array}{c} a^\dagger \\ a \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{c} \text{erhöht} \\ \text{erniedrigt} \end{array} \right\} \quad \text{also die Besetzungszahl um eins.} \quad (5.15)$$

Entsprechendes gilt für Potenzen : $(a^\dagger)^m$ erhöht und $(a)^m$ erniedrigt die Besetzungszahl um m . Was ist der kleinste Eigenwert (und damit der Grundzustand)?

Wegen

$$\langle n|N|n\rangle = \langle n|a^\dagger a|n\rangle = n\langle n|n\rangle \quad (5.16)$$

ist für $n \neq 0$ der Vektor $a|n\rangle$ ungleich dem Nullvektor, falls $|n\rangle$ auch nicht der Nullvektor ist. Deshalb ist mit $n \neq 0$ auch $n - 1$ ein Eigenvektor von N . Da die Eigenwerte von N aber nicht-negativ sind, muss $n \in \mathbb{N}_0$ gelten, so dass der kleinste Eigenwert $= 0$ ist.



Der zugehörige Eigenvektor ist der Grundzustand $|0\rangle$, der folglich von a annihilert wird:

$$N|0\rangle = 0 \quad \Leftrightarrow \quad a|0\rangle = 0. \quad (5.17)$$

Aufbauend auf dem Grundzustand können nun alle weiteren Eigenzustände konstruiert werden,

$$|n\rangle \sim (a^\dagger)^n |0\rangle, \quad \text{hat Eigenwert } n \in \mathbb{N}_0. \quad (5.18)$$

Nun habe $|n-1\rangle$ die Norm 1, d.h. $\langle n-1|n-1\rangle = 1$. Sei $|n\rangle = \beta a^\dagger |n-1\rangle$ ebenfalls normiert, so folgt

$$1 = \langle n|n\rangle = |\beta|^2 \langle n-1| \underbrace{aa^\dagger}_{=N+1} |n-1\rangle = \beta^2 (n-1+1) \underbrace{\langle n-1|n-1\rangle}_{=1}. \quad (5.19)$$

Ist der Grundzustand $|0\rangle$ auf 1 normiert, sind die angeregten Zustände

$$\begin{aligned} |n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle \\ \left(\right. &= \frac{1}{\sqrt{n}} a^\dagger |n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} (a^\dagger)^2 |n-2\rangle = \dots \end{aligned} \quad (5.20)$$

ebenfalls auf 1 normiert. Da die Zustände aus dem Grundzustand erzeugt werden, kann das Spektrum nur entartet sein (d.h. zwei oder mehrere Eigenvektoren haben

den gleichen Eigenwert), wenn der Grundzustand entartet wäre. Das dies nicht der Fall ist, zeigen wir unten.

Damit haben wir das Eigenwertspektrum und die Eigenwerte von N vollständig gefunden. Damit ist auch der Hamilton-Operator bereits diagonalisiert, denn

$$H|n\rangle = \hbar\omega \left(N + \frac{1}{2} \right) |n\rangle = E_n |n\rangle, \quad \text{mit } E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (5.21)$$

Die Leiteroperatoren erhöhen bzw. erniedrigen die Energie um $\hbar\omega$. Das Spektrum ist äquidistant.

5.2 Ortsraumdarstellung des harmonischen Oszillators

Die Ortsraumdarstellung der Eigenfunktionen $|n\rangle$ ergibt sich direkt aus der Darstellung der Leiteroperatoren (5.5), die im Ortsraum lautet:

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{x_0} + i \frac{x_0}{\hbar} p \right) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x'}{x_0} + x_0 \frac{\partial}{\partial x'} \right) \\ a^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{x_0} - i \frac{x_0}{\hbar} p \right) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x'}{x_0} - x_0 \frac{\partial}{\partial x'} \right) \end{aligned} \quad (5.22)$$

mit $p \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x'}$. Im Ortsraum lautet daher die Grundzustandsgleichung Gl. (5.17):

$$\begin{aligned} a|0\rangle = 0 &\Rightarrow \langle x'|a|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x'}{x_0} + x_0 \frac{\partial}{\partial x'} \right) \underbrace{\langle x'|0\rangle}_{=\psi_0(x')} = 0 \\ &\Rightarrow \left(\frac{x'}{x_0} + x_0 \frac{\partial}{\partial x'} \right) \psi_0(x') = 0. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist eine Gaußfunktion,

$$\psi_0(x') = \left(\frac{1}{\pi x_0^2} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{x'^2}{2x_0^2}}. \quad (5.24)$$

Den Vorfaktor haben wir hier bereits durch Normierung festgelegt, denn

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_0(x')|^2 dx' = \frac{1}{\sqrt{\pi x_0^2}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x'^2}{x_0^2}} dx'}_{=\sqrt{\pi} x_0} = 1. \quad (5.25)$$

Da die Lösung eindeutig ist, ist damit auch der Grundzustand des harmonischen Oszillators eindeutig. Wir stellen fest, dass die Längenskala x_0 die Breite der Gaußfunktion festlegt. D.h. x_0 ist ein Maß für die Lokalisierung des Teilchens im Grundzustand.

Mit Hilfe des Aufsteigeoperators lassen sich die Wellenfunktionen der angeregten Zustände im Ortsraum direkt erzeugen:

$$\psi_n(x') = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n \psi_0(x') = \frac{1}{\sqrt{n!}} \frac{1}{2^{\frac{n}{2}}} \left(\frac{x'}{x_0} - x_0 \frac{\partial}{\partial x'} \right)^n \left(\frac{1}{\pi x_0^2} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{x'^2}{2x_0^2}}. \quad (5.26)$$

Z.B. der erste angeregte Zustand ist

$$\psi_1(x') = \frac{\sqrt{2}}{x_0} x' \psi_0(x'). \quad (5.27)$$

Da die Gaußfunktion genau der erzeugenden Funktion der Hermite-Polynome $H_n(x)$ entspricht, sind die höheren angeregten Zustände alle proportional zum Grundzustand multipliziert mit einem Hermite-Polynom:

$$\psi_n(x') = \left(\frac{1}{\pi x_0^2} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n \left(\frac{x'}{x_0} \right) e^{-\frac{x'^2}{2x_0^2}}, \quad (5.28)$$

mit den Hermite-Polynomen

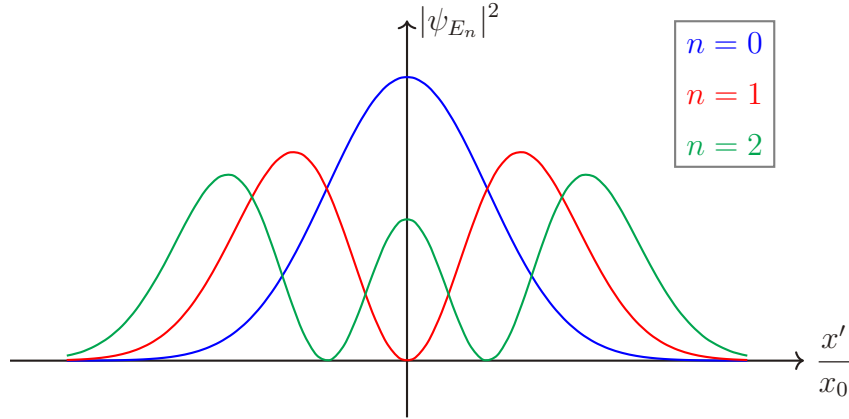
$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1, \\ H_1(\xi) &= 2\xi, \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2, \\ H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi, \\ H_4(\xi) &= 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12, \\ H_5(\xi) &= 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi, \quad \text{usw.} \end{aligned} \quad (5.29)$$

Nach Konstruktion bilden die Zustände $\psi_n(x')$ ein vollständiges orthonormiertes Funktionensystem.

$$\delta_{nm} = \langle n|m \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \langle n|x' \rangle \langle x'|m \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \psi_n^*(x') \psi_m(x'). \quad (5.30)$$

Die Lösung des harmonischen Oszillators lässt sich direkt auf höhere Dimensionen verallgemeinern. Betrachten wir z.B. den 3-dimensionalen harmonischen Oszillator, so zerfällt der Hamilton-Operator in eine Summe von drei 1-dimensionalen harmonischen Oszillatoren:

$$H_{3D} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \mathbf{x}^2 = \sum_{i=1}^3 H(x_i, p_i), \quad (5.31)$$



mit $H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$. Damit faktorisiert die Wellenfunktion,

$$\psi_{3D}(\mathbf{x}') = \psi_1(x'_1)\psi_2(x'_2)\psi_3(x'_3), \quad (5.32)$$

d.h., die Energieeigenfunktionen sind

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(\mathbf{x}') = \psi_{n_1}(x'_1)\psi_{n_2}(x'_2)\psi_{n_3}(x'_3) \quad (5.33)$$

mit den Energieeigenwerten

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \hbar\omega \sum_{i=1}^3 \left(n_i + \frac{1}{2} \right). \quad (5.34)$$

5.3 Orts- und Impulsunschärfe

Praktische Rechnungen können nun vollständig mit Hilfe der Leiteroperatoralgebra durchgeführt werden. Dazu drücken wir Orts- und Impulsoperatoren durch die Leiteroperatoren aus:

$$\begin{aligned} x &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} (a + a^\dagger), \\ p &= i \frac{\hbar}{x_0} \frac{1}{\sqrt{2}} (a^\dagger - a). \end{aligned} \quad (5.35)$$

Wir wissen bereits, wie a^\dagger auf normierte Energieeigenzustände wirkt:

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle, \quad \text{bzw. } a^\dagger |n-1\rangle = \sqrt{n} |n\rangle. \quad (5.36)$$

Multiplikation mit a liefert

$$\begin{aligned}\sqrt{n}a|n\rangle &= aa^\dagger|n-1\rangle = \left(\underbrace{a^\dagger a}_{=N} + \underbrace{[a, a^\dagger]}_{=1}\right)|n-1\rangle \\ &= (N+1)|n-1\rangle = n|n-1\rangle,\end{aligned}$$

d.h. die Wirkung von a auf Energieeigenzustände ist

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle. \quad (5.37)$$

Da Ort und Impuls linear von a und a^\dagger abhängen, sind $x|n\rangle$ und $p|n\rangle$ Linearkombinationen der Energieeigenzustände $|n-1\rangle$ und $|n+1\rangle$. Daraus folgt unmittelbar:

$$\langle n|x|n\rangle = 0 = \langle n|p|n\rangle, \quad (5.38)$$

d.h. im Wahrscheinlichkeitsmittel befindet sich ein quantenmechanisches Teilchen im harmonischen Oszillatorpotential im Ursprung und hat im Mittel verschwindenden Impuls. Für hohe Energien gehen die stationären Zustände also nicht, wie vielleicht naiv erwartet, in klassische Oszillatorbewegungen über.

Als nächstes betrachten wir

$$\begin{aligned}x^2 &= \frac{x_0^2}{2} ((a^\dagger)^2 + a^2 + a^\dagger a + aa^\dagger), \\ p^2 &= -\frac{\hbar^2}{2x_0^2} ((a^\dagger)^2 - a^2 - a^\dagger a + aa^\dagger).\end{aligned} \quad (5.39)$$

Wegen (5.36) und (5.37) können zum Erwartungswert bezüglich $|n\rangle$ nur die Terme mit gleich vielen a und a^\dagger Leiteroperatoren beitragen:

$$\begin{aligned}\langle n|x^2|n\rangle &= \frac{x_0^2}{2} \langle n| \left(\underbrace{a^\dagger a}_{=N} + \underbrace{aa^\dagger}_{=N+1} \right) |n\rangle = \frac{x_0^2}{2} \langle n|(2N+1)|n\rangle \\ &= x_0^2 \left(n + \frac{1}{2} \right),\end{aligned} \quad (5.40)$$

$$\langle n|p^2|n\rangle = \frac{\hbar^2}{2x_0^2} \langle n| \left(\underbrace{a^\dagger a}_{=N} + \underbrace{aa^\dagger}_{=N+1} \right) |n\rangle = \frac{\hbar^2}{x_0^2} \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (5.41)$$

Wegen (5.38) entsprechen Gl. (5.40) und (5.41) gleichzeitig den mittleren Schwankungsquadraten. Damit erhalten wir die Unschärferelation

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p)^2 \rangle = \langle n|x^2|n\rangle \langle n|p^2|n\rangle = \frac{\hbar^2}{x_0^2} x_0^2 \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (5.42)$$

Der Grundzustand $n = 0$ erfüllt damit die Unschärferelation minimal,

$\langle(\Delta x)^2\rangle\langle(\Delta p)^2\rangle = \frac{\hbar^2}{4}$. Da der Faktor $\frac{1}{2}$ in Gl. (5.40) und (5.41) den gleichen Ursprung hat wie die Grundzustandsenergie, sind die Existenz der Grundzustandsenergie und die Unschärferelation direkt miteinander verknüpft. Mit zunehmendem n sind die Zustände aber zunehmend im Orts- und im Impulsraum delokalisiert.

(NB: Viele Systeme der modernen Physik lassen sich auf ungekoppelte Systeme von harmonischen Oszillatoren abbilden, so z.B. atomare Schwingungsbewegungen in Molekülen, in Kristallgittern, ebenso wie die quantisierten Anregungen des elektromagnetischen Strahlungsfeldes (beschrieben durch die quellenfreien Maxwell-Gleichungen). In all diesen Systemen erzeugt a^\dagger bzw. vernichtet a eine quantisierte Anregung. Der Besetzungszahloperator N zählt dann die Zahl der Phononen (bzw. Photonen) im Kristall (bzw. im Strahlungsfeld). In diesen Systemen können also die höheren Anregungen als höhere Teilchenzahl uminterpretiert werden.)

5.4 Kohärente Zustände

Auf der Suche nach Zuständen, die im klassischen Grenzfall tatsächlich Schwingungsbewegungen im mittleren Ort und Impuls ausführen, versuchen wir im Folgenden Energieeigenfunktionen geeignet zu überlagern. Wichtiges Kriterium dabei ist, dass die resultierenden Wellenpakete nicht zerfließen und die Unschärferelation auch nach langen Zeiten noch möglichst minimal erfüllen. Wir wissen, dass letzteres für den Grundzustand erfüllt ist. Dies bleibt auch gültig, wenn wir den Grundzustand verschieben:

$$\psi_\xi(x') = \psi_0(x' - x_d), \quad x_d = \sqrt{2}\xi x_0, \quad (5.43)$$

d.h. wir messen die Verschiebung im x_d in Einheiten der Längenskala x_0 mit der dimensionslosen Zahl ξ . Die Verschiebung lässt sich mit dem Translationsoperator erzeugen; dazu fassen wir zunächst $\psi_\xi(x')$ als Projektion eines Kets $|\xi\rangle$ in den Ortsraum auf,

$$\psi_\xi(x') = \langle x' | \xi \rangle. \quad (5.44)$$

Der Zusammenhang mit dem Grundzustand ist dann gegeben durch

$$|\xi\rangle = T(x_d)|0\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}x_d p}|0\rangle \equiv e^{\xi a^\dagger - \xi a}|0\rangle. \quad (5.45)$$

Wir verwenden nun die Baker-Campbell-Hausdorff-Formel

$$e^A e^B = e^{A+B+\frac{1}{2}[A,B]} \quad \text{für } [A,B] \sim \mathbb{1}. \quad (5.46)$$

Damit folgt

$$\begin{aligned} e^{\xi a^\dagger - \xi a} &= e^{\xi a^\dagger} e^{-\xi a} e^{-\frac{1}{2}[a^\dagger, -a]\xi^2} \\ &= e^{-\frac{\xi^2}{2}} e^{\xi a^\dagger} e^{-\xi a}. \end{aligned} \quad (5.47)$$

Weil a den Grundzustand annihiliert, gilt

$$e^{-\xi a}|0\rangle = \left(1 - \xi a + \frac{1}{2}\xi^2 a^2 - \dots\right)|0\rangle = |0\rangle, \quad (5.48)$$

und wir erhalten

$$|\xi\rangle = e^{-\frac{\xi^2}{2}} e^{\xi a^\dagger} |0\rangle. \quad (5.49)$$

Dieser Zustand ist Eigenzustand des Absteigeoperators. Um dies zu zeigen, verwenden wir (vgl. Übungen)

$$\begin{aligned} e^{-\xi a^\dagger} a e^{\xi a^\dagger} &= a - \xi \underbrace{[a^\dagger, a]}_{=-1} + \frac{\xi^2}{2} \underbrace{[a^\dagger, [a^\dagger, a]]}_{=-1} + \dots \\ &= a + \xi, \end{aligned} \quad (5.50)$$

woraus folgt, dass

$$\begin{aligned} a|\xi\rangle &= a e^{-\frac{\xi^2}{2}} e^{\xi a^\dagger} |0\rangle = e^{-\frac{\xi^2}{2}} e^{\xi a^\dagger} (a + \xi) |0\rangle \\ &= \xi |\xi\rangle. \end{aligned} \quad (5.51)$$

Damit ist $|\xi\rangle$ also ein Eigenket von a mit Eigenwert ξ . Im Übrigen ist es nützlich, auch komplexe Verschiebungen $\xi \in \mathbb{C}$ zuzulassen. Berücksichtigt man dies, so ergibt sich

$$|\xi\rangle = e^{-\frac{|\xi|^2}{2}} e^{\xi a^\dagger} |0\rangle. \quad (5.52)$$

Entwickeln wir die Exponentialfunktion,

$$|\xi\rangle = e^{-\frac{|\xi|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} \underbrace{(a^\dagger)^n |0\rangle}_{=\sqrt{n!}|n\rangle} = e^{-\frac{|\xi|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle, \quad (5.53)$$

so sehen wir, dass diese Zustände eine Überlagerung unendlich vieler Energieeigenzustände sind. Da wir die Zeitentwicklung der Energieeigenzustände kennen, ergibt sich direkt die Zeitentwicklung (mit $|\xi, t=0\rangle = |\xi\rangle$):

$$\begin{aligned} |\xi, t\rangle &= e^{-\frac{|\xi|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi^n}{\sqrt{n!}} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |n\rangle \\ &= e^{-\frac{i}{2}\omega t} \left(e^{-\frac{|\xi|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\xi e^{-i\omega t})^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \right) \\ &= e^{-\frac{i}{2}\omega t} |\xi(t)\rangle, \quad \text{mit } \xi(t) = \xi e^{-i\omega t}. \end{aligned} \quad (5.54)$$

Diese wichtige Beobachtung besagt, dass ein anfänglicher Zustand $|\xi\rangle$ zu allen Zeiten ein solcher Zustand mit oszillierendem Eigenwert $\xi(t) = e^{-i\omega t}\xi$ bleibt. Diese Eigenschaft definiert einen kohärenten Zustand. Im Ortsraum finden wir damit direkt die zugehörige Wellenfunktion

$$\psi_\xi(x', t) = \langle x' | \xi, t \rangle = e^{-\frac{i}{2}\omega t} \psi_0(x' - x_d e^{-i\omega t}) \quad (5.55)$$

und die Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$|\psi_\xi(x', t)|^2 = |\psi_0(x' - x_d(t))|^2, \quad \text{mit } x_d(t) = x_d \cos(\omega t). \quad (5.56)$$

Im Ortsraum entspricht die Wahrscheinlichkeitsdichte des kohärenten Zustands also einer harmonischen Schwingung der Grundzustandswellenfunktion um den Ursprung.

Zur Berechnung von Erwartungswerten und Unschärfen bezüglich eines kohärenten Zustands ist die Eigenwertgleichung $a|\xi\rangle = \xi|\xi\rangle$ wieder sehr nützlich:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_\xi &= \langle \xi | x | \xi \rangle = \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\langle \xi | a + a^\dagger | \xi \rangle) = \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\xi + \xi^*) \\ &= \sqrt{2} x_0 \operatorname{Re} \xi, \end{aligned} \quad (5.57)$$

wobei wir $\langle \xi | \xi \rangle = 1$ benutzt haben. Für den mittleren Impuls gilt

$$\langle p \rangle_\xi = \langle \xi | p | \xi \rangle = i \frac{\hbar}{\sqrt{2} x_0} (\langle \xi | a^\dagger - a | \xi \rangle) = \sqrt{2} \frac{\hbar}{x_0} \operatorname{Im} \xi. \quad (5.58)$$

Für zeitabhängige $\xi(t)$ gilt folglich

$$\langle x \rangle_{\xi(t)} = x_d \cos \omega t, \quad \text{und } \langle p \rangle_{\xi(t)} = -m\omega x_d \sin \omega t \equiv m \frac{d}{dt} \langle x \rangle_{\xi(t)}. \quad (5.59)$$

Die Orts- und Impulserwartungswerte verhalten sich also genauso, wie die Koordinaten und Impulse eines klassischen harmonischen Oszillators. Analog findet man

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle_\xi &= \frac{x_0^2}{2} \langle (a^\dagger)^2 + 2a^\dagger a + a^2 + 1 \rangle_\xi = \frac{x_0^2}{2} + \langle x \rangle_\xi^2 \\ \langle p^2 \rangle_\xi &= -\frac{\hbar^2}{2x_0^2} \langle (a^\dagger)^2 - 2a^\dagger a + a^2 - 1 \rangle_\xi = \frac{\hbar^2}{2x_0^2} + \langle p \rangle_\xi^2 \end{aligned} \quad (5.60)$$

und gleichermaßen für $\xi \rightarrow \xi(t)$, so dass wir für die Varianzen

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{x_0^2}{2}, \quad \langle (\Delta p)^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2x_0^2} \quad (5.61)$$

erhalten. Es folgt die Unschärfebeziehung

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p)^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4}, \quad (5.62)$$

d.h. die kohärenten Zustände erfüllen die Unschärferelation minimal. Kohärente Zustände sind also nicht-zerfließende minimal unscharfe oszillierende Wellenpakete und damit das quantenmechanische Analogon zum klassischen harmonischen Oszillator.

6 Symmetrien in der Quantenmechanik

Symmetrien spielen eine große Rolle in der Physik. Zum einen liefern Symmetrien große Hilfestellung bei der Konstruktion einer geeigneten Beschreibung eines Systems (z.B. in der Form von Bewegungsgleichungen). Zum anderen sind Symmetrien über das Noether-Theorem direkt mit Erhaltungsgrößen verknüpft, die oft die Lösung eines Systems stark vereinfachen.

In der Quantenmechanik verstehen wir unter Symmetrie die Eigenschaft eines Systems, unter bestimmten Transformationen die Wahrscheinlichkeiten und Eigenwerte von Observablen zu erhalten. Eine Symmetrie ist also eine Abbildung Γ , die bijektiv auf dem Raum der (physikalisch realisierbaren) Zustände wirkt und die Übergangswahrscheinlichkeiten erhält:

$$|\langle\phi|\psi\rangle|^2 = |\langle\Gamma\phi|\Gamma\psi\rangle|^2. \quad (6.1)$$

Wir haben bereits bei den Translationen und Zeitentwicklungen gesehen, dass unitäre Operatoren eine solche Wahrscheinlichkeitserhaltende Eigenschaft haben.

(NB: In der Tat besagt das Wigner-Theorem, dass Γ entweder linear unitär oder anti-linear anti-unitär sein muss, vg. Galindo & Pascual, *Quantum Mechanics I*).

Im Folgenden werden wir neben den bereits diskutierten Translationen und der Zeitentwicklung noch weitere wichtige Symmetrien vorstellen.

6.1 Raumspiegelungen

Unter einer Raumspiegelung bzw. Paritätstransformation P ändert sich das Vorzeichen aller räumlichen Koordinaten,

$$P : \quad \mathbf{x}' \rightarrow -\mathbf{x}'. \quad (6.2)$$

Nun muss ein unitärer Operator existieren, der diese Raumspiegelung auf dem quantenmechanischen Zustandsraum implementiert:

$$|\psi\rangle \rightarrow |\tilde{\psi}\rangle = \Gamma(P)|\psi\rangle, \quad \Gamma^\dagger(P) = \Gamma^{-1}(P). \quad (6.3)$$

Für Operatoren muss entsprechend gelten:

$$\tilde{A} = \Gamma(P)A\Gamma^\dagger(P). \quad (6.4)$$

In der Ortsraumdarstellung ergibt sich

$$\tilde{\psi}(\mathbf{x}') = \langle \mathbf{x}' | \tilde{\psi} \rangle = \langle \mathbf{x}' | \Gamma(P) | \psi \rangle \stackrel{!}{=} \langle -\mathbf{x}' | \psi \rangle = \psi(-\mathbf{x}'), \quad (6.5)$$

d.h. $\langle \mathbf{x}' | \Gamma(P) \equiv \langle -\mathbf{x}' |$. Im Ortsraum lässt sich die Unitarität von P direkt nachweisen:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\psi}_1 | \tilde{\psi}_2 \rangle &= \langle \tilde{\psi}_1 | \Gamma^\dagger(P) \Gamma(P) | \tilde{\psi}_2 \rangle \\ &= \int d^3x' \langle \tilde{\psi}_1 | \Gamma^\dagger(P) | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \Gamma(P) | \tilde{\psi}_2 \rangle \\ &= \int d^3x' \psi_1^*(-\mathbf{x}') \psi_2(-\mathbf{x}') \\ &= \int d^3x \psi_1^*(\mathbf{x}) \psi_2(\mathbf{x}) = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle, \end{aligned} \quad (6.6)$$

wobei wir im vorletzten Schritt die Substitution $\mathbf{x}' = -\mathbf{x}$ benutzt haben. Wegen ψ_1 und ψ_2 beliebig, folgt $\Gamma^\dagger(P)\Gamma(P) = \mathbb{1}$, bzw. $\Gamma^\dagger(P) = \Gamma^{-1}(P)$. Des Weiteren gilt:

$$\begin{aligned} \tilde{\tilde{\psi}}(\mathbf{x}') &= \langle \mathbf{x}' | \Gamma(P) \Gamma(P) | \psi \rangle = \langle \mathbf{x}' | \Gamma(P) | \tilde{\psi} \rangle \\ &= \tilde{\psi}(-\mathbf{x}') = \psi(\mathbf{x}'), \end{aligned} \quad (6.7)$$

d.h.

$$\Gamma^2(P) = \mathbb{1}. \quad (6.8)$$

Die Eigenwerte von $\Gamma(P)$ können daher nur $+1$ oder -1 sein. Die Eigenfunktionen zum Eigenwert 1 sind damit gerade, zum Eigenwert -1 also ungerade Funktionen:

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(\mathbf{x}') &= \psi(-\mathbf{x}') = \psi(\mathbf{x}') \quad (\text{gerade}) \\ \tilde{\tilde{\psi}}(\mathbf{x}') &= \psi(-\mathbf{x}') = -\psi(\mathbf{x}') \quad (\text{ungerade}). \end{aligned} \quad (6.9)$$

Für einen Hamilton-Operator der Form $H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x})$ mit einem Potential der Eigenschaft

$$V(\mathbf{x}) = V(-\mathbf{x}), \quad (6.10)$$

gilt wegen

$$\tilde{\mathbf{x}} = \Gamma(P)\mathbf{x}\Gamma^\dagger(P) = -\mathbf{x}, \quad (6.11)$$

und gleichsam für (entwickelbare) Funktionen $f(\mathbf{x})$:

$$\tilde{f}(\mathbf{x}) = \Gamma(P)f(\mathbf{x})\Gamma^\dagger(P) = f(-\mathbf{x}), \quad (6.12)$$

so dass

$$\tilde{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \Gamma(P)H(\mathbf{x}, \mathbf{p})\Gamma^\dagger(P) = H(-\mathbf{x}, -\mathbf{p}) = H(\mathbf{x}, \mathbf{p}), \quad (6.13)$$

und entsprechend

$$\Gamma(P)H(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = H(\mathbf{x}, \mathbf{p})\Gamma(P). \quad (6.14)$$

D.h., falls V (entwickelbar und) gerade ist, vertauscht H mit $\Gamma(P)$. Es gibt dann gemeinsame Eigenfunktionen mit Eigenwerten $+1$ oder -1 , d.h. die Eigenfunktionen von H sind entweder gerade oder ungerade. Diese Eigenschaft haben wir bereits beim harmonischen Oszillator sowie beim symmetrischen Potentialtopf explizit verifiziert.

6.2 Translationen

Wir haben bereits den Translationsoperator $T(\mathbf{a})$ kennengelernt, der mit der Verschiebung des Ortes eines Teilchens verknüpft ist:

$$\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{a}. \quad (6.15)$$

Die Koordinaten-Translationen (6.15) bilden eine 3-dimensionale kontinuierliche Lie-Gruppe. Die Gruppe ist abelsch, weil zwei beliebige Translationen kommutieren. Die Translationsgruppe wird parametrisiert durch die Verschiebung \mathbf{a} , d.h. die Gruppe ist isomorph zum Vektorraum \mathbb{R}^3 . Den auf Zustandsvektoren und Operatoren wirkenden Translationsoperator haben wir bereits kennengelernt:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &\rightarrow |\tilde{\psi}\rangle = T(\mathbf{a})|\psi\rangle, \\ A &\rightarrow \tilde{A} = T(\mathbf{a})AT^\dagger(\mathbf{a}). \end{aligned} \quad (6.16)$$

Im Ortsraum gilt z.B.

$$\psi(\mathbf{x}') \rightarrow \tilde{\psi}(\mathbf{x}') = \langle \mathbf{x}' | T(\mathbf{a}) | \psi \rangle = \psi(\mathbf{x}' - \mathbf{a}). \quad (6.17)$$

Die Darstellung von $T(\mathbf{a})$ mit Hilfe des Impulsoperators \mathbf{p}

$$T(\mathbf{a}) = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{a}}, \quad (6.18)$$

zeigt die Unitarität von $T(\mathbf{a})$ manifest. Die Abbildung

$$\mathbf{a} \rightarrow T(\mathbf{a}) \quad (6.19)$$

ist eine Abbildung der Gruppe \mathbb{R}^3 der Translationen in eine Gruppe von unitären Operatoren (6.18) auf dem quantenmechanischen Zustandsraum. (NB: Man spricht dabei von einem Gruppenhomomorphismus,

$$T(\mathbf{a} + \mathbf{b}) = T(\mathbf{a})T(\mathbf{b}) = T(\mathbf{b})T(\mathbf{a}), \quad T^{-1}(\mathbf{a}) = T(-\mathbf{a}). \quad (6.20)$$

$T(\mathbf{a})$ ist also eine unitäre Darstellung der Translationen auf dem Hilbertraum.)

Die abelsche Natur der Translationen, $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{a} + \mathbf{b} = \mathbf{x} + \mathbf{b} + \mathbf{a}$, überträgt sich auf $T(\mathbf{a})$:

$$[T(\mathbf{a}), T(\mathbf{b})] = 0, \quad \forall \mathbf{a}, \mathbf{b} \in \mathbb{R}^3. \quad (6.21)$$

Wann vertauscht H mit $T(\mathbf{a})$? Wegen

$$H \rightarrow T(\mathbf{a})HT^\dagger(\mathbf{a}) = H(\mathbf{x} - \mathbf{a}, \mathbf{p}) \quad (6.22)$$

ist H von der Form $H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x})$ genau dann translationsinvariant, wenn $V(\mathbf{x})$ translationsinvariant ist, d.h. wenn

$$V(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x} + \mathbf{a}), \quad \forall \mathbf{a}. \quad (6.23)$$

Die ist also nur für konstante Potentiale erfüllt. D.h. nur in Abwesenheit von äußeren Kräften ist der Hamilton-Operator für *ein* Teilchen translationsinvariant. Nur für diesen Fall gilt dann $[\mathbf{p}, H] = 0$, so dass der Impuls eine Konstante der Bewegung ist, denn

$$H = T(\mathbf{a})HT^\dagger(\mathbf{a}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{a}}He^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{a}} = H - \frac{i}{\hbar}\underbrace{[\mathbf{p}, H]}_{=0}\cdot\mathbf{a} + \mathcal{O}(\mathbf{a}^2). \quad (6.24)$$

Betrachten wir jedoch ein quantenmechanisches System mit N Teilchen und einem Hamilton-Operator der Form

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (6.25)$$

so verschieben sich unter Translationen alle Koordinaten,

$$T(\mathbf{a})HT^\dagger(\mathbf{a}) = H(\mathbf{x}_1 - \mathbf{a}, \dots, \mathbf{x}_N - \mathbf{a}, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N), \quad (6.26)$$

so dass der Translationsoperator die Gestalt hat

$$T(\mathbf{a}) = \prod_i T_i(\mathbf{a}) = \prod_i e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_i\cdot\mathbf{a}} = e^{-\frac{i}{\hbar}\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i\cdot\mathbf{a}} = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{P}\cdot\mathbf{a}}. \quad (6.27)$$

Hier finden wir den Gesamtimpuls $\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \dots + \mathbf{p}_N$. Der Hamilton-Operator ist nun translationsinvariant, wenn

$$V(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = V(\mathbf{x}_1 + \mathbf{a}, \dots, \mathbf{x}_N + \mathbf{a}), \quad \forall \mathbf{a}. \quad (6.28)$$

Dies ist nicht nur für konstante Potentiale erfüllt. Es genügt, wenn V z.B. nur von den Teilchenabständen abhängt; bzw. allgemeiner

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{i < j} V_{ij}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j). \quad (6.29)$$

Dies beschreibt also ein translationsinvariantes System, bei dem wegen $H = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{P} \cdot \mathbf{a}} H e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{P} \cdot \mathbf{a}}$ der Gesamtimpuls \mathbf{P} eine Konstante der Bewegung ist, $[\mathbf{P}, H] = 0$.

Ein wichtiges Beispiel dieser Art ist die Coulomb-Wechselwirkung $V_{ij}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \sim \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}$, die im Wasserstoffatom (wie auch in allen anderen Atomen) eine zentrale Rolle spielt.

6.3 Drehungen

Eine weitere Klasse wichtiger Symmetrien in vielen physikalischen Systemen sind die Drehungen. Im Gegensatz zu den Translationen hängt das Ergebnis von hintereinander ausgeführten Drehungen i.A. von der Reihenfolge der einzelnen Drehungen ab. Übertragen in die Quantenmechanik erwarten wir also, dass die zugehörigen Operatoren der Transformation nicht mehr vertauschen.

6.3.1 Unitäre Darstellungen der Drehungen

Drehungen im Ortsraum werden beschrieben durch orthogonale Drehmatrizen R ,

$$R : \quad \mathbf{x} \rightarrow \tilde{\mathbf{x}} = R\mathbf{x} \quad (6.30)$$

mit

$$R^T = R^{-1}, \quad (6.31)$$

so dass das Skalarprodukt invariant bleibt,

$$\tilde{\mathbf{x}} \cdot \tilde{\mathbf{y}} = (R\mathbf{x}) \cdot (R\mathbf{y}) = \mathbf{x} \cdot R^T R \mathbf{y} = \mathbf{x} \cdot \mathbf{y}. \quad (6.32)$$

Die Menge aller Drehungen bilden die spezielle orthogonale Gruppe $SO(3)$ der eigentlichen Drehungen im Raum.

Wir definieren die Wirkung von Drehungen auf die Wellenfunktion im Ortsraum wie folgt:

$$\psi(\mathbf{x}') \rightarrow \tilde{\psi}(\mathbf{x}') = \langle \mathbf{x}' | \Gamma(R) | \psi \rangle = \psi(R^{-1}\mathbf{x}'). \quad (6.33)$$

(NB: Aus Konventionsgründen bzw. Kompatibilitätsgründen mit der Literatur definieren wir die Drehungen der Wellenfunktionen als Rückwärtsdrehungen im Ortsraum, vgl. $\langle \mathbf{x}' | T(\mathbf{a}) | \psi \rangle = \psi(\mathbf{x}' - \mathbf{a})$.)

$\Gamma(R)$ ist unitär, weil sich das Integrationsmaß im Skalarprodukt bei Drehungen nicht ändert,

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\psi} | \tilde{\phi} \rangle &= \int d^3x' \tilde{\psi}^*(\mathbf{x}') \tilde{\phi}(\mathbf{x}') = \int d^3x' \psi^*(R^{-1}\mathbf{x}') \phi(R^{-1}\mathbf{x}') \\ &= \int d^3y' \psi^*(\mathbf{y}') \phi(\mathbf{y}') = \langle \psi | \phi \rangle, \end{aligned} \quad (6.34)$$

weil $d^3x' = d^3y'$ mit $y' = R^{-1}x'$ invariant ist.

Wegen $\langle \tilde{\psi} | \tilde{\phi} \rangle = \langle \psi | \Gamma^\dagger(R) \Gamma(R) | \phi \rangle$ für beliebige ψ und ϕ muss $\Gamma(R)$ unitär sein, d.h. $\Gamma^\dagger(R) = \Gamma^{-1}(R)$. Die Abbildung $R \rightarrow \Gamma(R)$ ist eine Darstellung der Drehgruppe im quantenmechanischen Zustandsraum,

$$\begin{aligned} \Gamma(R_1)\Gamma(R_2) &= \Gamma(R_1R_2), \\ \Gamma(R^{-1}) &= \Gamma^\dagger(R), \\ \Gamma(\mathbb{1}_3) &= \mathbb{1}. \end{aligned} \quad (6.35)$$

Zwei Drehungen kommutieren i.A. nicht, $[R_1, R_2] \neq 0$, so dass auch $[\Gamma(R_1), \Gamma(R_2)] \neq 0$ i.A. gilt. Wann vertauscht der Hamilton-Operator H mit den Drehungen? Seine Transformation lautet

$$H \rightarrow \Gamma(R)H(\mathbf{x}, \mathbf{p})\Gamma^\dagger(R) = H(R^{-1}\mathbf{x}, R^{-1}\mathbf{p}). \quad (6.36)$$

Kinetische Terme der Form $\frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ sind invariant unter Drehungen, weil \mathbf{p}^2 drehinvariant ist. Potentiale sind drehinvariant, wenn sie nur vom Betrag des Ortes abhängen,

$$V(r) = V(|\mathbf{x}|) = V(|R^{-1}\mathbf{x}|), \quad \text{mit } r \equiv |\mathbf{x}|, \quad (6.37)$$

d.h. Zentralpotentialprobleme haben Eigenfunktionen, die auch den Drehoperator diagonalisieren. Bei N quantenmechanischen Teilchen sind z.B. Potentiale, die nur vom Teilchenabstand abhängen, drehinvariant, $V = \sum_{i < j} V_{ij}(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)$. Das

Coulomb-Potential ist genau in diesem Sinne drehinvariant.

6.3.2 Einteilchensysteme und Drehimpulsalgebra

Im Folgenden betrachten wir Zentralpotentiale, die, wie oben diskutiert, drehinvariant sind. D.h. wir beschränken uns auf Einteilchen-Hamilton-Operatoren der Form

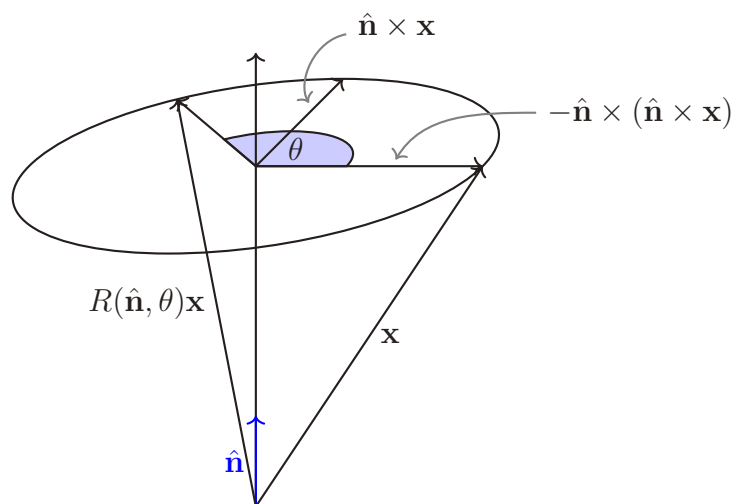
$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(r), \quad r = |\mathbf{x}|. \quad (6.38)$$

Weil $\Gamma(R)$ unitär ist, lässt sich $\Gamma(R)$ schreiben als

$$\Gamma(R) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{L}}, \quad \text{mit } \mathcal{L}^\dagger = \mathcal{L}. \quad (6.39)$$

Für drehinvariante Potentiale (6.38) kommutieren $\Gamma(R)$ und \mathcal{L} mit H . \mathcal{L} ist also eine Konstante der Bewegung.

Wir betrachten zunächst einmal Drehungen um eine Achse $\hat{\mathbf{n}}$ (Einheitsvektor $\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{n}} = 1$) um den Winkel θ im 3-dimensionalen Ortsraum:



Es gilt

$$R(\hat{\mathbf{n}}, \theta)\mathbf{x} = (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x})\hat{\mathbf{n}} - \hat{\mathbf{n}} \times (\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{x}) \cos(\theta) + \hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{x} \sin(\theta). \quad (6.40)$$

oder infinitesimal

$$R(\hat{\mathbf{n}}, \theta)\mathbf{x} = \mathbf{x} + \hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{x}\theta + \mathcal{O}(\theta^2), \quad (6.41)$$

d.h.

$$\left. \frac{d}{d\theta} R(\hat{\mathbf{n}}, \theta) \right|_{\theta=0} = \hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{x} =: \Omega_{\mathbf{n}}\mathbf{x} \quad (6.42)$$

mit der reellen schiefsymmetrischen Matrix

$$\Omega_{\mathbf{n}} = \begin{pmatrix} 0 & -n_3 & n_2 \\ n_3 & 0 & -n_1 \\ -n_2 & n_1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (6.43)$$

welche Vektoren infinitesimal um die Achse $\hat{\mathbf{n}}$ dreht. Da $\hat{\mathbf{n}}^2 = 1$, folgt

$$\begin{aligned}\Omega_{\mathbf{n}}^2 \mathbf{x} &= \hat{\mathbf{n}} \times (\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{x}) = \hat{\mathbf{n}}(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}) - \mathbf{x}, \\ \Omega_{\mathbf{n}}^3 \mathbf{x} &= -\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{x} = -\Omega_{\mathbf{n}} \mathbf{x},\end{aligned}\tag{6.44}$$

d.h. alle geraden Potenzen von $\Omega_{\mathbf{n}}$ sind $\sim \Omega_{\mathbf{n}}^2$ und alle ungeraden Potenzen $\sim \Omega_{\mathbf{n}}$:

$$\Omega_{\mathbf{n}}^{2n} = (-1)^{n+1} \Omega_{\mathbf{n}}^2, \quad \Omega_{\mathbf{n}}^{2n+1} = (-1)^n \Omega_{\mathbf{n}}, \quad n = 0, 1, 2, \dots\tag{6.45}$$

Damit lässt sich $\theta \Omega_{\mathbf{n}}$ leicht exponentieren:

$$\begin{aligned}e^{\theta \Omega_{\mathbf{n}}} &= 1 + \Omega_{\mathbf{n}} \left(\theta - \frac{\theta^3}{3!} + \dots \right) + \Omega_{\mathbf{n}}^2 \left(\frac{\theta^2}{2!} - \frac{\theta^4}{4!} + \dots \right) \\ &= 1 + \Omega_{\mathbf{n}}^2 - \Omega_{\mathbf{n}}^2 \cos \theta + \Omega_{\mathbf{n}} \sin \theta.\end{aligned}\tag{6.46}$$

$$\implies e^{\theta \Omega_{\mathbf{n}}} \mathbf{x} = (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}) \hat{\mathbf{n}} - \hat{\mathbf{n}} \times (\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{x}) \cos(\theta) + \hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{x} \sin(\theta) \equiv R(\hat{\mathbf{n}}, \theta) \mathbf{x},\tag{6.47}$$

d.h. wir haben eine Matrix-Identität für $R(\hat{\mathbf{n}}, \theta)$ gefunden:

$$R(\hat{\mathbf{n}}, \theta) = e^{\theta \Omega_{\mathbf{n}}}.\tag{6.48}$$

Die Matrix $\Omega_{\mathbf{n}}$ erzeugt also Drehungen um die Achse $\hat{\mathbf{n}}$. Analog suchen wir nun den selbstadjungierten Operator $L_{\mathbf{n}}$, der die Drehungen um $\hat{\mathbf{n}}$ im quantenmechanischen Zustandsraum erzeugt,

$$\Gamma(R(\hat{\mathbf{n}}, \theta)) = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{L}(\hat{\mathbf{n}}, \theta)} = e^{-\frac{i}{\hbar} \theta L_{\mathbf{n}}}.\tag{6.49}$$

D.h. wir suchen $L_{\mathbf{n}}$ so, dass

$$\tilde{\psi}(\mathbf{x}') = \psi(e^{-\theta \Omega_{\mathbf{n}}} \mathbf{x}') = \langle \mathbf{x}' | e^{-\frac{i}{\hbar} \theta L_{\mathbf{n}}} | \psi \rangle.\tag{6.50}$$

Entwickeln wir die linke Seite nach θ , so ergibt sich daraus:

$$\begin{aligned}\psi(e^{-\theta \Omega_{\mathbf{n}}} \mathbf{x}') &= \psi(\mathbf{x}') - \theta \Omega_{\mathbf{n}} \mathbf{x}' \cdot \nabla \psi(\mathbf{x}') + \frac{\theta^2}{2} (\Omega_{\mathbf{n}} \mathbf{x}' \cdot \nabla)^2 \psi(\mathbf{x}') + \dots \\ &= e^{-\theta (\Omega_{\mathbf{n}} \mathbf{x}') \cdot \nabla} \psi(\mathbf{x}').\end{aligned}\tag{6.51}$$

Ein Vergleich mit Gl. (6.50) liefert uns die Ortsraumdarstellung von $L_{\mathbf{n}}$:

$$\langle \mathbf{x}' | L_{\mathbf{n}} = -i\hbar (\Omega_{\mathbf{n}} \mathbf{x}') \cdot \nabla \langle \mathbf{x}' |.\tag{6.52}$$

Mit Hilfe des Impulsoperators folgt die Operator-Identität:

$$L_{\mathbf{n}} = (\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{x}) \cdot \mathbf{p} = \hat{\mathbf{n}} \cdot (\mathbf{x} \times \mathbf{p}).\tag{6.53}$$

Damit entspricht $L_{\mathbf{n}}$ der Projektion des Drehimpulsoperators auf die Drehachse,

$$L_{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{L}, \quad \text{mit } \mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p}. \quad (6.54)$$

Die drei Komponenten des Drehimpulsoperators

$$L_i = \epsilon_{ijk} x_j p_k, \quad i, j, k = 1, 2, 3 \quad (6.55)$$

erzeugen also Drehungen um die Koordinatenachsen. Die Selbstadjungiertheit von \mathbf{L} lässt sich direkt nachprüfen,

$$\begin{aligned} L_i^\dagger &= (\epsilon_{ijk} x_j p_k)^\dagger = \epsilon_{ijk} p_k^\dagger x_j^\dagger = \epsilon_{ijk} p_k x_j \\ &= \epsilon_{ijk} \left(x_j p_k - \underbrace{[x_j, p_k]}_{i\hbar\delta_{jk}} \right) = L_i - i\hbar\epsilon_{ijj} = L_i. \end{aligned} \quad (6.56)$$

Mit Hilfe von Gl. (6.55) lässt sich die wichtige Drehimpulsalgebra ableiten. Wir beginnen mit den Vertauschungsregeln für L_i mit x_j und p_j :

$$\begin{aligned} [L_i, x_j] &= \epsilon_{ikl} [x_k p_l, x_j] = \epsilon_{ikl} x_k \underbrace{[p_l, x_j]}_{-i\hbar\delta_{lj}} = i\hbar\epsilon_{ijk} x_k \\ [L_i, p_j] &= \epsilon_{ikl} [x_k p_l, p_j] = \epsilon_{ikl} \underbrace{[x_k, p_j]}_{i\hbar\delta_{kj}} p_l = i\hbar\epsilon_{ijl} p_l. \end{aligned} \quad (6.57)$$

Damit folgt für die Drehimpulsvertauschungsregeln:

$$\begin{aligned} [L_i, L_j] &= \epsilon_{jlk} [L_i, x_l p_k] = \epsilon_{jlk} (x_l [L_i, p_k] + [L_i, x_l] p_k) \\ &= i\hbar \left(\epsilon_{jlk} \epsilon_{ikm} x_l p_m + \underbrace{\epsilon_{jlk} \epsilon_{ilm} x_m p_k}_{=\epsilon_{kjl} \epsilon_{ikm} x_m p_l} \right) \\ &= i\hbar \underbrace{\epsilon_{jlk} \epsilon_{ikm}}_{=\delta_{jm}\delta_{li} - \delta_{ji}\delta_{lm}} (x_l p_m - x_m p_l) \\ &= i\hbar (x_i p_j - x_j p_i). \end{aligned} \quad (6.58)$$

Wegen

$$\epsilon_{ijk} L_k = \epsilon_{ijk} \epsilon_{klm} x_l p_m = (\delta_{il}\delta_{jm} - \delta_{im}\delta_{jl}) x_l p_m = x_i p_j - x_j p_i, \quad (6.59)$$

folgt

$$[L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk} L_k. \quad (6.60)$$

Eine wichtige Folgerung aus Gl. (6.60) ist, dass die Komponenten des Drehimpulses jeweils zueinander inkompatible Observable sind. Zwar vertauscht jede einzelne Komponente mit H , aber nur eine Drehimpulskomponente kann gleichzeitig mit H diagonalisiert und somit scharf gemessen werden.

Sehr ähnliche Beobachtungen haben wir bereits beim Stern-Gerlach-Experiment gemacht. In der Tat gehorchen die Spin-Komponenten S_i ebenfalls der gleichen Algebra Gl. (6.60). Während die S_i jedoch einen internen Freiheitsgrad (Spin) des Elektrons beschreiben, bezeichnet L_i den Bahndrehimpuls eines Teilchens (z.B. in einem Potential).

Sei $\mathbf{V} \in \{\mathbf{x}, \mathbf{p}, \mathbf{L}\}$. Aus den Vertauschungsregeln folgt

$$\begin{aligned}\Gamma(R)\mathbf{V}\Gamma^\dagger(R) &= e^{-\frac{i}{\hbar}\theta L_n}\mathbf{V}e^{\frac{i}{\hbar}\theta L_n} = \mathbf{V} + \frac{i}{\hbar}\theta[L_n, \mathbf{V}] + \mathcal{O}(\theta^2) \\ &= \mathbf{V} + \theta\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{V} + \mathcal{O}(\theta^2) \stackrel{(6.41)}{=} R(\hat{\mathbf{n}}, \theta)\mathbf{V}.\end{aligned}\quad (6.61)$$

(NB: Hier haben wir $[\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{L}, V_j] = n_i[L_i, V_j] = i\hbar n_i \epsilon_{ijk} V_k = i\hbar \hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{V}$ benutzt.) In der Tat gilt diese Beziehung Gl. (6.61) nicht nur infinitesimal, sondern allgemein.

Gleichung (6.61) bedeutet, dass sich \mathbf{x} , \mathbf{p} und \mathbf{L} als Operatoren genau wie Vektoren im 3-dimensionalen Raum unter Drehungen transformieren. Man spricht daher auch von Vektoroperatoren. Im Gegensatz dazu gilt für Zentralpotentiale

$$\Gamma(R)H\Gamma^\dagger(R) = H \quad (6.62)$$

oder $\Gamma(R)(\mathbf{x} \cdot \mathbf{p})\Gamma^\dagger(R) = \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}$, d.h.

$$[\mathbf{L}, H] = 0, \quad \text{und} \quad [\mathbf{L}, \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}] = 0. \quad (6.63)$$

H und $\mathbf{x} \cdot \mathbf{p}$ transformieren also wie skalare unter Drehungen, heißen folglich skalare Operatoren.

6.3.3 Eigenwertproblem des Drehimpulses

Mit dem Bahndrehimpuls \mathbf{L} und dem Stern-Gerlach-Spin \mathbf{S} haben wir bereits zwei Größen kennengelernt, die die Algebra (6.60) erfüllen. Allgemein bezeichnet man eine Größe \mathbf{J} , die

$$[J_i, J_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} J_k, \quad J_i^\dagger = J_i, \quad i, j, k = 1, 2, 3, \quad (6.64)$$

erfüllt, als Drehimpuls, unabhängig davon, welche konkrete Bedeutung oder welchen Ursprung sie hat (z.B. Bahndrehimpuls, Spin, gesamter Drehimpuls, *grand spin*, etc.).

Im Folgenden wollen wir also versuchen, die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Drehimpulses nur mit Hilfe von Gl. (6.64) zu konstruieren. Konventionsbedingt

wählt man zur Diagonalisierung J_3 aus (J_1 und J_2 sind dann zwingend nicht-diagonal). Im Folgenden sind die Leiteroperatoren

$$J_{\pm} = J_1 \pm iJ_2, \quad J_{\pm}^{\dagger} = J_{\mp} \quad (6.65)$$

nützlich. Diese erfüllen die Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned} [J_3, J_{\pm}] &= [J_3, J_1] \pm i[J_3, J_2] = i\hbar J_2 \pm \hbar J_1 = \pm \hbar J_{\pm}, \\ [J_+, J_-] &= i[J_2, J_1] - i[J_1, J_2] = 2\hbar J_3. \end{aligned} \quad (6.66)$$

Wir beobachten, dass das Betragsquadrat des Drehimpulses mit allen J_i vertauscht,

$$\begin{aligned} [\mathbf{J}^2, J_j] &= [J_i J_i, J_j] = J_i \underbrace{[J_i, J_j]}_{i\hbar\epsilon_{ijk}J_k} + \underbrace{[J_i, J_j]J_i}_{i\hbar\epsilon_{ijk}J_k} \\ &= i\hbar\epsilon_{ijk} \underbrace{(J_i J_k + J_k J_i)}_{\text{symmetrisch in } i, k} = 0. \end{aligned} \quad (6.67)$$

Wir können also \mathbf{J}^2 simultan mit J_3 diagonalisieren.

Das Quadrat eines selbstadjungierten Operators ist nicht-negativ,

$$\begin{aligned} \langle \psi | \mathbf{J}^2 | \psi \rangle &= \langle \psi | J_i J_i | \psi \rangle = (\langle \psi | J_i^{\dagger}) (J_i | \psi \rangle) \\ &= \langle \phi | \phi \rangle \geq 0, \quad \text{mit } \phi = J_i | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (6.68)$$

Ist $|\psi\rangle$ also Eigenfunktion von \mathbf{J}^2 mit Eigenwert λ , so folgt

$$\langle \psi | \mathbf{J}^2 | \psi \rangle = \lambda \langle \psi | \psi \rangle \geq 0 \quad \implies \quad \lambda \geq 0. \quad (6.69)$$

Wir schreiben den nicht-negativen Eigenwert λ als

$$\lambda = \hbar^2 j(j+1), \quad j \geq 0 \quad (6.70)$$

mit zu bestimmendem j . Der Faktor \hbar^2 ist so gewählt, dass j eine dimensionslose Zahl ist; dies ist die Drehimpulsquantenzahl.

Die zu bestimmenden Eigenwerte von J_3 bezeichnen wir mit $\hbar j_3$, wobei j_3 wieder dimensionslos ist und magnetische Quantenzahl genannt wird (im SG-Experiment entspricht $j_3 = \frac{S'_z}{\hbar} = \pm \frac{1}{2}$). Die normierten simultanen Eigenfunktionen von \mathbf{J}^2 und J_3 seien also $|j, j_3\rangle$:

$$\mathbf{J}^2 |j, j_3\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, j_3\rangle, \quad J_3 |j, j_3\rangle = \hbar j_3 |j, j_3\rangle. \quad (6.71)$$

Im Folgenden benötigen wir

$$J_{\pm} J_{\mp} = J_1^2 + J_2^2 \mp i(J_1 J_2 - J_2 J_1) = \mathbf{J}^2 - J_3^2 \pm \hbar J_3. \quad (6.72)$$

Wegen $J_-^\dagger = J_+$ gilt auch

$$\langle jj_3 | J_\pm J_\mp | jj_3 \rangle = (\langle jj_3 | J_\mp^\dagger) (J_\mp | jj_3 \rangle) \geq 0. \quad (6.73)$$

Mit Gl. (6.72) folgt:

$$\begin{aligned} 0 \leq \quad & \langle jj_3 | J_\pm J_\mp | jj_3 \rangle = \langle jj_3 | \mathbf{J}^2 - J_3^2 \pm \hbar J_3 | jj_3 \rangle \\ & = \hbar^2 (j(j+1) - j_3^2 \pm j_3) \end{aligned} \quad (6.74)$$

$$\begin{aligned} & = \hbar^2 \left(\left(j + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} - \left(j_3 \mp \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} \right) \\ \implies \quad & \left(j + \frac{1}{2} \right)^2 \geq \left(j_3 \mp \frac{1}{2} \right)^2. \end{aligned} \quad (6.75)$$

Daraus folgt

$$-j \leq j_3 \leq j. \quad (6.76)$$

Mit ähnlichen Argumenten wie beim harmonischen Oszillator lassen sich die Eigenwerte j und j_3 mit Hilfe der Leiteroperatoren bestimmen. Es gilt:

$$\begin{aligned} J_3 J_\pm |j, j_3\rangle &= J_\pm (J_3 \pm \hbar) |j, j_3\rangle = \hbar J_\pm (j_3 \pm 1) |j, j_3\rangle \\ &= \hbar (j_3 \pm 1) J_\pm |j, j_3\rangle. \end{aligned} \quad (6.77)$$

$J_\pm |j, j_3\rangle$ ist also Eigenfunktion von J_3 mit Eigenwert $\hbar(j_3 \pm 1)$. Einschließlich einer zu bestimmenden j und/oder j_3 -abhängigen Normierungskonstante c_\pm gilt der Zusammenhang

$$J_\pm |j, j_3\rangle = c_\pm |j, j_3 \pm 1\rangle. \quad (6.78)$$

Die Normierungskonstante c_\pm sei so gewählt, dass die Zustände $|j, j_3\rangle$ auf 1 normiert sind. Wegen Gl. (6.74) gilt:

$$\begin{aligned} \langle j, j_3 | J_\mp J_\pm | j, j_3 \rangle &\stackrel{(6.78)}{=} |c_\pm|^2 \underbrace{\langle j, j_3 \pm 1 | j, j_3 \pm 1 \rangle}_{=1} \\ &\stackrel{(6.74)}{=} \hbar^2 (j(j+1) - j_3^2 \mp j_3), \end{aligned}$$

woraus nach geeigneter Phasenwahl folgt, dass

$$J_\pm |j, j_3\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - j_3(j_3 \pm 1)} |j, j_3 \pm 1\rangle. \quad (6.79)$$

Ist $\hbar j_3$ Eigenwert von J_3 , so ist es auch $\hbar(j_3 \pm 1)$, es sei denn $\sqrt{j(j+1) - j_3(j_3 \pm 1)} = 0$, so dass Gl. (6.79) einen Nullvektor liefert. Die wegen Gl. (6.76) ($-j \leq j_3 \leq j$) einzig erlaubten Lösungen, für die die Wurzel verschwindet, ist

$$\begin{aligned} j_3 &= j, \quad \text{für } \sqrt{j(j+1) - j_3(j_3 + 1)} \\ \text{und } j_3 &= -j, \quad \text{für } \sqrt{j(j+1) - j_3(j_3 - 1)}. \end{aligned} \quad (6.80)$$

Damit Gl. (6.76) für alle durch Gl. (6.79) erzeugten Eigenwerte $\hbar j_3$ erfüllt ist, muss das Abbruchkriterium Gl. (6.80) eintreten (sonst könnte mit Gl. (6.79) ein beliebig großer oder kleiner Eigenwert $\hbar j_3$ erzeugt werden). Dies bedeutet, dass $\hbar j$ und $-\hbar j$ Eigenwerte von J_3 sein müssen. Da nun die Differenz zweier Eigenwerte von J_3 wegen Gl. (6.79) eine ganze Zahl mal \hbar sein muss, muss

$$j - (-j) = 2j \quad \text{ganzzahlig} \quad (6.81)$$

sein, d.h. j muss ganz oder halbganz sein:

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (6.82)$$

Da negative j keine neuen Eigenwerte von \mathbf{J}^2 , nämlich $\hbar^2 j(j+1)$, liefern, genügt es, sich auf nicht-negative j zu beschränken. Für jedes j gibt es dann $2j+1$ verschiedene Werte von j_3 :

$$j_3 = -j, -j+1, \dots, j-1, j. \quad (6.83)$$

Der Eigenwert $\hbar^2 j(j+1)$ von \mathbf{J}^2 ist also $(2j+1)$ -fach entartet. Da J_3 und \mathbf{J}^2 selbstadjungiert sind, bilden die Eigenvektoren $|j, j_3\rangle$ ein Orthonormalsystem

$$\langle j, j_3 | j', j'_3 \rangle = \delta_{jj'} \delta_{j_3 j'_3}. \quad (6.84)$$

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Im Zustand $|j, j_3\rangle$ ist die Länge des Drehimpulsvektors $= \hbar \sqrt{j(j+1)}$, seine 3-Komponente ist $= \hbar j_3$. Die transversalen Komponenten im Betrag, $\sqrt{J_1^2 + J_2^2} = \sqrt{\mathbf{J}^2 - J_3^2}$, haben die Länge $\hbar \sqrt{j(j+1) - j_3^2}$, die Richtung der transversalen Komponenten bleibt allerdings unbestimmt, da J_1, J_2 mit J_3 inkompatibel sind. Die Unschärfe lässt sich leicht berechnen:

$$\langle j, j_3 | (\Delta J_1)^2 | j, j_3 \rangle \langle j, j_3 | (\Delta J_2)^2 | j, j_3 \rangle \geq \frac{1}{4} |\langle j, j_3 | \underbrace{[J_1, J_2]}_{=i\hbar J_3} | j, j_3 \rangle|^2 = \left(\frac{\hbar j_3}{2} \right)^2. \quad (6.85)$$

Wie angesprochen gilt diese Lösung des Drehimpulseigenwertproblems für viele Beispiele. Im Fall des Bahndrehimpulses $\mathbf{J} \equiv \mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p}$ werden nur die ganzzahligen Eigenwerte realisiert, siehe unten. Im Fall des Stern-Gerlach-Experiments gilt $\mathbf{J} \equiv \mathbf{S} \hat{=} \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}$, so dass $j = \frac{1}{2}$, $\mathbf{J}^2 = \mathbf{S}^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \mathbf{1}$, und $J_3 = S_z \hat{=} \frac{\hbar}{2} \sigma_3$ mit $j_3 = \pm \frac{1}{2}$.

6.3.4 Kugelflächenfunktionen

Im Folgenden sollen die Eigenfunktionen des Bahndrehimpulses $\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p}$ explizit im Ortsraum konstruiert werden. Dazu sind Kugelkoordinaten sehr nützlich,

$$\mathbf{x} = r\hat{\mathbf{x}} = r \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix}, \quad r = |\mathbf{x}|, \quad \theta \in [0, \pi], \quad \varphi \in [0, 2\pi). \quad (6.86)$$

Die einzelnen Komponenten des Bahndrehimpulses in der Ortsraumdarstellung lauten mit $\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar\nabla$:

$$\begin{aligned} L_3 &= -i\hbar(x_1\partial_2 - x_2\partial_1) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}, \\ L_1 &= i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right), \\ L_2 &= i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right), \end{aligned} \quad (6.87)$$

wobei wir die Darstellung des Gradienten in Kugelkoordinaten verwendet haben (vgl. Übungen). (NB: der Strich am Ortseigenwert \mathbf{x}' sei hier und auch im Folgenden weggelassen, da wir ausschließlich im Ortsraum arbeiten werden.)

Aus Konventionsgründen benennen wir die Eigenwerte j und j_3 um in $\ell \equiv j$ und $m \equiv j_3$. Da die L_i nicht von r abhängen, sind die Eigenfunktionen ebenfalls unabhängig von r . Wir nennen diese Eigenfunktionen *Kugelflächenfunktionen*

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) := \langle \hat{\mathbf{x}} | \ell m \rangle. \quad (6.88)$$

Aus $L_3 Y_{\ell m} = \hbar m Y_{\ell m}$ folgt, dass $Y_{\ell m}$ geschrieben werden kann als

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = e^{im\varphi} P_{\ell m}(\theta), \quad (6.89)$$

d.h. die Kugelflächenfunktionen separieren in eine azimutale Phase und eine noch zu bestimmende Funktion $P_{\ell m}(\theta)$. Da (θ, φ) und $(\theta, \varphi + 2\pi)$ denselben Punkt auf der Kugeloberfläche bezeichnen, und da $Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \equiv Y_{\ell m}(\theta, \varphi + 2\pi)$ eindeutig sein muss, folgt die Ganzzahligkeit von m und damit auch von ℓ .

Aus Gl. (6.87) und Gl. (6.65) folgt die explizite Ortsdarstellung der Leiteroperatoren

$$L_{\pm} = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial\theta} + i \cot\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right). \quad (6.90)$$

Wir bestimmen zunächst $Y_{\ell\ell}$, d.h. für den Fall von maximalem $m = \ell$, da diese Eigenfunktion von L_+ annihilert werden muss (vgl. Argumentation $a|0\rangle = 0$ beim

harmonischen Oszillator):

$$\begin{aligned}
0 = L_+ Y_{\ell\ell}(\theta, \varphi) &= \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) e^{i\ell\varphi} P_{\ell\ell}(\theta) \\
&= \hbar e^{i(\ell+1)\varphi} \left(\frac{\partial P_{\ell\ell}(\theta)}{\partial \theta} - \ell \frac{\cos \theta}{\sin \theta} P_{\ell\ell}(\theta) \right) \\
\implies Y_{\ell\ell}(\theta, \varphi) &= c e^{i\ell\varphi} \sin^\ell \theta,
\end{aligned} \tag{6.91}$$

mit zu bestimmender Normierungskonstante c . Die Normierungsbedingung Gl. (6.84) lautet im Ortsraum

$$\begin{aligned}
\delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} &= \langle \ell m | \ell' m' \rangle = \int d\Omega \langle \ell m | \hat{\mathbf{x}} \rangle \langle \hat{\mathbf{x}} | \ell' m' \rangle \\
&= \int d\Omega Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell' m'}(\theta, \varphi) \\
&= \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sin \theta Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell' m'}(\theta, \varphi)
\end{aligned} \tag{6.92}$$

Für $Y_{\ell\ell}$ führt dies auf

$$\begin{aligned}
1 &= \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sin \theta |c|^2 \sin^{2\ell} \theta \\
&= 2\pi |c|^2 \int_0^\pi d\theta \sin^{2\ell+1} \theta = 2\pi |c|^2 \frac{2}{2\ell+2} \frac{(2^\ell \ell!)^2}{(2\ell)!} \\
\implies Y_{\ell\ell}(\theta, \varphi) &= \frac{(-1)^\ell}{2^\ell \ell!} \sqrt{\frac{(2\ell+1)(2\ell)!}{4\pi}} \sin^\ell \theta e^{i\ell\varphi},
\end{aligned} \tag{6.93}$$

wobei wir aus Konventionsgründen den Phasenfaktor zu $(-1)^\ell$ gewählt haben. Alle weitere Kugelflächenfunktionen $Y_{\ell m}$ mit $m < \ell$ folgen aus Gl. (6.79):

$$\begin{aligned}
L_- |\ell, m\rangle &= \hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)} |\ell, m-1\rangle \\
\implies Y_{\ell m-1}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)}} e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) Y_{\ell m}(\theta, \varphi),
\end{aligned} \tag{6.94}$$

beginnend mit $Y_{\ell\ell}(\theta, \varphi)$. Ihre (semi-)explizite Form lautet

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^\ell}{2^\ell \ell!} \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell+m)!}{4\pi(\ell-m)!}} \frac{e^{im\varphi}}{\sin^m \theta} \left(\frac{d}{du} \right)^{\ell-m} (1-u^2)^\ell \Big|_{u=\cos \theta}, \tag{6.95}$$

z.B.

$$\begin{aligned}
Y_{00}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \\
Y_{10}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \\
Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}, \\
Y_{20}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), \\
Y_{2,\pm 1}(\theta, \varphi) &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta \cos \theta, \\
Y_{2,\pm 2}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{\pm 2i\varphi} \sin^2 \theta.
\end{aligned} \tag{6.96}$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines quantenmechanischen Teilchens, welches durch Kugelflächenfunktionen beschrieben wird (z.B. Wasserstoffatom), ist bezüglich der Winkel $\sim |Y_{\ell m}(\theta, \varphi)|^2$.

Weitere Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen:

Bis auf eine Phase sind Kugelflächenfunktionen mit m und $-m$ zueinander komplex konjugiert:

$$Y_{\ell, -m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi). \tag{6.97}$$

Für ein zentralsymmetrisches Potential vertauschen mit dem Hamilton-Operator nicht nur \mathbf{L}^2 und L_3 , sondern auch der Paritätsoperator $\Gamma(P)$. Die Kugelkoordinaten transformieren sich unter $\mathbf{x} \rightarrow -\mathbf{x}$ gemäß

$$r \rightarrow r, \quad \theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \varphi \rightarrow \varphi + \pi. \tag{6.98}$$

Damit folgt

$$e^{im\varphi} \rightarrow (-1)^m e^{im\varphi}, \quad \sin \theta \rightarrow \sin \theta, \quad \cos \theta \rightarrow -\cos \theta, \tag{6.99}$$

Dies bedeutet für die Kugelflächenfunktionen

$$\Gamma(P) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = (-1)^\ell Y_{\ell m}(\theta, \varphi). \tag{6.100}$$

Zustände mit gerader Drehimpulsquantenzahl sind daher gerade unter Parität und umgekehrt.

Wegen der Selbstadjungiertheit von \mathbf{L}^2 und L_3 sind die $Y_{\ell m}$ eine vollständige Orthonormalbasis auf der Kugeloberfläche. Jede (quadratintegrale) Funktion

$f(\theta, \varphi)$ auf der Kugeloberfläche kann daher geschrieben werden als

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{\ell, m} \alpha_{\ell m} Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad \text{mit} \quad \sum_{\ell, m} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell}, \quad (6.101)$$

bzw.

$$f(\theta, \varphi) \equiv \langle \hat{\mathbf{n}} | f \rangle = \sum_{\ell, m} \underbrace{\langle \hat{\mathbf{n}} | \ell m \rangle}_{=Y_{\ell m}} \underbrace{\langle \ell m | f \rangle}_{=\alpha_{\ell m}}. \quad (6.102)$$

Die Koeffizienten $\alpha_{\ell m}$ ergeben sich daher aus

$$\alpha_{\ell m} = \langle \ell m | f \rangle = \int d\Omega \langle \ell m | \hat{\mathbf{n}} \rangle \langle \hat{\mathbf{n}} | f \rangle = \int d\Omega Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) f(\theta, \varphi). \quad (6.103)$$

Die Vollständigkeit der Basis

$$\mathbb{1} = \sum_{\ell, m} |\ell m \rangle \langle \ell m| \quad (6.104)$$

lautet in Ortsdarstellung

$$\langle \hat{\mathbf{n}} | \mathbb{1} | \hat{\mathbf{n}}' \rangle = \delta(\varphi - \varphi') \delta(\cos \theta - \cos \theta') = \sum_{\ell, m} Y_{\ell m}(\theta, \varphi) Y_{\ell m}^*(\theta', \varphi'). \quad (6.105)$$

Zwei Eigenschaften geben wir noch ohne Beweis an, (sie können als Übungsaufgabe gelöst werden):

Es gilt folgende Summenregel:

$$\sum_{m=-\ell}^{\ell} |Y_{\ell m}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{2\ell + 1}{4\pi}. \quad (6.106)$$

Die Greensche Funktion des Laplace-Operators lautet in Kugelflächenfunktionen:

$$\frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} = 4\pi \sum_{\ell, m} \frac{1}{2\ell + 1} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} Y_{\ell m}(\theta, \varphi) Y_{\ell m}^*(\theta', \varphi'), \quad (6.107)$$

(wie bereits aus der Elektrostatik bekannt sein dürfte). Hier bezeichnet $r_{<}$ den kleineren und $r_{>}$ den größeren der beiden Abstände $|\mathbf{x}|$ und $|\mathbf{x}'|$.

7 Das Wasserstoffatom

Das Wasserstoffatom hatte für die Entwicklung der Quantenmechanik nicht nur historische Bedeutung. Es ist sowohl für Theorie als auch für das Experiment eine leicht zugängliches System. Daher kann es zu extrem hoher Präzision studiert werden und erlaubt über die Quantenmechanik hinaus Präzisionstests der Quantenfeldtheorie, speziell der Quantenelektrodynamik gebundener Zustände. Es ist das einfachste Atom, und die Physik der Atomhülle somit Tor zur (Quanten-)Chemie. Ein Verständnis der Atomhülle und ihrer Anregungen und photonischen Übergänge ist ebenso Grundlage für die (Quanten-)optik. Viele weitere Anwendungen ließen sich hier aufzählen.

In diesem Kapitel soll das Wasserstoffatom vereinfacht als gebundenes System aus einem spinlosen Elektron und einem spinlosen Proton betrachtet werden.

7.1 Teilchen im Zentralfeld

Betrachten wir zunächst allgemein ein Teilchen (Elektron) in einem Zentralpotential

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(r), \quad r = |\mathbf{x}|, \quad (7.1)$$

wobei die Masse nun durch μ bezeichnet wird (um Verwechslung mit der magnetischen Quantenzahl vorzubeugen).

Zunächst suchen wir einen Zusammenhang zwischen Gl. (7.1) und dem Drehimpuls, der im Zentralpotential erhalten sein muss. Es gilt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2}(\mathbf{x} \times \mathbf{L})_i &= \frac{1}{r^2} \epsilon_{ijk} x_j L_k = \frac{1}{r^2} \underbrace{\epsilon_{ijk} \epsilon_{k\ell m}}_{\delta_{i\ell} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{j\ell}} x_j x_\ell p_m \\ &= \hat{x}_j \hat{x}_i p_j - \underbrace{\frac{\mathbf{x}^2}{r^2}}_{=1} p_i = \hat{x}_i (\mathbf{x} \cdot \mathbf{p}) - p_i \\ \Rightarrow \quad \mathbf{p} &= \hat{\mathbf{x}} (\hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{p}) - \frac{1}{r^2} \mathbf{x} \times \mathbf{L} \end{aligned} \quad (7.2)$$

Für das Impulsquadrat folgt

$$\begin{aligned}
\mathbf{p}^2 &= \mathbf{p} \cdot \left(\hat{\mathbf{x}}(\hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{p}) - \underbrace{\frac{1}{r^2}}_{\text{dreihinvariant}} \mathbf{x} \times \mathbf{L} \right) \\
&= \underbrace{(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x})}_{=\mathbf{x} \cdot \mathbf{p} - \underbrace{[x_i, p_i]}_{i\hbar\delta_{ii}}} \frac{1}{r^2} (\mathbf{x} \cdot \mathbf{p}) - \underbrace{\mathbf{p} \cdot (\mathbf{x} \times \mathbf{L})}_{=(\mathbf{p} \times \mathbf{x}) \cdot \mathbf{L} = -\mathbf{L}^2} \frac{1}{r^2} \\
&= (\mathbf{x} \cdot \mathbf{p}) \frac{1}{r^2} (\mathbf{x} \cdot \mathbf{p}) - 3i\hbar \frac{1}{r^2} (\mathbf{x} \cdot \mathbf{p}) + \frac{\mathbf{L}^2}{r^2} \\
&= -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\mathbf{L}^2}{r^2}
\end{aligned} \tag{7.3}$$

oder auch

$$\mathbf{p}^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\mathbf{L}^2}{r^2}. \tag{7.4}$$

(NB: Die Ortsdarstellung des Drehimpulsoperators wurde in einer Übungsaufgabe berechnet:

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right), \tag{7.5}$$

ist aber im Folgenden nicht mehr nötig, da wir die Eigenfunktionen vom Drehimpulsoperator \mathbf{L}^2 bereits kennen.) Die für uns relevante Form der stationären Schrödinger-Gleichung lautet

$$E\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right) \psi \tag{7.6}$$

Für ein zentralsymmetrisches Potential $V(r)$ vertauschen H , \mathbf{L}^2 und L_3 , so dass die Lösungen von Gl. (7.6) bezüglich der simultanen Eigenwertbasis aufgespannt werden können,

$$\psi = \psi_{E\ell m}(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | E\ell m \rangle \tag{7.7}$$

mit

$$\begin{aligned}
H|E\ell m\rangle &= E|E\ell m\rangle, \\
\mathbf{L}^2|E\ell m\rangle &= \hbar^2 \ell(\ell+1)|E\ell m\rangle, \\
L_3|E\ell m\rangle &= \hbar m|E\ell m\rangle.
\end{aligned} \tag{7.8}$$

Ein Separationsansatz unter Verwendung der Kugelflächenfunktionen führt auf

$$\psi_{E\ell m}(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | E\ell m \rangle = f_{E\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad (7.9)$$

wobei wir in der Notation $f_{E\ell}$ schon vorweggenommen haben, dass die radiale Wellenfunktion $f_{E\ell}(r)$ nicht von m abhängt. Da die $Y_{\ell m}$ Eigenfunktionen von \mathbf{L}^2 sind, folgt für die Radialfunktion $f_{E\ell}(r)$ die Differentialgleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r) - E \right) f_{E\ell}(r) = 0. \quad (7.10)$$

Führen wir eine neue Konvention für die Radialfunktion ein, $u_{E\ell}(r) = r f_{E\ell}(r)$, so vereinfacht sich die Differentialgleichung:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r) - E \right) u_{E\ell}(r) = 0. \quad (7.11)$$

Diese Differentialgleichung (auch Fuchssche Differentialgleichung genannt) hat die Form eines 1-dimensionalen Potentialproblems mit effektivem Potential

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2}. \quad (7.12)$$

zudem ist $0 \leq r < \infty$ zu beachten. Für nicht-verschwindenden Drehimpuls divergiert $V_{\text{eff}}(r)$ am Ursprung für $r \rightarrow 0$. Wie in der klassischen Mechanik ergibt sich aber eine ‘‘Zentrifugalbarriere’’, die hier in der Quantenmechanik dafür sorgen wird, dass Wellenfunktionen mit $\ell > 0$ am Ursprung verschwinden müssen. Diese Erwartung wollen wir im Folgenden bestätigen.

Allgemein bedeutet die Normierbarkeitsforderung der Wellenfunktion, dass

$$\begin{aligned} \infty &> \int d^3x |\psi_{E\ell m}|^2 = \int_0^\infty dr \underbrace{r^2 |f_{E\ell}|^2}_{=|u_{E\ell}|^2} \underbrace{\int d\Omega |Y_{\ell m}|^2}_{=1} \\ &= \int_0^\infty dr |u_{E\ell}|^2 \end{aligned} \quad (7.13)$$

Für kleine Abstände r bedeutet dies, dass es eine positive Zahl ϵ geben muss, so dass

$$|u_{E\ell}| < cr^{\epsilon-\frac{1}{2}} \quad \text{für } r \rightarrow 0 \quad (7.14)$$

mit geeigneter Konstante c . Ähnlich muss $u_{E\ell}$ für $r \rightarrow \infty$ schneller als $u_{E\ell} \sim r^{-\frac{1}{2}}$ abfallen.

Betrachten wir zunächst große r für den Fall, dass $V(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$. Dann reduziert sich die Differentialgleichung auf

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} u_{E\ell}'' + E u_{E\ell} \sim 0, \quad \text{für } r \rightarrow \infty. \quad (7.15)$$

Die asymptotische Form der Lösung ist Daher

$$u_{E\ell} \sim \begin{cases} e^{\pm ikr} & \text{für } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} > 0, \\ e^{-\kappa r} & \text{für } E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2\mu} < 0, \end{cases} \quad (7.16)$$

Für ein nicht-negatives Potential ist H nicht-negativ

$$\langle \psi | H | \psi \rangle \geq 0, \quad (7.17)$$

so dass alle Energieeigenwerte $E \geq 0$ sein müssen. Ein Teilchen in einem nicht-negativen Potential mit $V(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ hat also keine gebundenen Zustände.

Für kleine r verwenden wir den Ansatz

$$u_{E\ell}(r) \sim r^\alpha (1 + a_1 r + a_2 r^2 + \dots). \quad (7.18)$$

Einsetzen in die Differentialgleichung Gl. (7.11) liefert

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} (\alpha(\alpha-1)r^{\alpha-2} - \ell(\ell+1)r^{\alpha-2} + o(r^{\alpha-2})) = 0, \quad (7.19)$$

wobei wir angenommen haben, dass $V(r)$ weniger singulär als r^{-2} für $r \rightarrow 0$ ist. Gl. (7.19) hat die Lösungen

$$\alpha = \ell + 1 \quad \text{und} \quad \alpha = -\ell. \quad (7.20)$$

Für $\ell = 1, 2, \dots$ würde $\alpha = -\ell$ die Normierbarkeitsforderung Gl. (7.14) verletzen, so dass nur $\alpha = \ell + 1$ in Frage kommt. Es stellt sich heraus, dass auch für $\ell = 0$ nur $\alpha = \ell + 1 = 1$ gilt (weil für $\ell = 0$ der Hamilton-Operator nicht mehr wesentlich selbstadjungiert wäre). Für $\ell > 0$ folgt jedenfalls, dass mit

$$u_{E\ell}(r) \sim r^{\ell+1} \quad \text{oder} \quad f_{E\ell}(r) \sim r^\ell \quad (7.21)$$

alle Lösungen am Ursprung verschwinden.

7.2 Eigenwertproblem des Wasserstoffatoms

Wir definieren das spinlose Wasserstoffproblem durch das Proton-Elektron-Zweitteilchenproblem mit Hamilton-Operator

$$H = \frac{\mathbf{p}_p^2}{2m_p} + \frac{\mathbf{p}_e^2}{2m_e} + V(\mathbf{x}_e - \mathbf{x}_p) \quad (7.22)$$

und der entsprechenden Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi, t\rangle = H |\Psi, t\rangle. \quad (7.23)$$

Dies ist eine 7-dimensionale Differentialgleichung, wenn wir Gl. (7.23) z.B. auf den Ortsraum projizieren. In (6.27)-(6.29) haben wir allerdings zeigen können, dass Hamilton-Operatoren vom Typ Gl. (7.22) mit dem Gesamtimpuls vertauschen,

$$[H, \mathbf{P}] = 0, \quad \mathbf{P} = \mathbf{p}_p + \mathbf{p}_e \quad (7.24)$$

und \mathbf{P} somit eine Konstante der Bewegung ist. Die kanonisch konjugierte Variable zu \mathbf{P} ist die Schwerpunktkoordinate

$$\mathbf{X} = \frac{m_p \mathbf{x}_p + m_e \mathbf{x}_e}{M}, \quad M = m_p + m_e, \quad (7.25)$$

so dass sich direkt verifizieren lässt, dass (Übungsaufgabe!)

$$[X_i, P_j] = i\hbar \delta_{ij}. \quad (7.26)$$

Gl. (7.24) lässt sich direkt dadurch verifizieren, dass H unabhängig von \mathbf{X} ist und zudem \mathbf{P} mit der Relativkoordinate $\mathbf{x} = \mathbf{x}_p - \mathbf{x}_e$ vertauscht:

$$\begin{aligned} [\mathbf{x}, \mathbf{P}] &= [\mathbf{x}_p, \mathbf{p}_p + \mathbf{p}_e] - [\mathbf{x}_e, \mathbf{p}_p + \mathbf{p}_e] \\ &= [\mathbf{x}_p, \mathbf{p}_p] - [\mathbf{x}_e, \mathbf{p}_e] = (i\hbar - i\hbar)\mathbb{1} = 0. \end{aligned} \quad (7.27)$$

Die zur Relativkoordinate kanonisch konjugierte Variable ist der Relativimpuls

$$\mathbf{p} = \frac{m_e \mathbf{p}_p - m_p \mathbf{p}_e}{M}, \quad (7.28)$$

für den die Vertauschungsrelation (Übungsaufgabe!)

$$[x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij} \quad (7.29)$$

leicht verifizierbar ist. Alle anderen Kommutatoren verschwinden:

$$[\mathbf{X}, \mathbf{p}] = 0, \quad [\mathbf{P}, \mathbf{p}] = 0, \quad [\mathbf{X}, \mathbf{x}] = 0. \quad (7.30)$$

In Schwerpunkts- und Relativkoordinaten lautet der Hamilton-Operator (Übungsaufgabe!)

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{x}) = H_{\text{sp}} + H_{\text{rel}}, \quad (7.31)$$

wobei die reduzierte Masse

$$\mu = \frac{m_{\text{p}} m_{\text{e}}}{M} \quad (7.32)$$

auftaucht.

Da die kanonischen Schwerpunkts- und Relativkoordinaten zwei disjunkte Algebren bilden und der Hamilton-Operator in eine entsprechende Summe zerfällt, ist die Wellenfunktion separierbar,

$$\Psi(\mathbf{X}', \mathbf{x}', t) = \langle \mathbf{X}', \mathbf{x}' | \Psi, t \rangle = \Phi(\mathbf{X}', t) \psi(\mathbf{x}', t). \quad (7.33)$$

Im Ortsraum zerfällt die Schrödinger-Gleichung somit in zwei Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{X}', t) &= -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{X}'}^2 \Phi(\mathbf{X}', t), \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}', t) &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{x}'}^2 \psi(\mathbf{x}', t) + V(\mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}', t). \end{aligned} \quad (7.34)$$

Die Schwerpunktsbewegung entspricht der eines freien Teilchens

$$\Phi(\mathbf{X}', t) = e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{P}' \cdot \mathbf{x}' - \frac{\mathbf{P}'^2 t}{2M})}, \quad (7.35)$$

wobei \mathbf{P}' der Eigenwert des Gesamtimpulsoperators ist, $\mathbf{P}|\mathbf{P}'\rangle = \mathbf{P}'|\mathbf{P}'\rangle$.

Der Hamilton-Operator der Relativbewegung entspricht genau einer Bewegung eines Teilchens mit Masse μ im Potential $V(\mathbf{x})$:

$$H_{\text{rel}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{x}). \quad (7.36)$$

Das verbleibende (schwierige) Problem ist also die Lösung der Differentialgleichung Gl. (7.34) für $\psi(\mathbf{x}', t)$. Die Energie-Eigenzustände der Relativbewegung haben die Form $\psi(\mathbf{x}', t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \psi_E(\mathbf{x}')$, wobei $\psi_E(\mathbf{x}')$ wie üblich die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$E \psi_E(\mathbf{x}') = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{x}'}^2 + V(\mathbf{x}') \right) \psi_E(\mathbf{x}') \quad (7.37)$$

erfüllt. Mit den noch zu bestimmenden Lösungen von Gl. (7.37) haben die Energie-Eigenzustände des Gesamtsystems die Form:

$$\Psi(\mathbf{x}'_{\text{e}}, \mathbf{x}'_{\text{p}}, t) = e^{\frac{-i}{\hbar} \mathbf{P}' \cdot \mathbf{x}'} e^{-\frac{i}{\hbar} \left(E + \frac{\mathbf{P}'^2}{2M} \right) t} \psi_E(\mathbf{x}'), \quad (7.38)$$

mit $\mathbf{x}' = \mathbf{x}'_p - \mathbf{x}'_e$ und $\mathbf{X}' = \frac{m_e \mathbf{x}'_e + m_p \mathbf{x}'_p}{M}$. Die Gesamtenergie ist also $E + \frac{\mathbf{P}'^2}{2M}$.

Im Folgenden konzentrieren wir uns auf die Dynamik der Relativbewegung. Die Relativbewegung ist ein Zentralkraftproblem mit Coulombpotential

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(r), \quad V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad r = |\mathbf{x}|. \quad (7.39)$$

Für das Wasserstoffatom ist $Z = 1$ (Kernladungszahl). Für mehrfach ionisierte Atome kann sie aber auch größer sein (z.B. $Z = 2$ für He^+ , $Z = 3$ für Li^{2+} , usw.).

Wegen Drehinvarianz lassen sich die Eigenfunktionen schreiben als (im Folgenden sei der Strich \mathbf{x}' wieder weggelassen)

$$\psi_{E\ell m}(\mathbf{x}) = \frac{u_{E\ell}(r)}{r} Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad (7.40)$$

wobei die $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ die Drehimpulsoperatoren \mathbf{L}^2 und L_3 diagonalisieren und $u_{E\ell}(r)$ die Differentialgleichung Gl. (7.11) erfüllt:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} - E \right) u_{E\ell}(r) = 0. \quad (7.41)$$

Folgende dimensionslose Größen erweisen sich als zweckmäßig: Die natürliche atomare Längenskala ist der Bohrsche Radius

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \simeq 5.2918 \times 10^{-11} \text{ m}. \quad (7.42)$$

Die natürliche atomare Energieskala ist der Betrag des Coulombpotentials für $Z = 1$ am Bohrschen Radius:

$$E_a = \frac{e^2}{a} = \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \simeq 27.1970132 \text{ eV}. \quad (7.43)$$

Energien und Längen werden nun in Einheiten von E_a und a gemessen,

$$\rho := \frac{r}{a}, \quad \epsilon := \frac{E}{E_a}, \quad (7.44)$$

so dass die Differentialgleichung Gl. (7.41) übergeht in

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + 2\epsilon + \frac{2Z}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right) u_{E\ell}(\rho) = 0. \quad (7.45)$$

Wir sind insbesondere an den gebundenen Zuständen mit $E < 0$ interessiert. Wie in Gl. (7.16) diskutiert, hat $u_{E\ell}(\rho)$ für große Abstände $\rho \rightarrow \infty$ die asymptotische Form

$$u_{E\ell}(\rho \rightarrow \infty) \sim e^{-\kappa\rho}, \quad \text{für } \epsilon = -\frac{\kappa^2}{2}. \quad (7.46)$$

Für kleine Abstände fanden wir in Gl. (7.21)

$$u_{E\ell}(\rho \rightarrow 0) \sim \rho^{1+\ell}, \quad (7.47)$$

so dass wir als Ansatz wählen

$$u_{E\ell}(\rho) = \rho^{1+\ell} e^{-\kappa\rho} \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k, \quad (7.48)$$

mit zu bestimmenden Koeffizienten a_k . Einsetzen in Gl. (7.45) liefert folgende Rekursionsformel für die Koeffizienten a_k :

$$a_{k+1} = \frac{2(\kappa(k+\ell+1) - Z)}{(k+\ell+2)(k+\ell+1) - \ell(\ell+1)} a_k. \quad (7.49)$$

Der Rekursionsanfang a_0 ist dabei indirekt durch die Normierung festgelegt.

Würde die Reihe in k nicht abbrechen, so folgte für große k

$$a_{k+1} \sim \frac{2\kappa k}{k^2} a_k \sim \frac{(2\kappa)^{k+1}}{(k)!} a_0, \quad (7.50)$$

d.h. $\sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \sim a_0 e^{2\kappa\rho}$. Damit würde $u_{E\ell}(\rho)$ für große ρ divergieren, so dass keine akzeptable Lösung vorläge. Die Potenzreihe muss also abbrechen; das Kriterium dafür lautet:

$$\kappa(k_{\max} + \ell + 1) = Z. \quad (7.51)$$

Daraus folgt die Quantisierung der Energieniveaus der gebundenen Zustände

$$E = \epsilon E_a = -\frac{\kappa^2}{2} E_a = -\frac{Z^2 \mu e^4}{2\hbar^2 (k_{\max} + \ell + 1)^2}. \quad (7.52)$$

In der Literatur wird k_{\max} oft auch n_r genannt. Die Summe

$$n = k_{\max} + \ell + 1 \equiv n_r + \ell + 1, \quad n = 1, 2, \dots \quad (7.53)$$

heißt Hauptquantenzahl, da sie die Energie der stationären Zustände bestimmt:

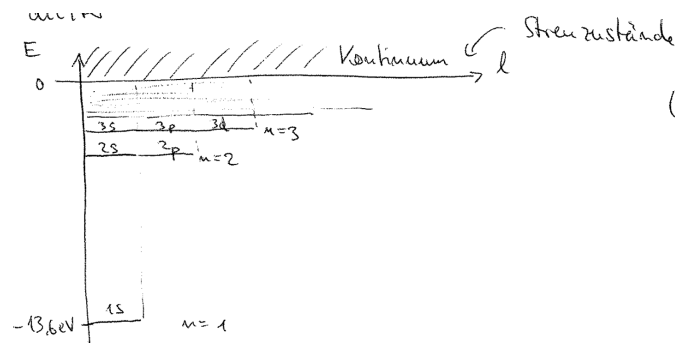
$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{Z^2 \mu e^4}{n^2} \frac{1}{2\hbar^2} \simeq \frac{Z^2}{n^2} \cdot 13.6 \text{eV}. \quad (7.54)$$

Dies ist die Balmer-Formel. Aus historischen Gründen benutzt man die Quantenzahlen n und ℓ zur Bezeichnung der Zustände, wobei $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ oft mit den Buchstaben $s, p, d, f, g \dots$ benannt wird.

Die 14 tiefsten Zustände sind in Gl. (7.1) aufgelistet.

| n | ℓ | $n_r (\equiv k_{\max})$ | Bezeichnung | Entartung |
|-----|--------|-------------------------|-------------|-----------|
| 1 | 0 | 0 | 1s | 1 |
| 2 | 0 | 1 | 2s | 1 |
| 2 | 1 | 0 | 2p | 3 |
| 3 | 0 | 2 | 3s | 1 |
| 3 | 1 | 1 | 3p | 3 |
| 3 | 2 | 0 | 3d | 5 |

Tabelle 7.1: Die 14 tiefsten Zustände des (spinlosen) Wasserstoffatoms.



Die Entartung der Zustände ergibt sich aus den $2\ell + 1$ möglichen Einstellungen der magnetischen Quantenzahl m , d.h. aus der 3. Komponente des Drehimpulses, für jedes ℓ . Für zunehmendes n liegen die Zustände immer dichter.

Da die Drehimpulsquantenzahl zu jedem n die Werte $\ell = 0, 1, \dots, n - 1$ durchläuft, gehören zu jedem n

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n - 1) = n^2 \quad (7.55)$$

Zustände. Dieser hohe Entartungsgrad ist zunächst verwunderlich. Die $2\ell + 1$ -fache Entartung zu jedem ℓ erklärt sich dadurch, dass L_+ und L_- mit H vertauschen, so dass sich die Energie für Zustände mit gleichem ℓ aber verschiedenem m nicht unterscheiden kann. Die noch größere Entartung (7.55) hängt in der Tat zusammen mit einer noch größeren Symmetrie des Wasserstoffatoms: die Schrödinger-Gleichung im Coulombpotential hat für $E < 0$ eine $O(4)$ -Symmetrie der 4-dimensionalen Drehungen (vgl. Übungen).

Obige Überlegung gilt für die Energie-Eigenzustände. Die tatsächlichen Besetzungen der Zustände mit Elektronen hängt aber noch wesentlich vom Spin-Freiheitsgrad ab. Wegen des Pauli-Prinzips können sich in jedem der obigen Zustände 2 Elektronen aufhalten, die sich um ihren Spin-Zustand unterscheiden müssen ($S_z = \pm \frac{1}{2}$). Zu gegebener Hauptquantenzahl n kann ein Elektron also $2n^2$

Zustände besetzen. Dies entspricht genau der Zahl der Elemente in einer Periode des Periodensystems.

Das Balmer-Spektrum erfährt in der Tat noch eine Reihe von Korrekturen, die alle im Detail vermessen und zu hoher Präzision verstanden sind. Dazu gehören relativistische Korrekturen (z.B. die Feinstruktur), Korrekturen aufgrund von Quantenfluktuationen von Strahlungsfeld und e^+e^- -Paaren (z.B. Lamb-Verschiebung, Uehling-Potential), Endlichkeit des Protonladungsradius, Wechselwirkung von Kernspin mit dem Gesamtdrehimpuls des Elektrons. Diese sollen hier nicht weiter besprochen werden, sind aber spannende Themen für ein weiteres Studium.

Es gilt noch die Bestimmung der Eigenfunktionen abzuschließen. Wir fanden $u_{E\ell}$ in Gl. (7.48), bzw.

$$af_{E\ell} \equiv f_{n\ell}(\rho) = \frac{1}{\rho} \underbrace{u_{n\ell}(\rho)}_{\equiv u_{E\ell}} = e^{-\kappa\rho} \rho^\ell \sum_{k=0}^{n_r} a_k \rho^k, \quad (7.56)$$

mit a_k aus Gl. (7.49) und

$$\kappa = \frac{Z}{n}, \quad n = n_r + \ell + 1. \quad (7.57)$$

Die Normierungsbedingung lautet

$$1 = \int_0^\infty d\rho \rho^2 |f_{n\ell}(\rho)|^2, \quad \rho = \frac{r}{a}. \quad (7.58)$$

Die niedrigsten Eigenfunktionen sind für $Z = 1$:

$$\begin{aligned} f_{1s}(\rho) &= 2e^{-\rho} \\ f_{2s}(\rho) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\frac{\rho}{2}}, \quad f_{2p}(\rho) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} \\ f_{3s}(\rho) &= \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2\right) e^{-\frac{\rho}{3}}, \\ f_{3p}(\rho) &= \frac{8}{27\sqrt{6}} \rho \left(1 - \frac{1}{6}\rho\right) e^{-\frac{\rho}{3}}, \\ f_{3d}(\rho) &= \frac{4}{81\sqrt{30}} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}} \end{aligned} \quad (7.59)$$

Nur s -Zustandswellenfunktionen sind nicht-verschwindend für $r \rightarrow 0$; für alle anderen verhindert dies die Zentrifugalbarriere. Die Quantenzahl $n_r = n - \ell - 1$ zählt im übrigen die Knoten der radialen Wellenfunktion $f_{n\ell}(\rho)$. Die explizite Formel für die radialen Wellenfunktionen lautet

$$f_{n\ell}(\rho) = -N_{n\ell} e^{-\frac{Z\rho}{n}} \left(\frac{2Z\rho}{n}\right)^\ell L_{n+\ell}^{2\ell+1} \left(\frac{2Z\rho}{n}\right), \quad (7.60)$$

mit den zugeordneten modifizierten Laguerre-Polynomen

$$L_m^{(p)}(\rho) = \frac{d^p}{d\rho^p} L_m(\rho), \quad L_m(\rho) = e^\rho \frac{d^m}{d\rho^m} (\rho^m e^{-\rho}) \quad (7.61)$$

und dem Normierungsfaktor

$$N_{n\ell} = \left(\frac{2Z}{n} \right)^3 \frac{(n - \ell - 1)!}{2n[(n + \ell)!]^3}. \quad (7.62)$$

8 Stationäre Näherungsverfahren

Der Grund, warum wir uns bislang nur mit überschaubar vielen Systemen beschäftigt haben (Stern-Gerlach, harmonischer Oszillator, Wasserstoffatom), liegt darin, dass nur für relativ wenige Systeme eine exakte Lösung gefunden werden kann. Um so wichtiger sind Näherungsverfahren, die, wenn sie schon nicht zu exakten Lösungen führen können, die Eigenschaften eines Systems zunächst einmal qualitativ erfassen. Wünschenswert wäre es, dass die genäherte Lösung auch quantitativ nahe an der exakten Lösung liegt, bzw. ein Rechenschema existiert, in dem die genäherte Lösung rasch an die exakte Lösung herankonvergiert. Es liegt allerdings in der Natur der Sache, dass die Präzision eines Näherungsverfahrens nicht a priori bestimmt werden kann, sondern a posteriori kontrolliert werden muss. Wichtige Eigenschaften eines Näherungsverfahrens sind *Systematik* und *Konsistenz*.

Systematik bedeutet, dass ein Schema angegeben werden kann (Näherung erster Ordnung, 2. Ordnung, ...), das Ordnung für Ordnung abgearbeitet werden kann und im Limes aller Ordnungen das exakte Ergebnis (im Prinzip) ergibt. Konsistenz bedeutet, dass ein Weglassen höherer Ordnungen $n+1$, $n+2$, ... zu einem geschlossenen (Gleichungs-)System zur n -ten Ordnung führt, das immer mindestens eine Lösung besitzt.

Näherungsverfahren, die systematisch und konsistent sind, offenbaren zumindest, wenn sie nicht funktionieren, nämlich dann, wenn das Ergebnis zu aufsteigender Ordnung nicht konvergiert. Andere Näherungsverfahren erlauben mitunter nicht einmal diese falsifizierende Kontrolle, (können aber trotzdem sehr nützlich sein).

Da unser quantitatives Verständnis der Natur in weiten Teilen auf Näherungsverfahren beruht, ist ein grundlegendes Verständnis dieser Verfahren besonders wichtig.

8.1 Rayleigh-Schrödingersche Störungstheorie

Störungstheorie ist (technisch-gesehen) anwendbar, wenn sich der Hamilton-Operator H des exakten Problems aufteilen lässt in einen exakt lösbaren Anteil H_0 und eine Störung V ,

$$H = H_0 + V. \quad (8.1)$$

Das Eigenwertproblem von H_0 sei im Folgenden als bekannt angenommen

$$H_0|n, \alpha\rangle = \epsilon_\alpha|n, \alpha\rangle, \quad \text{mit } n \in \mathbb{N}, \alpha \in \{1, 2, \dots, N_n\}. \quad (8.2)$$

Die Quantenzahl n bezeichnet die Energie ϵ_n der stationären Zustände, α nummeriert die verschiedenen Eigenfunktionen zum Eigenwert ϵ_n ; d.h. im Falle $N_n > 1$ liegt Entartung vor.

Wir führen nun einen Kontrollparameter λ ein, mit dem wir die Störung ein- ($\lambda = 1$) und ausschalten ($\lambda = 0$) können,

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda V. \quad (8.3)$$

Falls V eine kleine Störung von H_0 ist, können wir erwarten, dass die Eigenfunktionen und Eigenwerte von H nur wenig von denjenigen von H_0 abweichen. Mit Hilfe des Kontrollparameters λ können wir die Stärke der Störung steuern. Wir nehmen nun an, dass die Eigenfunktionen und Eigenwerte von $H(\lambda)$ eine Entwicklung in λ besitzen,

$$\begin{aligned} |\psi(\lambda)\rangle &= |\psi^{(0)}\rangle + \lambda|\psi^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi^{(2)}\rangle + \dots, \\ E(\lambda) &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots, \end{aligned} \quad (8.4)$$

(NB: diese Annahme ist nicht immer erfüllt. Z.B. wenn λV für jedes $\lambda > 0$ einen neuen gebundenen Zustand erzeugt, liegt $|\psi(\lambda)\rangle$ nie nahe bei $|\psi^{(0)}\rangle$). Die ungestörten Zustände seien auf 1 normiert:

$$\langle\psi^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle = 1. \quad (8.5)$$

Es ist nun zweckmäßig, $|\psi(\lambda)\rangle$ nicht auf 1 zu normieren, sondern als Normierung stattdessen

$$\langle\psi^{(0)}|\psi(\lambda)\rangle = 1 \quad (8.6)$$

zu fordern. Solange $|\psi(\lambda)\rangle$ nicht senkrecht auf $|\psi^{(0)}\rangle$ steht, was für kleine λ nicht zu erwarten ist, kann Gl. (8.6) erfüllt werden. Damit folgt

$$1 = \langle\psi^{(0)}|\psi(\lambda)\rangle \stackrel{(8.4)}{=} \underbrace{\langle\psi^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle}_{=1} + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k \langle\psi^{(0)}|\psi^{(k)}\rangle. \quad (8.7)$$

Da Gl. (8.7) für jedes λ gelten muss, folgt

$$\langle\psi^{(0)}|\psi^{(k)}\rangle = 0, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (8.8)$$

d.h. die Störungen stehen senkrecht auf dem Grundzustand. Die Bestimmungsgleichungen für die gestörten Größen erhalten wir aus der stationären Eigenwertgleichung

$$\begin{aligned}
H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle &= E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle \\
\Rightarrow (H_0 + \lambda V) \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\psi^{(k)}\rangle &= \left(\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E^{(k)} \right) \left(\sum_{k'=0}^{\infty} \lambda^{k'} |\psi^{(k')}\rangle \right) \\
\Rightarrow \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k (H_0 |\psi^{(k)}\rangle + V |\psi^{(k-1)}\rangle) &= \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \left(\sum_{p+q=k} E^{(p)} |\psi^{(q)}\rangle \right), \quad (8.9)
\end{aligned}$$

was wiederum für jedes λ gelten muss, d.h.

$$H_0 |\psi^{(k)}\rangle + V |\psi^{(k-1)}\rangle = \sum_{p+q=k} E^{(p)} |\psi^{(q)}\rangle. \quad (8.10)$$

Explizit lauten die Gleichungen für $k = 0, 1, 2, \dots$:

$$\begin{aligned}
H_0 |\psi^{(0)}\rangle &= E^{(0)} |\psi^{(0)}\rangle \\
H_0 |\psi^{(1)}\rangle + V |\psi^{(0)}\rangle &= E^{(0)} |\psi^{(1)}\rangle + E^{(1)} |\psi^{(0)}\rangle \\
H_0 |\psi^{(2)}\rangle + V |\psi^{(1)}\rangle &= E^{(0)} |\psi^{(2)}\rangle + E^{(1)} |\psi^{(1)}\rangle + E^{(2)} |\psi^{(0)}\rangle.
\end{aligned} \quad (8.11)$$

Die erste Gleichung ist im Wesentlichen ein Konsistenz-Check und liefert

$$E^{(0)} = E(0) = \epsilon_n, \quad |\psi^{(0)}\rangle = |\psi(0)\rangle = |n\rangle, \quad (8.12)$$

wobei wir zunächst einmal annehmen wollen, dass das ungestörte Spektrum nicht entartet ist ($N_n = 1$ für alle n). Der Fall mit Entartung wird später diskutiert. Gleichung Gl. (8.12) liefert zugleich die Anfangsbedingung zur Bestimmung aller höheren Ordnungen. Multiplizieren wir die zweite Gleichung aus Gl. (8.11) mit $\langle n|$, folgt für den n -ten Zustand

$$\underbrace{\langle n|H_0|\psi_n^{(1)}\rangle}_{=\epsilon_n \underbrace{\langle n|\psi^{(1)}\rangle}_{=0}} + \underbrace{\langle n|V|\psi_n^{(0)}\rangle}_{=|n\rangle} = E^{(1)} \underbrace{\langle n|\psi_n^{(0)}\rangle}_{=|n\rangle} + E^{(0)} \underbrace{\langle n|\psi^{(1)}\rangle}_{=0}.$$

Wir erhalten also

$$E^{(1)} = \langle n|V|n\rangle \equiv V_{nn}, \quad (8.13)$$

bzw.

$$E_n(\lambda) = \epsilon_n + \lambda V_{nn} + \mathcal{O}(\lambda^2). \quad (8.14)$$

Für die Berechnung der Verschiebung des Energieniveaus zur 1. Ordnung in λ benötigen wir also nur das Matricelement von V bezüglich der ungestörten Basis $|n\rangle$.

Ähnlich folgt für die k -te Ordnung aus Gl. (8.10):

$$\underbrace{\langle n|H_0|\psi_n^{(k)}\rangle}_{=0} + \langle n|V|\psi_n^{(k-1)}\rangle = \sum_{p+q=k} E^{(p)} \underbrace{\langle n|\psi_n^{(q)}\rangle}_{=\delta_{q,0}}$$

und damit

$$E_n^{(k)} = \langle n|V|\psi_n^{(k-1)}\rangle. \quad (8.15)$$

Kennen wir also die Änderung des Zustands bis zur k -ten Ordnung, können wir die Änderung der Energie bis zur $k+1$ -ten Ordnung berechnen. Dieser Zusammenhang lässt sich sogar resumieren:

$$\begin{aligned} E_n(\lambda) - \underbrace{E_n(0)}_{=\epsilon_n} &= \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)} = \sum_{k=1}^{\infty} \langle n|V\lambda^k|\psi_n^{(k-1)}\rangle \\ &= \langle n|\lambda V|\psi_n(\lambda)\rangle, \\ \implies E_n(\lambda) &= \epsilon_n + \lambda \langle n|V|\psi_n(\lambda)\rangle. \end{aligned} \quad (8.16)$$

Wir benötigen also noch ein Bestimmungsverfahren für $|\psi_n(\lambda)\rangle$ bzw. für dessen Entwicklung in $|\psi_n^{(k)}\rangle$. Dazu spannen wir $|\psi_n^{(k)}\rangle$ bezüglich der ungestörten Basis auf

$$|\psi_n^{(k)}\rangle = \sum_{m \neq n} \langle m|\psi_n^{(k)}\rangle |m\rangle, \quad (8.17)$$

wobei der $m = n$ Term wegen Gl. (8.8) herausfällt. Eine Gleichung für den Entwicklungskoeffizienten $\langle m|\psi_n^{(k)}\rangle$ erhalten wir aus Gl. (8.10) durch Multiplikation mit $\langle m|$ von links:

$$\underbrace{\langle m|H_0|\psi_n^{(k)}\rangle}_{=\epsilon_m \langle m|\psi_n^{(k)}\rangle} + \langle m|V|\psi_n^{(k-1)}\rangle = \sum_{p+q=k} E^{(p)} \langle m|\psi_n^{(q)}\rangle,$$

woraus folgt

$$\epsilon_m \langle m|\psi_n^{(k)}\rangle + \langle m|V|\psi_n^{(k-1)}\rangle = \epsilon_n \langle m|\psi_n^{(k)}\rangle + \dots + E_n^{(k-1)} \langle m|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(k)} \langle m|n\rangle. \quad (8.18)$$

D.h. für $m \neq n$ fällt der letzte Term weg und wir erhalten

$$\langle m|\psi_n^{(k)}\rangle|_{m \neq n} = \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} \left(\langle m|V|\psi_n^{(k-1)}\rangle - E_n^{(1)} \langle m|\psi_n^{(k-1)}\rangle - \dots - E_n^{(k-1)} \langle m|\psi_n^{(1)}\rangle \right). \quad (8.19)$$

Da auf der rechten Seite nur Zustände bis zur Ordnung $k - 1$ auftauchen, ist Gl. (8.19) zusammen mit Gl. (8.15) und Gl. (8.17) eine rekursive Bestimmungsgleichung für den gestörten Zustand zur k -ten Ordnung $|\psi_n^{(k)}\rangle$.

Die niedrigsten Ordnungen wollen wir nun explizit untersuchen:

$$\begin{aligned} k = 1 : \quad \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle &= \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} \langle m | V | n \rangle, \quad m \neq n, \\ &\equiv \frac{V_{mn}}{\epsilon_n - \epsilon_m}, \end{aligned} \quad (8.20)$$

$$\Rightarrow |\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{\epsilon_n - \epsilon_m} |m\rangle. \quad (8.21)$$

Daraus folgt mit Gl. (8.15) die zweite Energiekorrektur:

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle n | V | \psi_n^{(1)} \rangle \stackrel{(8.21)}{=} \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{\epsilon_n - \epsilon_m} \langle n | V | m \rangle \\ &= \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m}. \end{aligned} \quad (8.22)$$

Speziell folgt für den Grundzustand $n = 0$ wegen $\epsilon_m - \epsilon_0 > 0$, dass die zweite Energiekorrektur immer negativ ist, $E_0^{(2)} < 0$ (oder verschwindet wenn $V_{mn} = 0$ für alle $m \neq 0$). Am Energienenner $\epsilon_n - \epsilon_m$ sehen wir nochmals, dass der bisherige Formalismus im Falle von Entartung des Spektrums modifiziert werden muss.

Ohne explizite Rechnung geben wir das Resultat für die Änderung der Wellenfunktion zu zweiter Ordnungen an:

$$\begin{aligned} |\psi_n^{(2)}\rangle &= \sum_{m,p \neq n} \frac{1}{(\epsilon_n - \epsilon_m)(\epsilon_n - \epsilon_p)} V_{mp} V_{pn} |m\rangle \\ &\quad - \sum_{m \neq n} \frac{1}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2} V_{nm} V_{mn} |m\rangle. \end{aligned} \quad (8.23)$$

Gleichungen (8.15), (8.17) und (8.20) lassen sich leicht mit Hilfe von computer-algebraischen Methoden zu sehr hoher Ordnung iterieren. Die Berechnung wird dadurch auf die Bestimmung der Matrixelemente V_{mn} zurückgeführt.

8.1.1 Beispiel: Lineare Störung des harmonischen Oszillators

Wir betrachten einen linearen Störterm

$$V = -Fx, \quad (8.24)$$

zum harmonischen Oszillator,

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right), \quad (8.25)$$

so dass

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda V = H_0 - \lambda F x. \quad (8.26)$$

Klassisch erzeugt Gl. (8.24) eine konstante Kraft F in x -Richtung. Mit Hilfe der Leiteroperatoren gilt:

$$V = -\frac{F x_0}{\sqrt{2}} (a^\dagger + a), \quad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}. \quad (8.27)$$

Benutzen wir

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} a^\dagger |n-1\rangle, \quad \text{und} \quad |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n+1}} a |n+1\rangle, \quad (8.28)$$

finden wir die einzig nicht verschwindenden Matrixelemente

$$V_{n,n+1} = -\frac{F x_0}{\sqrt{2}} \langle n | a | n+1 \rangle = -\sqrt{n+1} \frac{F x_0}{\sqrt{2}} \equiv V_{n+1,n}. \quad (8.29)$$

Alle anderen V_{nm} mit $n \neq m \pm 1$ verschwindend. Daraus folgt sofort, dass die Korrektur erster Ordnung zur Energie verschwindet:

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = 0. \quad (8.30)$$

Die Korrekturen zweiter Ordnung lauten

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} = \frac{|V_{n,n-1}|^2}{\hbar\omega} - \frac{|V_{n,n+1}|^2}{\hbar\omega} \\ &= \sqrt{n}^2 \frac{F^2 x_0^2}{2} \frac{1}{\hbar\omega} - \sqrt{n+1}^2 \frac{F^2 x_0^2}{2} \frac{1}{\hbar\omega} = -\frac{F^2 x_0^2}{2\hbar\omega} \\ &= -\frac{F^2}{2m\omega^2}, \end{aligned} \quad (8.31)$$

sind also unabhängig von n . Eine lineare Störung verringert also die Energie eines jeden Niveaus um den gleichen Betrag.

Tatsächlich können wir das Problem auch exakt lösen. Dazu schreiben wir

$$\begin{aligned} H &= H_0 - Fx = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \left(x - \frac{F}{m\omega^2} \right)^2 - \frac{F^2}{2m\omega^2} \\ &= \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \tilde{x}^2 - \frac{F^2}{2m\omega^2}, \quad \tilde{x} = x - \frac{F}{m\omega^2}. \end{aligned} \quad (8.32)$$

Da \tilde{x} die gleiche Vertauschungsrelation mit p erfüllt wie x , $[\tilde{x}, p] = i\hbar$, sind die exakten Eigenwerte von H :

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{F^2}{2m\omega^2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.33)$$

D.h. die Störungsrechnung mit $\lambda = 1$ ist zur zweiten Ordnung bereits exakt. Alle höheren Ordnungen verschwinden somit.

8.1.2 Beispiel: Anharmonischer Oszillator

Wir betrachten einen anharmonischen Oszillator mit Störung

$$V = gx^4 = \frac{gx_0^4}{4} (a^\dagger + a)^4 \equiv \frac{gx_0^4}{4} \Delta, \quad (8.34)$$

mit

$$\begin{aligned} \Delta = (a^\dagger + a)^4 &= 3(2N^2 + 2N + 1) + 2a(2N + 1)a \\ &\quad + 2a^\dagger(2N + 1)a^\dagger + a^4 + a^{\dagger 4}, \end{aligned} \quad (8.35)$$

wobei wir $aa^\dagger = a^\dagger a + 1 = N + 1$ mehrfach ausgenutzt haben. Da $|n\rangle$ Eigenket von N ist, trägt der erste Term zu V_{nn} bei. Der zweite Term ergibt ein nicht-verschwindendes Matrixelement $V_{n,n+2}$, der dritte Term ein nicht-verschwindendes Matrixelement $V_{n,n-2}$, der vierte ein $V_{n,n+4}$ und der fünfte ein $V_{n,n-4}$:

$$\begin{aligned} V_{nn} &= \frac{gx_0^4}{4} 3(2n^2 + 2n + 1), \\ V_{n,n+2} &= \frac{gx_0^4}{4} 2\sqrt{(n+1)(n+2)}(2n+3), \\ V_{n,n+4} &= \frac{gx_0^4}{4} \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)(n+4)}, \end{aligned} \quad (8.36)$$

und ähnlich für $V_{n,n-2}$ und $V_{n,n-4}$. Mit

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= V_{nn} \\ E_n^{(2)} &= \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} \\ &= -\frac{1}{4\hbar\omega} (2|V_{n,n+2}|^2 + |V_{n,n+4}|^2 - 2|V_{n,n-2}|^2 - |V_{n,n-4}|^2) \end{aligned}$$

folgt für die Energien des anharmonischen Oszillators

$$\begin{aligned} E_n &= \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} + \frac{3}{4} \lambda \frac{gx_0^4}{\hbar\omega} (2n^2 + 2n + 1) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\lambda^2}{8} \left(\frac{gx_0^4}{\hbar\omega} \right)^2 (34n^3 - 51n^2 + 59n + 21) + \dots \right). \end{aligned} \quad (8.37)$$

Für $\lambda = 1$ erhalten wir eine Abschätzung der Energie des anharmonischen Oszillators. Für eine rasch konvergierende Störungsentwicklung erwarten wir, dass $E_n^{(2)} \ll E_n^{(1)} \ll \epsilon_n$, was für Gl. (8.37) gilt, Falls

$$\frac{gx_0^4}{\hbar\omega}n \ll 1, \quad (8.38)$$

Es zeigt sich jedenfalls, dass die Energieniveaus des anharmonischen Oszillators nicht mehr äquidistant sind.

(NB: Was die tatsächlichen Konvergenzeigenschaften der Störungstheorie für den anharmonischen Oszillator angeht, so ist dies für sich genommen ein spannendes Stück Wissenschaft, dass sich zu lernen lohnt; Stichwort: asymptotische Reihen.)

8.2 Entartete Störungstheorie

Wichtig bei der bisherigen Ableitung der Störungstheorie war die Annahme, dass das Spektrum nicht entartet ist. Im Folgenden sei diese Annahme aufgehoben (z.B. das Wasserstoffatom zeigt ja eine große Entartung).

Wir betrachten also die Störung eines festen Eigenwertes ϵ_n von H_0 (der Index n sei im Folgenden weggelassen). Sei P_0 der Projektor auf den entarteten Eigenraum des Hamilton-Operators H_0 zum Eigenwert $E^{(0)} = \epsilon$,

$$P_0 = P_0^\dagger = P_0^2. \quad (8.39)$$

Wegen Zeitunabhängigkeit des Hamilton-Operators gilt

$$[P_0, H_0] = 0. \quad (8.40)$$

Die orthonormierten Eigenfunktionen zum Eigenwert ϵ seien

$$|n, \alpha\rangle \equiv |\alpha\rangle, \quad \alpha = 1, 2, \dots, N_n, \quad (8.41)$$

wobei $N_n \equiv N$ den Entartungsgrad zählt. Der Projektor hat also die Form

$$P_0 = \sum_{\alpha=1}^N |\alpha\rangle\langle\alpha|, \quad (8.42)$$

und es gilt

$$(H_0 - \epsilon)P_0 = P_0(H_0 - \epsilon) = 0, \quad (8.43)$$

da P_0 auf den Eigenraum mit Eigenwert ϵ projiziert.

Wir wenden nun P_0 auf die zweite Gleichung in (8.11) an und benutzen $P_0|\psi^{(0)}\rangle = |\psi^{(0)}\rangle$:

$$\begin{aligned} \underbrace{H_0 P_0}_{=\epsilon P_0} |\psi^{(1)}\rangle + P_0 V \underbrace{|\psi^{(0)}\rangle}_{=P_0|\psi^{(0)}\rangle} &= E^{(1)} \underbrace{P_0|\psi^{(0)}\rangle}_{=|\psi^{(0)}\rangle} + \underbrace{E^{(0)} P_0}_{=\epsilon P_0} |\psi^{(1)}\rangle \\ \Rightarrow P_0 V P_0 |\psi^{(0)}\rangle &= E^{(1)} |\psi^{(0)}\rangle. \end{aligned} \quad (8.44)$$

Wir können nun Gl. (8.44) als eine Eigenwertgleichung auffassen: D.h. für N -fache Entartung ist $P_0 V P_0$ eine $N \times N$ Matrix auf dem Unterraum $P_0 H$. Da $P_0 V P_0$ selbstadjungiert ist, kann diese Matrix diagonalisiert werden. D.h. wir müssen die Basis $|\alpha\rangle$ so wählen, dass in dieser Basis

$$\langle \alpha | V | \alpha' \rangle = V_\alpha \delta_{\alpha\alpha'} \quad (8.45)$$

gilt. Dann reduziert sich Gl. (8.44) auf

$$P_0 V P_0 |\alpha\rangle = V_\alpha |\alpha\rangle \equiv E_\alpha^{(1)} |\alpha\rangle. \quad (8.46)$$

Die Eigenwerte von $P_0 V P_0$ sind also die Energiekorrekturen in erster Ordnung Störungstheorie. Im Folgenden ist der Projektor Q_0 nützlich, der auf den zu $P_0 H$ komplementären orthogonalen Unterraum projiziert:

$$\begin{aligned} Q_0 &= 1 - P_0, \\ \Rightarrow Q_0 P_0 &= P_0 Q_0 = 0, \quad [Q_0, H_0] = 0. \end{aligned} \quad (8.47)$$

Anwendung von Q_0 auf die zweite Gleichung von Gl. (8.11) liefert ($|\psi^{(0)}\rangle = |\alpha\rangle$):

$$\begin{aligned} \underbrace{Q_0 H_0}_{=H_0 Q_0} |\psi^{(1)}\rangle + Q_0 V |\alpha\rangle &= E^{(1)} \underbrace{Q_0 |\psi^{(0)}\rangle}_{=0} + \underbrace{E^{(0)} Q_0}_{=\epsilon} |\psi^{(1)}\rangle \\ \Rightarrow (H_0 - \epsilon) Q_0 |\psi^{(1)}\rangle + Q_0 V |\alpha\rangle &= 0. \end{aligned} \quad (8.48)$$

Im Unterraum $Q_0 H$ hat also H_0 nicht mehr den Eigenwert ϵ . Daher können wir $H_0 - \epsilon$ formal invertieren:

$$Q_0 |\psi^{(1)}\rangle = \frac{1}{\epsilon - H_0} Q_0 V |\alpha\rangle. \quad (8.49)$$

$|\psi^{(1)}\rangle$ ist nun damit nicht eindeutig festgelegt, da mit $|\psi^{(1)}\rangle$ auch $Q_0 |\psi^{(1)}\rangle$ eine Lösung ist (wegen $Q_0^2 = Q_0$).

Wir fordern daher als zusätzliche Bedingung, dass $|\psi^{(1)}\rangle$ senkrecht auf $P_0 H$ steht, d.h.

$$Q_0 |\psi_\alpha^{(1)}\rangle \equiv |\psi_\alpha^{(1)}\rangle. \quad (8.50)$$

Sollte dies für ein $|\psi_\alpha^{(1)}\rangle$ nicht erfüllt sein, ersetzen wir dieses $|\psi_\alpha^{(1)}\rangle$ immer durch $Q_0|\psi_\alpha^{(1)}\rangle$. D.h. Gl. (8.50) kann immer erfüllt werden.

$$\Rightarrow |\psi_\alpha^{(1)}\rangle = Q_0 \frac{1}{\epsilon - H_0} Q_0 V |\alpha\rangle, \quad (8.51)$$

wobei $|\alpha\rangle$ ein Element der Basis ist, die V im Unterraum $P_0 H$ diagonalisiert. Da $|\psi_\alpha^{(1)}\rangle$ senkrecht auf $P_0 H$ steht, gilt die Ableitung der k -ten Energieverschiebung für $k = 2$ immer noch:

$$E_\alpha^{(2)} \stackrel{(8.15)}{=} \langle \alpha | V | \psi_\alpha^{(1)} \rangle = \langle \alpha | V Q_0 \frac{1}{\epsilon - H_0} Q_0 V | \alpha \rangle. \quad (8.52)$$

Check: Ist ϵ nicht entartet, so muss $|\alpha\rangle$ nicht adaptiert werden. Q_0 blendet dann einfach den einen Eigenvektor $|\alpha\rangle \rightarrow |n\rangle$ aus, d.h.

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle n | V Q_0 \frac{1}{\epsilon - H_0} Q_0 V | n \rangle \\ &= \langle n | V Q_0 \frac{1}{\epsilon - H_0} \sum_m \underbrace{Q_0 | m \rangle}_{=(1-\delta_{mn})|m\rangle} \underbrace{\langle m | V | n \rangle}_{=V_{mn}} \\ &= \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m}, \end{aligned} \quad (8.53)$$

was unser Resultat in Gl. (8.22) reproduziert.

8.2.1 Beispiel: Stark-Effekt

Im (spinlosen) Wasserstoffproblem sind z.B. alle Eigenzustände mit Hauptquantenzahl $n = 2$ entartet:

$$\left\{ |2s_0\rangle, |2p_0\rangle, |2p_{-1}\rangle, |2p_{+1}\rangle \right\}. \quad (8.54)$$

Diese Entartung kann durch ein äußeres elektrisches Feld (teilweise) aufgehoben werden; wir wählen als Störpotential

$$V = e E x_3, \quad (8.55)$$

was einem angelegten elektrischen Feld E in x_3 -Richtung entspricht. Dieses V behandeln wir als Störung des spinlosen Coulomb-Problems. Wegen $[x_3, L_3] = 0$ folgt

$$0 = \langle n \ell m | [x_3, L_3] | n' \ell' m' \rangle = (m' - m) \langle n \ell m | x_3 | n' \ell' m' \rangle, \quad (8.56)$$

so dass Matrixelemente von V zu verschiedenen magnetischen Quantenzahlen m verschwinden. Des Weiteren benutzen wir die Eigenschaft der $|n\ell m\rangle$ unter Parität P ,

$$P|n\ell m\rangle = (-1)^\ell |n\ell m\rangle, \quad (8.57)$$

womit folgt, dass

$$\langle n\ell m|x_3|n\ell m\rangle = \int d^3x \underbrace{x_3}_{\text{ungerade}} \underbrace{|\psi_{n\ell m}(\mathbf{x})|^2}_{\text{gerade}} = 0. \quad (8.58)$$

Also verschwinden die Diagonalelemente der Störmatrix. Die Zustände $|2p_{-1}\rangle$ und $|2p_1\rangle$ liefern also weder endliche Diagonalelemente noch endliche Nicht-Diagonalelemente mit den jeweils anderen Zuständen aus Gl. (8.54). Sie lösen die Energiekorrekturgleichung erster Ordnung (8.46) also mit Eigenwert $E^{(1)} = 0$.

Es bleibt also noch der Unterraum $\{|2s_0\rangle, |2p_0\rangle\}$. In dieser Basis lautet die Matrix des Störpotentials

$$V|_{\{|2s_0\rangle, |2p_0\rangle\}} = eE \begin{pmatrix} 0 & \langle 2s_0|x_3|2p_0\rangle \\ \langle 2p_0|x_3|2s_0\rangle & 0 \end{pmatrix}. \quad (8.59)$$

Wir benötigen also

$$\begin{aligned} \langle 2s_0|x_3|2p_0\rangle &= \int d^3x \psi_{2s_0}^*(\mathbf{x}) x_3 \psi_{2p_0}(\mathbf{x}) \\ &= \int dr r^2 \int d\Omega f_{20}(r) f_{21}(r) Y_{00}^*(\Omega) Y_{10}(\Omega) r \cos \theta \\ &= a \int_0^\infty d\rho \rho^3 \underbrace{f_{20}(\rho)}_{=\frac{\rho}{\sqrt{2}}(1-\frac{\rho}{2})} \underbrace{f_{21}(\rho)}_{=\frac{\rho e^{-\frac{\rho}{2}}}{2\sqrt{6}}} \int d\Omega \underbrace{Y_{00}^*}_{=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}} \underbrace{Y_{10}}_{=\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta} \cos \theta \\ &= \frac{a}{2\sqrt{2} \cdot 6} \int_0^\infty d\rho \rho^4 \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\rho} \underbrace{\frac{\sqrt{3}}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi}_{=2\pi} \underbrace{\int_{-1}^1 d(\cos \theta) \cos^2 \theta}_{=2/3} \\ &= a \frac{1}{8} \frac{2}{3} \underbrace{\int_0^\infty d\rho \rho^4 \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\rho}}_{=\Gamma(5) - \frac{1}{2}\Gamma(6) = 4! - \frac{1}{2}5! = -36} \\ &= -3a \end{aligned} \quad (8.60)$$

Wir erhalten also

$$V|_{\{|2s_0\rangle, |2p_0\rangle\}} = -3aeE \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (8.61)$$

Die Eigenwerte und -vektoren dieser Matrix lauten daher:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= 3aeE, \quad \text{für } \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \hat{=} |\psi^{(0)}\rangle, \\ E^{(1)} &= -3aeE, \quad \text{für } \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (8.62)$$

Diese Korrektur der Energieniveaus bezeichnet man als Stark-Effekt erster Ordnung. Sei $E_B = \frac{e}{a^2}$ die Feldstärke des Kernfeldes im Abstand a (Bohr-Radius) vom Kern, so folgt

$$|E^{(1)}| = 3 \frac{E}{e/a^2} \frac{e^2}{a} = 3 \frac{E}{E_B} E_a \quad (8.63)$$

mit $E_B \simeq 5 \cdot 10^9 \text{V/cm}$. D.h. die Störungstheorie ist für typische Laborfeldstärken $E \sim 10^6 \text{V/cm}$ sehr gut anwendbar. Für sehr kleine Feldstärken $E < 10^3 \text{V/cm}$ ist allerdings die Feinstruktur im Wasserstoffatom größer als die Korrektur durch den Stark-Effekt. Während $|2p_1\rangle$ und $|2p_{-1}\rangle$ in erster Ordnung Störungstheorie Eigenzustände im elektrischen Feld bleiben, sind die Eigenzustände im $n=2$ und $m=0$ Sektor Überlagerungen von $|2s_0\rangle$ und $|2p_0\rangle$. D.h. die überlagerten Zustände haben kein festes ℓ mehr, was einsichtig ist, da \mathbf{L}^2 nicht mehr mit H vertauscht. Die Aufspaltung in $E^{(1)} = \pm 3eEa$ können wir interpretieren als ein elektrisches Dipolmoment $d = 3ea$ des Wasserstoffatoms im elektrischen Feld.

Der Grundzustand ist nicht entartet. Wegen Gl. (8.58) verschwindet daher die Korrektur erster Ordnung in einem elektrischen Feld. Die Energieverschiebung ist also mindestens quadratisch in E . Zur Berechnung dieser Ordnung benötigen wir noch die Zusatzinformation, dass im Falle eines Übergangs mit Dipolstrahlung sich ℓ nur genau um 1 ändern kann (ein solcher Übergang sendet ein Photon aus, dass genau den Drehimpuls $\pm\hbar$ wegtragen kann. Damit finden wir die Energiekorrektur zweiter Ordnung:

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \sum_{n=2}^{\infty} e^2 E^2 \frac{|\langle n10|x_3|100\rangle|^2}{\epsilon_1 - \epsilon_n} + \dots \\ &= -\frac{9}{4} a^3 E^2 + O(E^3). \end{aligned} \quad (8.64)$$

Die Rechnung im letzten Schritt ist etwas aufwändiger, da wir die Matrixelemente $\langle n10|x_3|100\rangle$ explizit berechnen müssen, und wird hier nicht vorgeführt.

Durch Vergleich mit der allgemeinen Formel für Polarisationsenergien $-\frac{1}{2}\alpha_P E^2$ folgt für die Polarisierbarkeit des Wasserstoffatoms im Grundzustand

$$\alpha_P = \frac{9}{2} a^3. \quad (8.65)$$

8.3 Hellmann-Feynman-Formel

Für die einparametrische Schar von Eigenwerten $E(\lambda)$ des Hamilton-Operators $H(\lambda)$ sei $|\psi(\lambda)\rangle$ die zugehörige normierte Eigenfunktion

$$H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle, \quad \langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = 1. \quad (8.66)$$

Ableiten nach λ liefert für $E(\lambda) = \langle\psi(\lambda)|H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle$ (die Ableitung nach λ sei im Folgenden mit einem Punkt gekennzeichnet):

$$\begin{aligned} \dot{E}(\lambda) &= \langle\dot{\psi}(\lambda)|H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle + \langle\psi(\lambda)|H(\lambda)|\dot{\psi}(\lambda)\rangle \\ &\quad + \langle\psi(\lambda)|\dot{H}(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle \\ &= E(\lambda) \underbrace{\frac{d}{d\lambda} \langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle}_{=1} + \langle\psi(\lambda)|\dot{H}(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle, \end{aligned} \quad (8.67)$$

woraus folgt:

$$\frac{d}{d\lambda} E(\lambda) = \langle\psi(\lambda)|\frac{d}{d\lambda} H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle. \quad (8.68)$$

Diese Hellmann-Feynman-Formel gilt im übrigen unabhängig davon, ob $H(\lambda)$ linear in λ ist oder nicht. Falls $H = H_0 + \lambda V$ ist, folgt unmittelbar

$$\frac{d}{d\lambda} E(\lambda) = \langle\psi(\lambda)|V|\psi(\lambda)\rangle. \quad (8.69)$$

8.4 Das Variationsprinzip nach Rayleigh-Ritz

Die zuvor entwickelte Störungstheorie ist ein systematisches und konsistentes Verfahren, ist aber durch ihre Konstruktion auf die Existenz eines kleinen Parameters angewiesen. Ein Beispiel für ein (in der Regel) nicht-systematisches Verfahren ist das Variationsprinzip nach Rayleigh-Ritz. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass es *nicht-störungstheoretisch* ist, d.h. keine Entwicklung nach einem kleinen Parameter notwendig ist. Nachteil ist, dass es schwieriger sein kann, die Qualität der Näherung zu beurteilen.

Wir betrachten im Folgenden das *Energiefunktional*

$$E : \text{Zustandsraum} \rightarrow \mathbb{C}, \quad E[\psi] = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}; \quad (8.70)$$

d.h. $E[\psi]$ wird in seiner vollen Abhängigkeit von der funktionalen Form der Wellenfunktion ψ betrachtet. Falls $|\psi\rangle$ die stationäre Schrödinger-Gleichung löst, dann ist $E[\psi]$ gleich der Energie dieses Zustands.

Habe H nun (der Einfachheit halber) ein diskretes Spektrum E_n mit orthonormierten Eigenfunktionen $|n\rangle$, dann lautet $|\psi\rangle$ in dieser Basis

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle, \quad c_n = \langle n|\psi\rangle, \quad (8.71)$$

so dass

$$\begin{aligned} \langle \psi|H|\psi\rangle &= \sum_n \langle \psi|H|n\rangle \langle n|\psi\rangle = \sum_n E_n \langle \psi|n\rangle \langle n|\psi\rangle \\ &\geq E_0 \sum_n \langle \psi|n\rangle \langle n|\psi\rangle = E_0 \langle \psi|\psi\rangle. \end{aligned} \quad (8.72)$$

Das Gleichheitszeichen gilt, wenn $|\psi\rangle$ der Grundzustand ist. Anderfalls gilt die Ungleichheit. Daraus folgt das *Variationsprinzip* nach Rayleigh-Ritz:

Sei $H = H^\dagger$ nach unten beschränkt durch den kleinsten Eigenwert $E_0 < E_1, E_2, \dots$. Dann gilt

$$\begin{aligned} E_0 &\leq E[\psi], \quad |\psi\rangle \text{ beliebig,} \\ \min E[\psi] &= E_0. \end{aligned} \quad (8.73)$$

Führt also eine beliebige Testwellenfunktion $|\psi_T\rangle$ zu einem endlichen Wert $E_T = E[\psi_T]$, so ist E_T automatisch eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie.

Um daraus eine Abschätzung der Grundzustandsenergie zu erhalten, wählt man eine p -parametrische Schar von Testwellenfunktionen $|\psi_\beta\rangle$ mit $\beta = \{\beta_1, \dots, \beta_p\}$. Diejenigen Parameter β_{\min} , die $E[\psi_\beta]$ minimieren, liefern die beste Abschätzung der Grundzustandsenergie, die mit dieser Schar von Testwellenfunktionen zugänglich ist,

$$E(\beta_{\min}) = \min_{\beta} E[\psi_\beta] \geq E_0. \quad (8.74)$$

Da $|\psi_\beta\rangle$ nahezu beliebig gewählt werden kann, ist dieses Verfahren in der Regel nicht systematisch. Wesentliche Kriterien für die Wahl von $|\psi_\beta\rangle$ sind:

- Symmetrie-Kompatibilität: $|\psi_\beta\rangle$ sollte keine Symmetrien des Systems verletzen.
- Berücksichtigung des Pauli-Prinzips bei Mehrteilchen-Systemen.
- Zugängliche Berechenbarkeit von $E[\psi_\beta]$: Ein allgemeines multidimensionales Minimierungsproblem ist in der Regel auch numerisch nicht einfach zu lösen.

Im Übrigen liefert $|\psi_{\beta_{\min}}\rangle$ zugleich eine Abschätzung der Grundzustandswellenfunktion ψ_0 des Systems; allerdings wird diese in der Regel durch dieses Verfahren nicht so gut approximiert wie die Energie.

Angeregte Energien können dann ebenso bestimmt werden, in dem man die Wellenfunktion auf dem Raum minimiert, der senkrecht auf $|\psi_{\beta_{\min}}\rangle$ steht.

8.4.1 Beispiel: Der anharmonische Oszillator

Wir betrachten wiederum den harmonischen Oszillator mit anharmonischer Störung

$$V = gx^4. \quad (8.75)$$

Als Testwellenfunktion wählen wir ein Gaußsches Wellenpaket mit variabler Breite

$$\psi_\beta(x') = \langle x' | \psi_\beta \rangle = \left(\frac{\beta}{x_0^2 \pi} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\beta}{2} \frac{x'^2}{x_0^2}}, \quad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad (8.76)$$

wobei $\psi_\beta(x')$ für jeden Wert von β bereits auf 1 normiert ist.

Das Energiefunktional ergibt für diese Testwellenfunktion

$$\begin{aligned} E(\beta) &\equiv E[\psi_\beta] = \frac{\langle \psi_\beta | H | \psi_\beta \rangle}{\langle \psi_\beta | \psi_\beta \rangle} = \int dx' \psi_\beta^*(x') H \psi_\beta(x') \\ &= \int dx' \psi_\beta^*(x') \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{x'}^2 + \frac{m}{2} \omega^2 x'^2 + gx'^4 \right) \psi_\beta(x') \\ &= \int dx' \psi_\beta^*(x') \left(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{\beta^2}{x_0^2} x' \right)^2}_{=\frac{\hbar\omega}{2} \frac{x'^2}{x_0^2}} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\beta}{x_0^2} + \underbrace{\frac{m}{2} \omega^2 x'^2}_{=\frac{\hbar\omega}{2} \frac{1}{x_0^2}} + gx'^4 \right) \psi_\beta(x') \\ &= \int dx' |\psi_\beta(x')|^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2} \frac{x'^2}{x_0^2} (1 - \beta^2) + \frac{\hbar\omega}{2} \beta + gx'^4 \right) \\ &= \frac{\sqrt{\beta}}{x_0 \sqrt{\pi}} \int dx' e^{-\beta \frac{x'^2}{x_0^2}} \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{x'^2}{x_0^2} (1 - \beta^2) + \beta + \frac{2g}{\hbar\omega} x'^4 \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int du e^{-u^2} \frac{\hbar\omega}{2} \left(u^2 \frac{1 - \beta^2}{\beta} + \beta + \frac{2g}{\hbar\omega} \frac{x_0^4}{\beta^2} u^4 \right) \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{1 - \beta^2}{\beta} \frac{1}{2} + \beta + \frac{2g}{\hbar\omega} \frac{x_0^4}{\beta^2} \frac{3}{4} \right) \end{aligned}$$

In der letzten Zeile haben wir die Integrale $\int_{-\infty}^{\infty} du e^{-u^2} = \sqrt{\pi}$, $\int_{-\infty}^{\infty} du e^{-u^2} u^2 = \sqrt{\pi}/2$ und $\int_{-\infty}^{\infty} du e^{-u^2} u^4 = 3\sqrt{\pi}/4$ benutzt. Zusammenfassend folgt

$$E(\beta) = \frac{1}{4} \hbar\omega \left(\beta + \frac{1}{\beta} + 3 \frac{gx_0^4}{\hbar\omega} \frac{1}{\beta^2} \right). \quad (8.77)$$

$E(\beta)$ wird minimal für

$$0 = 1 - \frac{1}{\beta_{\min}^2} - 6 \frac{gx_0^4}{\hbar\omega} \frac{1}{\beta_{\min}^3} \Rightarrow 6 \frac{gx_0^4}{\hbar\omega} \frac{1}{\beta_{\min}^2} = \beta_{\min} - \frac{1}{\beta_{\min}}. \quad (8.78)$$

Einsetzen in Gl. (8.77) ergibt

$$E(\beta_{\min}) = \frac{1}{8}\hbar\omega \left(3\beta_{\min} - \frac{1}{\beta_{\min}} \right), \quad (8.79)$$

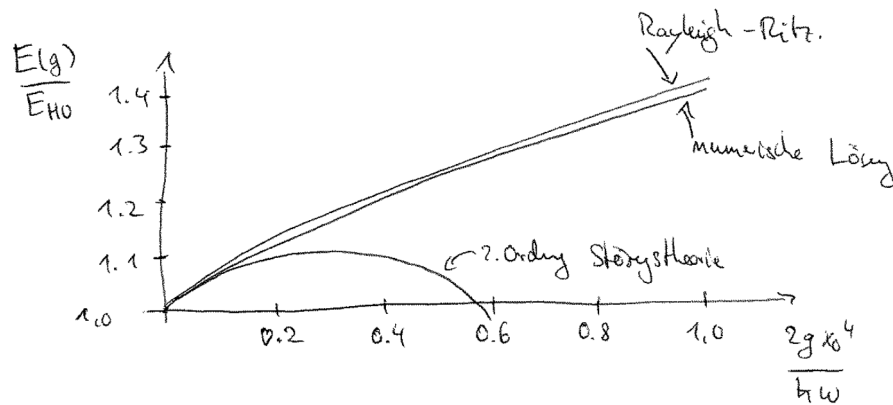
wobei β_{\min} die kubische Gleichung (8.78) löst,

$$\beta_{\min}^3 - \beta_{\min}^2 - 6\frac{gx_0^4}{\hbar\omega} = 0. \quad (8.80)$$

Die reellen und positiven Lösungen sind mit dem Cardano-Verfahren zu finden. Mit der Abkürzung $\kappa = \frac{2}{9\sqrt{3}} \simeq 0.13$ können die Lösungen explizit angegeben werden:

$$\begin{aligned} \kappa > \frac{2gx_0^4}{\hbar\omega} : \quad \beta_{\min} &= \sqrt{\frac{4}{3}} \cos \left(\frac{1}{3} \arccos \left(\frac{2gx_0^4}{\hbar\omega\kappa} \right) \right), \\ \kappa < \frac{2gx_0^4}{\hbar\omega} : \quad \beta_{\min} &= \sqrt[3]{\frac{3}{2}} \left(\left(\frac{2gx_0^4}{\hbar\omega} + \nu \right)^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{2gx_0^4}{\hbar\omega} - \nu \right)^{\frac{1}{3}} \right), \\ \nu &= \sqrt{\left(\frac{2gx_0^4}{\hbar\omega} \right)^2 - \kappa^2}. \end{aligned} \quad (8.81)$$

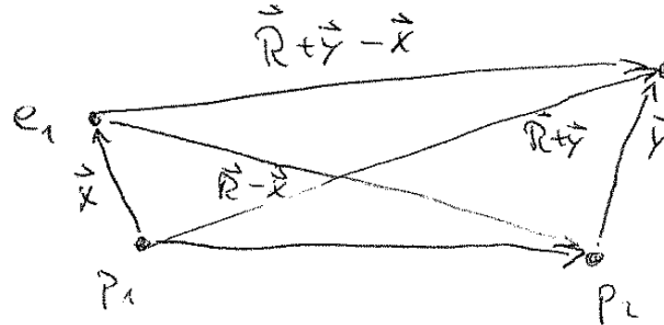
Einsetzen von β_{\min} in Gl. (8.79) ergibt die gesuchte obere Schranke an die Grundzustandsenergie des anharmonischen Oszillators.



Quantitativ zeigt sich, dass die Variationsnäherung nach Rayleigh-Ritz erstaunlich gute Resultate für E_0 liefert – und das selbst bei starker Kopplung. Im Gegensatz dazu ist Störungstheorie jedoch nur sinnvoll für kleine Kopplungen $\frac{2gx_0^4}{\hbar\omega}$.

8.5 Van der Waals-Wechselwirkung

Ein besonders praxisrelevanter Effekt, die van der Waals-Wechselwirkung zwischen neutralen Atomen, ist ebenfalls ein Paradebeispiel der Störungstheorie, das wir im Folgenden andiskutieren. Wir betrachten zwei Wasserstoffatome, deren Protonen um Abstand \mathbf{R} voneinander entfernt sind. Es seien \mathbf{x} und \mathbf{y} jeweils die Vektoren von Proton zum jeweiligen Elektron:



Die Wechselwirkungsenergien sind die Summe der Coulomb-Energien (ohne Proton-Elektron-Wechselwirkung der jeweiligen Atome):

$$V = e^2 \left(\frac{1}{|\mathbf{R}|} + \frac{1}{|\mathbf{R} + \mathbf{y} - \mathbf{x}|} - \frac{1}{|\mathbf{R} + \mathbf{y}|} - \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{x}|} \right). \quad (8.82)$$

Sind die Atome weit voneinander entfernt (im Vergleich zu den Atomradien), $R \gg a$, können wir das Potential nach $\mathbf{y}/|\mathbf{R}|$ und $\mathbf{x}/|\mathbf{R}|$ entwickeln; die Terme 0. und 1. Ordnung verschwinden, und es bleibt bis zur 2. Ordnung:

$$V \simeq e^2 \left(\frac{\mathbf{x} \cdot \mathbf{y}}{R^3} - \frac{3(\mathbf{x} \cdot \mathbf{R})(\mathbf{y} \cdot \mathbf{R})}{R^5} \right). \quad (8.83)$$

Das Wechselwirkungspotential V hat damit die Form von zwei Dipol-Wechselwirkungen $e\mathbf{x}$ und $e\mathbf{y}$, die durch den Abstand R voneinander getrennt sind. Sei $\mathbf{R} \sim \mathbf{e}_3$, so folgt

$$V = \frac{e^2}{R^3} (x_1 y_1 + x_2 y_2 - 2x_3 y_3) =: \frac{e^2}{R^3} \sum_{i,j} x_i M_{ij} y_j, \quad (8.84)$$

$$M_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}. \quad (8.85)$$

Für große \mathbf{R} können wir V als Störung des Falles zweier nicht miteinander wechselwirkender Wasserstoffatome betrachten. Das freie Problem ist

$$H_0 = H_1 + H_2, \quad (8.86)$$

mit $H_i|n_i, \alpha_i\rangle = \epsilon_{n_i}|n_i, \alpha_i\rangle$, wobei $\alpha_i = \{\ell_i, m_i\}$, und H_i , $|n_i, \alpha_i\rangle$, ϵ_{n_i} den jeweiligen Wasserstoff-Hamilton-Operatoren, Eigenfunktionen und Energien, entsprechen. Das freie System ist also in einem Produkt-Eigenzustand.

$$|n, \alpha\rangle \equiv |n_1, \alpha_1; n_2, \alpha_2\rangle = |n_1, \alpha_1\rangle \otimes |n_2, \alpha_2\rangle, \quad (8.87)$$

mit den Energien

$$\epsilon_n = \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2}. \quad (8.88)$$

(NB: in der Ortsdarstellung ist das Tensorprodukt zweier Zustandsvektoren gleich dem Produkt der Wellenfunktionen, d.h. $\langle \mathbf{x}, \mathbf{y} | n, \alpha \rangle = \psi_{n_1, \alpha_1}(\mathbf{x}) \psi_{n_2, \alpha_2}(\mathbf{y})$.)

Für die Störungstheorie benötigen wir die Matrixelemente

$$\begin{aligned} V_{n\alpha, n'\alpha'} &= \langle n, \alpha | V | n', \alpha' \rangle \\ &= \frac{e^2}{R^3} \sum_{i,j} \langle n_1, \alpha_1 | x_i | n'_1, \alpha'_1 \rangle M_{ij} \langle n_2, \alpha_2 | y_j | n'_2, \alpha'_2 \rangle \end{aligned} \quad (8.89)$$

Wir finden also die gleichen Matrixelemente wie beim Stark-Effekt. Ebenso wie dort gelten die Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge $m = m'$, $\Delta\ell = \pm 1$.

Sind die Atome in angeregten Zuständen, muss jeweils die Störmatrix im entarteten Unterraum diagonalisiert werden und die Wechselwirkungsenergie ist $\sim 1/R^3$. Sind beide Atome im Grundzustand (oder auch nur eines), ist $V_{00} = 0$ und die Energiekorrekturen sind von 2. Ordnung.

Im Grundzustand gilt:

$$E_0^{(2)} = \frac{e^4}{R^6} \sum_{n', \alpha'; n' \neq 0} \frac{|\langle 0 | \mathbf{x} \cdot M \mathbf{y} | n', \alpha' \rangle|^2}{\epsilon_0 - \epsilon_{n'}} \quad (8.90)$$

$$= -\frac{e^2}{a} \left(\frac{a^6}{R^6} \right) \underbrace{\frac{e^2}{a^5} \sum_{\alpha', n' \neq 0} \frac{|\langle 0 | \mathbf{x} \cdot M \mathbf{y} | n', \alpha' \rangle|^2}{\epsilon_0 - \epsilon_{n'}}}_{:=\xi} \quad (8.91)$$

Weil e^2/a die Dimension einer Energie hat, muss ξ dimensionslos sein, d.h. ξ ist eine Zahl. Außerdem haben wir ausgenutzt, dass $\epsilon_{n' \neq 0} > \epsilon_0$, so dass $E_0^{(2)} < 0$ negativ ist. Damit ist die van der Waals-Wechselwirkung zwischen zwei Wasserstoffatomen im Grundzustand immer attraktiv:

$$E_0 = \epsilon_{10} + \epsilon_{20} + \left(-\frac{e^2}{a} \right) \left(\frac{a^6}{R^6} \right) \xi + \dots, \quad \xi > 0. \quad (8.92)$$

Für zwei Wasserstoffatome ergibt sich (ohne Rechnung) $\xi \simeq 6.5$.

Zwei Atome im Grundzustand, die kein permanentes Dipolmoment besitzen, ziehen sich dennoch über eine Dipol-Wechselwirkung an. Die fluktuierenden Ladungsverteilungen in den jeweiligen Atomen beeinflussen sich gegenseitig, dass

die Ladungsverteilungen nicht mehr drehinvariant sind. Die nun asymmetrischen Ladungsverteilungen ziehen sich dann mit einer $1/R^6$ -Wechselwirkung an.

Unsere Näherung verliert bei sehr kleinen Abständen $R \sim a$ ihre Gültigkeit. Zum einen können wir das Potential nicht mehr für $R \gg a$ entwickeln, zum anderen wird bei kleinen Abständen das Pauli-Prinzip relevant. Letzteres führt zur Abstoßungen der Atome, wenn die Wellenfunktionen sich beginnen zu überlappen. (NB: für sehr große Abstände hingegen werden relativistische Retardierungseffekte wichtig, die zwar nichts am Vorzeichen der Wechselwirkung ändern, aber die $1/R^6$ -Abhängigkeit in eine $1/R^7$ -Abhängigkeit umwandeln).