

Theoretische Physik IV: Quantenmechanik

Matthias Bartelmann
Institut für Theoretische Astrophysik
Universität Heidelberg



UNIVERSITÄT
HEIDELBERG
ZUKUNFT
SEIT 1386

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Wellenmechanik	1
1.1	Anfänge und Motivation	1
1.1.1	Physik am Ende des 19. Jahrhunderts	1
1.1.2	Hohlraumstrahlung	2
1.1.3	Lichtquantenhypothese und Planck'sches Strahlungsgesetz	4
1.1.4	Interferenz und Materiewellen	5
1.1.5	Quantisierungsregel von Bohr und Sommerfeld	6
1.2	Grundlagen der Wellenmechanik	8
1.2.1	Unbestimmtheit und Wahrscheinlichkeit	8
1.2.2	Schrödinger-Gleichung und Korrespondenz	10
1.2.3	Erhaltung der Wahrscheinlichkeit	12
2	Formaler Aufbau	13
2.1	Hilberträume und Operatoren	13
2.1.1	Vektorräume, Norm und Skalarprodukt	13
2.1.2	Hilberträume	16
2.1.3	Direkte Summe, Tensorprodukt und Verschränkung	17
2.1.4	Lineare Operatoren, Darstellung und Kommutatoreigenschaften	19
2.2	Spezielle Operatoren	20
2.2.1	Dirac-Notation	20
2.2.2	Adjungierte und Hermite'sche Operatoren	21

2.2.3	Spektralzerlegung	23
2.2.4	Inverse und unitäre Operatoren	24
3	Observablen und Zustände	25
3.1	Die Kopenhagener Interpretation	25
3.1.1	Zustände, Observablen und Messwerte	26
3.1.2	Wahrscheinlichkeiten, Zeitentwicklung und Messprozess	27
3.1.3	Schrödingers Katze, Kollaps der Wellenfunktion	29
3.1.4	Unbestimmtheitsrelationen	31
3.2	Unbestimmtheit und Vollständigkeit	32
3.2.1	Vollständigkeit der Quantenmechanik	32
3.2.2	Bell'sche Ungleichung	33
3.2.3	Alternative Interpretationen	36
3.2.4	Gemischte Zustände	36
4	Zeitentwicklung	39
4.1	Systeme mit wenigen Zuständen	39
4.1.1	Zeitentwicklungsoperator	39
4.1.2	Entwicklung in der Energiedarstellung	40
4.1.3	Rabi-Oszillationen	41
4.1.4	Zeitabhängige Störungen	44
4.2	Bilder der Quantenmechanik	45
4.2.1	Dyson-Reihe für den Zeitentwicklungsoperator	45
4.2.2	Schrödinger- und Heisenberg-Bilder	46
4.2.3	Dirac-Bild und Streumatrix	48
4.2.4	Zeitentwicklung von Gemischen	49
5	Einfache Quantensysteme (I)	51
5.1	Wellenfunktionen und Operatoren	51
5.1.1	Wellenfunktionen	51
5.1.2	Darstellungen des Orts- und Impulsoperators .	52

5.1.3	Die zeitunabhängige Schrödingergleichung . .	54
5.2	Eindimensionale Systeme mit Potentialstufen	55
5.2.1	Allgemeine Eigenschaften eindimensionaler Wellenfunktionen	55
5.2.2	Sprungstellen im Potential	56
5.2.3	Reflexion und Transmission an einer Potentialstufe	57
5.2.4	Potentialschwelle und Tunneleffekt	60
5.2.5	Potentialtopf	61
6	Einfache Quantensysteme (II)	63
6.1	Harmonischer Oszillator	63
6.1.1	Auf- und Absteigeoperatoren	63
6.1.2	Besetzungszahldarstellung	64
6.1.3	Eigenfunktionen	65
6.1.4	Unschärfe und Nullpunktsenergie	66
6.2	Pfadintegral	67
6.2.1	Propagation und Zeitentwicklungsoperator . .	67
6.2.2	Pfadintegral in diskreter Form	68
6.2.3	Pfadintegral in kontinuierlicher Form	70
6.2.4	Pfadintegral für den harmonischen Oszillator .	71
7	Symmetrie (I)	73
7.1	Kontinuierliche Symmetrien und Lie-Gruppen	73
7.1.1	Gruppen	73
7.1.2	Darstellungen	75
7.1.3	Lie-Gruppen und Generatoren	76
7.2	Symmetrie und Erhaltungsgrößen	79
7.2.1	Noether-Theorem	79
7.2.2	Parität	81
7.2.3	Translation	81
8	Symmetrie (II)	83

8.1	Drehungen und Drehimpulsoperator	83
8.1.1	Räumliche Drehungen	83
8.1.2	Drehimpulsoperatoren	84
8.1.3	Leiteroperatoren	85
8.1.4	Eigenwertspektrum	87
8.2	Darstellung des Drehimpulses; Supersymmetrie	88
8.2.1	Eigenfunktionen im Ortsraum	88
8.2.2	Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen . .	91
8.2.3	Addition von Drehimpulsen	92
8.2.4	Supersymmetrie	93
9	Das Wasserstoffatom	97
9.1	Bewegung im kugelsymmetrischen Potential	97
9.1.1	Zweiteilchensystem	97
9.1.2	Abspaltung der Relativbewegung	98
9.1.3	Kugelsymmetrische Potentiale	99
9.1.4	Radiale Schrödingergleichung	100
9.2	Radiale Eigenfunktionen	101
9.2.1	Verhalten an den Rändern	101
9.2.2	Schrödingergleichung in dimensionsloser Form	103
9.2.3	Radiale Eigenfunktionen für gebundene Zustände	103
9.2.4	Algebraische Lösung	105
10	Elektromagnetische Felder und Spin	107
10.1	Teilchen in Feldern	107
10.1.1	Hamiltonoperator in elektromagnetischen Feldern	107
10.1.2	Aharonov-Bohm-Effekt	109
10.1.3	Geladene Teilchen im homogenen Magnetfeld	111
10.1.4	Zeeman-Effekt	113
10.2	Spin	114
10.2.1	Experimente zum Spin	114

10.2.2	Mathematische Darstellung	115
10.2.3	Elektronenzustände im Ortsraum	117
10.2.4	Spin-Bahn-Kopplung	118
11	Störungstheorie	121
11.1	Zeitunabhängige Störungen	121
11.1.1	Energieverschiebung in erster Ordnung	121
11.1.2	Verschiebung von Zuständen	122
11.1.3	Entartete Zustände	123
11.1.4	Virialsatz	125
11.2	Zeitabhängige Störungen	126
11.2.1	Plötzliche Störungen	127
11.2.2	Zeitentwicklung gestörter Zustände	127
11.2.3	Fermis Goldene Regel	128
11.2.4	Periodische Störungen und Strahlungsübergänge	129
12	Mehrteilchensysteme	133
12.1	Fermionen und Bosonen	133
12.1.1	Hilbertraum für Mehrteilchensysteme	133
12.1.2	Hamilton-Operator	134
12.1.3	Fermionen und Bosonen	136
12.1.4	Spin und Statistik	137
12.2	Behandlung von Mehrteilchensystemen	138
12.2.1	Variationsverfahren	138
12.2.2	Anwendung auf den harmonischen Oszillator .	139
12.2.3	Semi-klassische Näherung	140
13	Streutheorie	143
13.1	Potenzialstreuung	143
13.1.1	Streuamplitude	143
13.1.2	Wirkungsquerschnitt	145

13.1.3	Born'sche Reihe und Born'sche Näherung . . .	146
13.1.4	Elastische Streuung von Elektronen an Atomen	146
13.2	Partialwellenzerlegung	147
13.2.1	Partialwellenamplitude	147
13.2.2	Streuamplitude	149

Kapitel 1

Einführung und Wellenmechanik

1.1 Anfänge und Motivation der Quantenmechanik

1.1.1 Physik am Ende des 19. Jahrhunderts

Am Ende des 19. Jahrhunderts schien die Physik weitgehend abgeschlossen zu sein. Die damals bekannten Wechselwirkungen, die Gravitation und der Elektromagnetismus, wurden durch das Newton'sche Gravitationsgesetz bzw. durch die Maxwell'schen Gleichungen überzeugend beschrieben, und die klassische Mechanik in ihren durch Lagrange und Hamilton ausgefeilten Formulierungen erlaubte es, die Bewegung von Körpern unter dem Einfluss gegebener Kräfte zu berechnen und damit zu verstehen. Die Wärmelehre war im Begriff, die thermodynamischen Phänomene auf die Bewegung sehr vieler mikroskopischer Teilchen zurückzuführen.

Zwar gab es noch einige ungeklärte Fragen, die aber wohl weitgehend als kleinere, letzte Probleme vor einem endgültigen Abschluss der Physik erachtet wurden. Eine dieser Fragen betraf den Widerspruch zwischen der Galilei-Invarianz der klassischen Mechanik und der Maxwell'schen Elektrodynamik: Erstere besagt, dass Geschwindigkeiten addiert werden dürfen, während letztere besagt, dass es mit der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c eine universelle Obergrenze für alle Geschwindigkeiten gibt. Zur Auflösung dieses Widerspruchs ersetzte Albert Einstein die Galilei- durch die Lorentz-Invarianz und schuf damit die spezielle Relativitätstheorie, die ab 1905 zu einer der größten Umwälzungen in der Physik führte.

Eine andere Frage betraf den Aufbau der Materie. Durch die zügige

Entwicklung und rasche Verbesserung physikalischer Instrumente wurde es möglich, zu immer kleineren Bestandteilen der materiellen Welt vorzudringen. Schon 1897 entdeckte J. J. Thomson das Elektron und bestimmte dessen Verhältnis von Ladung zu Masse, $-e/m_e$. Mit seinem Öltröpfchenversuch konnte R. Millikan 1911 die Elementarladung e zum ersten Mal messen. Nach der Entdeckung der Radioaktivität durch H. Becquerel im Jahr 1896 stellte sich durch Nebelkammerversuche schnell heraus, dass α -Strahlen aus Teilchen bestehen, die im Unterschied zum Elektron positiv geladen und erheblich massereicher sind. Die Streuung von α -Teilchen an den Atomen einer Goldfolie im Rutherford'schen Streuversuch führte rasch zur Entwicklung eines ersten Atommodells, das Atome wie eine Art Sonnensystem im mikroskopischen Format darstellte, in dem die negativ geladenen Elektronen in einem Abstand um die positiv geladenen Atomkerne kreisten, der gegenüber der Ausdehnung der Kerne riesig war.

Die Stabilität der Atome blieb aber ein Rätsel. Nach der Maxwell'schen Elektrodynamik müssen beschleunigte Ladungen elektromagnetische Strahlung abgeben. Der damit verbundene Energieverlust sollte bewirken, dass die Elektronen innerhalb eines winzigen Bruchteils einer Sekunde in die Atomkerne stürzen sollten. Wie stabile Atome dennoch existieren könnten, konnte das einfache Atommodell nicht erklären.

Frage

Schätzen Sie z.B. mithilfe der Larmor-Formel die Lebensdauer eines Wasserstoffatoms gemäß der klassischen Elektrodynamik ab.

1.1.2 Hohlraumstrahlung

Eine weitere Frage ergab sich daraus, dass es zunächst nicht gelang, das elektromagnetische Spektrum der *thermischen Hohlraumstrahlung* zu erklären. Auch dieses Problem ist einfach zu beschreiben. Man denke sich einen Hohlraum, dessen Wände auf einer bestimmten, konstanten Temperatur T gehalten werden. Die Atome der Wände werden elektromagnetische Strahlung dergestalt aufnehmen und wieder abgeben, dass der Hohlraum mit elektromagnetischer Strahlung angefüllt ist, die sich im thermischen Gleichgewicht mit den Wänden befindet. Der Einfachheit halber seien die Wände ideal schwarz, sodass sie Strahlung beliebiger Wellenlänge vollkommen absorbieren können.

Diese Hohlraumstrahlung werde nun durch eine Öffnung beobachtet, die im Vergleich zu den Abmessungen des Hohlraums sehr klein sein soll, sodass das thermische Gleichgewicht im Inneren des Hohlraums nur vernachlässigbar beeinträchtigt wird. Wie wird die Energiedichte dieser Hohlraumstrahlung über die Frequenzen verteilt sein bzw. welches elektromagnetische Spektrum wird diese Hohlraumstrahlung aufweisen?

Das erwartete Spektrum können wir dadurch bestimmen, dass wir abzählen, wie viele stehende Wellen in einem dreidimensionalen Hohlraum untergebracht werden können, den wir uns der Einfachheit halber als Würfel mit der Kantenlänge L vorstellen. Erlaubt sind Wellen solcher

Länge λ , die zur Kantenlänge L in einem ganz- oder halbzahligen Verhältnis L/λ stehen. Auf der Strecke L lassen sich daher L/λ solcher Wellen unterbringen. Die Anzahl der Wellen, die insgesamt in der Hohlraumstrahlung angeregt werden können, kann durch das Volumen einer Kugel mit dem Radius L/λ abgeschätzt werden, wobei es für jede dieser Wellen zwei lineare Polarisationszustände gibt. Also ist

$$N = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{L}{\lambda} \right)^3 . \quad (1.1)$$

Die Dispersionsrelation elektromagnetischer Wellen im Vakuum stellt zwischen der Wellenzahl k und der Kreisfrequenz ω die Beziehung

$$k = \frac{\omega}{c} \quad (1.2)$$

her. Ausgedrückt durch die Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ und die Frequenz $\nu = \omega/2\pi$ lautet sie

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi c}{\omega} = \frac{c}{\nu} , \quad (1.3)$$

woraus sich mit (1.1)

$$n = \frac{8\pi}{3c^3} \nu^3 \quad (1.4)$$

für die räumliche Anzahldicke N/L^3 erlaubter Wellen mit der Frequenz ν ergibt. Pro Frequenzintervall beträgt die Anzahldicke

$$\frac{dn}{d\nu} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 . \quad (1.5)$$

Nimmt man nun aufgrund des *Gleichverteilungssatzes* der statistischen Physik an, dass jede dieser Wellen im Mittel die Energie $k_B T$ bekommt, wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist, ergibt sich die spektrale Energiedichte

$$u_\nu(T, \nu) = \frac{dn}{d\nu} k_B T = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T . \quad (1.6)$$

Dies ist die *Rayleigh-Jeans'sche Strahlungsformel*, die für kleine Frequenzen hervorragend mit dem Spektrum der thermischen Hohlraumstrahlung übereinstimmt.

Für höhere Frequenzen ergeben sich zwei eklatante Widersprüche mit der Erfahrung. Zum einen zeigt eine (beinahe) alltägliche Beobachtung, dass sich die Farbe eines heißen Körpers mit der Temperatur von rot nach blau verschiebt. Die Farbe ist durch das Verhältnis der spektralen Energiedichten bei verschiedenen Frequenzen bestimmt, das aber gemäß (1.6) gar nicht von der Temperatur T abhängt. Den Farbverlauf heißer Körper vermag die Rayleigh-Jeans'sche Formel daher nicht zu erklären. Damit nicht genug, führt sie zur so genannten *Ultraviolett Katastrophe*, denn die gesamte, über alle Frequenzen integrierte Energiedichte

$$u(T) = \int_0^\infty u_\nu(T, \nu) d\nu = \infty . \quad (1.7)$$

Wilhelm Wien versuchte einen Ausweg zu konstruieren, indem er Wellen der Frequenz ν eine Energie $E_\nu = h\nu$ zuwies und annahm, dass die Wahrscheinlichkeit w_ν für die Anregung von Wellen der Energie E_ν im thermischen Gleichgewicht mit der Temperatur T durch den *Boltzmann-Faktor*

$$w_\nu = e^{-\beta E_\nu} \quad (1.8)$$

bestimmt sei, wobei wir die übliche Abkürzung $\beta := (k_B T)^{-1}$ eingeführt haben. Daraus ergibt sich mit (1.4) sofort die spektrale Energiedichte

$$u_\nu(T, \nu) = \frac{dn}{d\nu} E_\nu w_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} h\nu e^{-\beta h\nu}. \quad (1.9)$$

Die Proportionalitätskonstante h mit der Dimension (Energie · Zeit), die hier erstmals auftritt, wurde später als *Planck'sches Wirkungsquantum* bekannt. Dieses Ergebnis ist die *Wien'sche Strahlungsformel*, die nun für hohe Frequenzen ν sehr genau mit dem gemessenen Spektrum der Hohlraumstrahlung übereinstimmt, aber bei kleinen Frequenzen scheitert. Am Ausgang des 19. Jahrhunderts war unklar, wie diese beiden Strahlungsformeln zu einer zusammengeführt werden könnten, die für alle Frequenzen gelten würde.

Achtung

Das Planck'sche Wirkungsquantum beträgt

$$h = 6.6261 \cdot 10^{-27} \text{ erg s}.$$

Das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum ist

$$\hbar := \frac{h}{2\pi} = 1.0546 \cdot 10^{-27} \text{ erg s}.$$

1.1.3 Lichtquantenhypothese und Planck'sches Strahlungsgesetz

Die Antwort fand Max Planck im Jahr 1900, indem er annahm, dass die Emission und Absorption von elektromagnetischer Strahlung der Frequenz ν nur in Form diskreter Energiemengen $E_\nu = h\nu$ erfolgen könne. Plancks Ergebnis und die Herleitung der Wien'schen Strahlungsformel (1.9) führten Einstein 1905 auf seine radikale *Lichtquantenhypothese*, die besagt, dass die Energie elektromagnetischer Strahlung mit der Frequenz ν immer ein ganzzahliges Vielfaches $nh\nu$ einer Minimalenergie $h\nu$ sein müsse. Ferner nehmen wir an, dass Zustände des elektromagnetischen Strahlungsfeldes im thermischen Gleichgewicht mit einer Wahrscheinlichkeit w_n besetzt sind, die zum Boltzmann-Faktor proportional ist,

$$w_n \propto e^{-\beta nh\nu}. \quad (1.10)$$

Diese Wahrscheinlichkeit muss so normiert werden, dass sie in der Summe über alle $n = 0 \dots \infty$ gleich eins ergibt. Da diese Summe eine geometrische Reihe ist, ergibt sie

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta nh\nu} = \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta h\nu})^n = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}}. \quad (1.11)$$

Mit dieser Normierung der Wahrscheinlichkeit w_n kann die mittlere Energie, die durch Wellen mit der Frequenz ν zum Strahlungsfeld beigetragen

wird, durch

$$E(T, \nu) = \sum_{n=0}^{\infty} E_n w_n = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-\beta nh\nu} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (1.12)$$

ausgedrückt werden. Das Ergebnis ist

$$E(T, \nu) = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}. \quad (1.13)$$

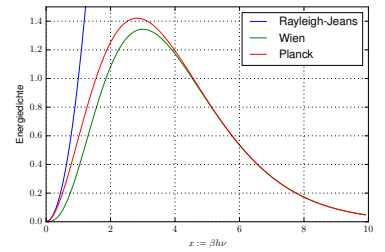
Multiplizieren wir diese mittlere Energie aller Beiträge mit Frequenz ν zum Strahlungsfeld mit der Anzahlichte der im Hohlraum erlaubten Wellen mit dieser Frequenz, erhalten wir die spektrale Energiedichte

$$u_\nu(T, \nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}. \quad (1.14)$$

Dies ist das *Planck'sche Strahlungsgesetz*, das Max Planck auf anderem Wege fand. Für hohe Frequenzen, $\beta h\nu \gg 1$, wird der Exponentialfaktor sehr viel größer als die davon subtrahierte eins, sodass (1.14) in die Wien'sche Strahlungsformel übergeht. Im umgekehrten Fall kleiner Frequenzen, $\beta h\nu \ll 1$, kann $e^{\beta h\nu} \approx 1 + \beta h\nu$ genähert werden, und (1.14) wird zum Rayleigh-Jeans'schen Strahlungsgesetz (1.6). Offenbar ist die Lichtquantenhypothese in der Lage, die zwei widersprüchlichen Gesetze für die Hohlraumstrahlung zu einem zu kombinieren, das mit Beobachtungen hervorragend übereinstimmt.

Planck'sches Strahlungsgesetz

Das Planck'sche Strahlungsgesetz folgt direkt aus der Lichtquantenhypothese und der Annahme, dass Strahlungszustände im thermischen Gleichgewicht mit einer Wahrscheinlichkeit besetzt sind, die dem Boltzmann-Faktor entspricht.



Strahlungsgesetze von Rayleigh-Jeans, Wien und Planck

1.1.4 Interferenz und Materiewellen

Der Befund, dass elektromagnetische Wellen offenbar auch als ein Strom von Teilchen aufgefasst werden können, legt die umgekehrte Frage nahe, ob auch massebehaftete Teilchen als Wellen beschrieben werden können. Versuchsweise stellen wir dazu ein nicht näher bezeichnetes Teilchen in seinem Ruhesystem durch

$$\psi(t') = \psi_0 e^{i\omega' t'} \quad (1.15)$$

dar. Nach der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung

$$E^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4 \quad (1.16)$$

gilt im Ruhesystem $E = mc^2$, sodass dem Teilchen die Kreisfrequenz

$$\omega' = \frac{mc^2}{\hbar} \quad \text{mit} \quad \hbar := \frac{h}{2\pi} \quad (1.17)$$

zuzuordnen wäre. Eine Lorentztransformation aus einem relativ zum Ruhesystem mit Geschwindigkeit $v = \beta c$ bewegten System in das Ruhesystem ergibt

$$\begin{pmatrix} ct' \\ x' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma & -\beta\gamma \\ -\beta\gamma & \gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} ct \\ x \end{pmatrix} = \gamma \begin{pmatrix} ct - \beta x \\ x - \beta ct \end{pmatrix}. \quad (1.18)$$

Setzen wir $t' = \gamma(t - \beta x/c)$ in (1.15) ein, erhalten wir

$$\psi(t, x) = \psi_0 e^{i(\omega t - kx)}, \quad (1.19)$$

wenn wir

$$\omega := \gamma\omega', \quad k = \gamma\omega'\beta/c \quad (1.20)$$

setzen. Mit den relativistischen Beziehungen $E = \gamma mc^2$ und $p = \gamma mv$, also

$$p = \frac{v}{c^2} E = \frac{\beta}{c} E \quad (1.21)$$

können wir

$$E = \hbar\omega \quad \text{und} \quad p = \hbar k \quad (1.22)$$

auch für Teilchen setzen.

Materiewellen

Wie die Lichtquantenhypothese Strahlung in Quanten zerlegt, weist die Vorstellung der *Materiewellen* diskreten Teilchen die *de-Broglie-Wellenlänge* zu,

$$\lambda_{\text{dB}} = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{h}{p}. \quad (1.23)$$

Zahlreiche Interferenzversuche belegen, dass Teilchen tatsächlich als Wellen mit der de-Broglie-Wellenlänge aufgefasst werden können.

1.1.5 Quantisierungsregel von Bohr und Sommerfeld

Betrachten wir ein klassisches Teilchen, das sich unter dem Einfluss der Lagrangefunktion L periodisch auf einer gebundenen Bahn bewegt. Mit der Hamiltonfunktion H ist L durch die Legendretransformation

$$L(q, \dot{q}, t) = p\dot{q} - H(q, p, t) \quad (1.24)$$

verbunden. Zur Vereinfachung nehmen wir weiter an, dass das Kraftfeld, in dem sich das Teilchen bewegt, konservativ sei. Dann ist die Energie des Teilchens erhalten, und die Hamiltonfunktion ist längs der Teilchenbahn konstant. Die über einen Umlauf des Teilchens integrierte Wirkung ist dann

$$S = \oint dt [p\dot{q} - H(q, p)] = \oint p dq - Et; \quad (1.25)$$

sie zerfällt also in einen konstanten Anteil, der allein von der Form der Bahn im Phasenraum abhängt, und einen linear mit der Zeit anwachsenden Anteil.

Die *Quantisierungsregel von Bohr und Sommerfeld* besagt nun, dass der konstante Anteil der Wirkung (1.25) ein ganzzahliges Vielfaches des Planck'schen Wirkungsquantums sein müsse,

$$S_0 = \oint pdq = nh, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (1.26)$$

Dabei wird n als Quantenzahl bezeichnet.

Bohr'sches Korrespondenzprinzip

Dieser Überlegung liegt das *Bohr'sche Korrespondenzprinzip* der Quantenmechanik zugrunde, das besagt, dass quantenmechanische Systeme für große Quantenzahlen in ihr klassisches Verhalten übergehen müssen, denn für große $n \gg 1$ wird $h \ll S_0$, und die Quantisierung in (1.26) wird unerheblich.

Wenden wir die Quantisierungsregel (1.26) gleich auf ein Elektron im Coulombfeld

$$F = \frac{e^2}{r^2} \quad (1.27)$$

eines Atomkerns mit Ladungszahl $Z = 1$ an. Für ein klassisches Teilchen, das eine Kreisbahn mit Radius r in diesem Kraftfeld beschreibt, erfordert das Kräftegleichgewicht

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}. \quad (1.28)$$

Der konstante Anteil S_0 der Wirkung (1.25) ist

$$S_0 = m_e v r \oint d\varphi = 2\pi m_e v r = nh, \quad (1.29)$$

sodass der Drehimpuls nach

$$L = m_e v r = n\hbar \quad (1.30)$$

ein Vielfaches von $\hbar$ sein muss. Kombiniert mit (1.28) ergibt diese Bedingung

$$v_n = \frac{e^2}{n\hbar} \quad \text{und} \quad r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e e^2}. \quad (1.31)$$

Hier lohnt es sich, zur Abkürzung die dimensionslose *Sommerfeld'sche Feinstrukturkonstante*

$$\alpha := \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137.036} \quad (1.32)$$

und die reduzierte *Compton-Wellenlänge*

$$\lambda_e := \frac{\hbar}{m_e c} \approx 3.86 \cdot 10^{-11} \text{ cm} \quad (1.33)$$

des Elektrons einzuführen, mit deren Hilfe (1.31) in die Form

$$v_n = \frac{\alpha}{n} c \quad \text{und} \quad r_n = \frac{n^2}{\alpha} \lambda_e \quad (1.34)$$

gebracht werden können. Nur solche Geschwindigkeiten v_n auf Bahnen mit Radien r_n wären nach der Quantisierungsregel (1.29) erlaubt. Auf solchen Bahnen beträgt die Gesamtenergie

$$E_n = -\frac{m_e v_n^2}{2} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha}{n} \right)^2 m_e c^2 =: -\frac{\text{Ry}}{n^2}, \quad (1.35)$$

wobei die *Rydberg-Energie*

$$\text{Ry} := \frac{\alpha^2}{2} m_e c^2 \approx 13.6 \text{ eV} \quad (1.36)$$

eingeführt wurde. Für $n = 1$ wird r_1 aus (1.34) als *Bohr'scher Radius*

$$a_B := \frac{\lambda_e}{\alpha} \approx 0.529 \text{ \AA} \quad (1.37)$$

Frage

Begründen Sie den Ausdruck (1.35) für die Gesamtenergie.

bezeichnet.

Bohr'sche Postulate

Ausgehend von diesen Ergebnissen besagen die *Bohr'schen Postulate*, dass es in Atomen stationäre Elektronenzustände mit den Bahnradien r_n gibt, in denen das Elektron nicht strahlt, dass sich die Energie des Elektrons nur durch einen Übergang von einem stationären Zustand in einen anderen ändern kann, und dass bei einem Übergang vom Zustand m in den Zustand n Energie aufgenommen oder abgegeben wird, die der Bedingung

$$E_m - E_n = h\nu \quad (1.38)$$

genügt. Diese Postulate begründen das *Bohr'sche Atommodell*, demzufolge atomarer Wasserstoff nur Spektrallinien mit den Frequenzen

$$\nu = \frac{\text{Ry}}{h} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (1.39)$$

aufnehmen oder abgeben kann.

Für $n = 1$ und $m = 2, 3, \dots$ sind das die Linien der Lyman-, für $n = 2$ und $m = 3, 4, \dots$ diejenigen der Balmer-Serie.

1.2 Grundlagen der Wellenmechanik

1.2.1 Unbestimmtheit und Wahrscheinlichkeit

Die Zuordnung von Wellen zu Teilchen durch de Broglie legt es nahe, Teilchen durch Überlagerung ebener Wellen zu beschreiben. Teilchen werden dann durch *Wellenfunktionen* ψ beschrieben, die sich gemäß

$$\psi(t, \vec{x}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^{3/2}} \hat{\psi}(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} \quad (1.40)$$

durch Überlagerung von Fourier-Moden $\hat{\psi}(\vec{k})$ schreiben lassen. Die Norm der Fourier-Transformation (1.40) wurde so gewählt, dass sie mit der Norm der Fourier-Rücktransformation identisch ist. Die de-Broglie-Beziehungen (1.22) erlauben es dann, (1.40) auch durch den Impuls $\vec{p}$ und die Energie E auszudrücken,

$$\psi(t, \vec{x}) = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \hat{\psi}(t, \vec{p}) e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar}, \quad (1.41)$$

wobei

$$\hat{\psi}(t, \vec{p}) := \hat{\psi}(\vec{p}) e^{-iEt/\hbar} \quad (1.42)$$

gesetzt wurde. Die Energie wird vom Impuls durch eine *Energie-Impuls-Beziehung* $E(\vec{p})$ abhängen, die wir vorerst nicht festzulegen brauchen. Die Fourier-Rücktransformation von (1.41) ergibt

$$\hat{\psi}(t, \vec{p}) = \int \frac{d^3 x}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \psi(t, \vec{x}) e^{-i\vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar}. \quad (1.43)$$

Betrachten wir zunächst der Einfachheit halber ein eindimensionales *Wellenpaket*, das aus Moden mit geringfügig verschiedenem Impuls zusammengesetzt wird,

$$\psi(t, x) = \int_{p_0-\Delta p/2}^{p_0+\Delta p/2} \frac{dp}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \hat{\psi}(p) e^{i(px-Et)/\hbar}. \quad (1.44)$$

Wir nehmen an, dass Δp so klein ist, dass im betrachteten Intervall $\hat{\psi}(p) = \hat{\psi}(p_0)$ angenommen und

$$E(p) = E_0 + E'(p - p_0) \quad (1.45)$$

entwickelt werden kann, wobei $E' = dE/dp$ ist. Ferner führen wir die Impulsdifferenz $\xi := p - p_0$ als neue Integrationsvariable ein. Dann lautet (1.44)

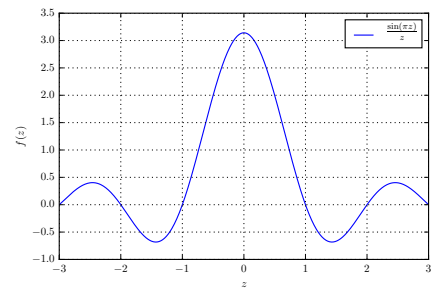
$$\psi(t, x) = \hat{\psi}(p_0) e^{i(p_0 x - E_0 t)/\hbar} \int_{-\Delta p/2}^{\Delta p/2} \frac{d\xi}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{i\xi z/\hbar}, \quad (1.46)$$

wobei $z := x - E't$ abgekürzt wurde. Das verbliebene Integral ist schnell bestimmt und ergibt

$$\psi(t, x) = \hat{\psi}(p_0) e^{i(p_0 x - E_0 t)/\hbar} \sqrt{\frac{2\hbar}{\pi}} \frac{\sin\left(\frac{z\Delta p}{2\hbar}\right)}{z}. \quad (1.47)$$

Die Funktion $\sin(z\Delta p/2\hbar)/z$ ist bei $z = 0$ maximal und fällt erstmals auf Null ab, wo $z\Delta p/2\hbar = \pm\pi$ ist. Der Abstand der beiden innersten Nullstellen beträgt also

$$\Delta x = 2 \frac{h}{\Delta p}. \quad (1.48)$$



Die Funktion $\sin(\Delta pz/2\hbar)/z$ ist hier für $\Delta p/2\hbar = 1$ gezeigt, also für z in Einheiten der de-Broglie-Wellenlänge.

Heisenberg'sche Unschärferelation

Daher ist der Ort eines Wellenpakets mit der kleinen Impulsunschärfe Δp nur mit einer Unschärfe Δx bestimmbar, die durch

$$\Delta x \Delta p = 2\hbar \quad (1.49)$$

nach unten begrenzt ist. Diese fundamentale *Unschärferelation* der Quantenmechanik, die später noch verschärft wird, ist demnach eine unvermeidliche Folge des Welle-Teilchen-Dualismus.

Wegen der Fouriertransformation (1.41) gilt zwischen $\psi(t, \vec{x})$ und $\hat{\psi}(t, \vec{p})$ die *Plancherel'sche Formel*

$$\int |\psi(t, \vec{x})|^2 d^3x = \int |\hat{\psi}(t, \vec{p})|^2 d^3p = \int |\hat{\psi}(\vec{p})|^2 d^3p, \quad (1.50)$$

wobei im letzten Schritt (1.42) verwendet wurde. Das Integral über das Betragsquadrat von $\psi(t, \vec{x})$ ist demnach zeitunabhängig und kann beispielsweise ein für alle Mal auf eins normiert werden.

Wahrscheinlichkeitsdeutung der Wellenfunktion

Dies legt die Deutung nahe, dass $|\psi(t, \vec{x})|^2$ als *Wahrscheinlichkeitsdichte* dafür aufgefasst werden kann, das durch ψ beschriebene Teilchen zur Zeit t am Ort $\vec{x}$ zu finden.

1.2.2 Schrödinger-Gleichung und Korrespondenz

Auf der Suche nach einer Entwicklungsgleichung für die Wellenfunktion wenden wir die partielle Zeitableitung auf (1.41) an und erhalten

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \vec{x}) = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \left(-\frac{iE}{\hbar} \right) \hat{\psi}(t, \vec{p}) e^{i\vec{p} \cdot \vec{x}/\hbar}, \quad (1.51)$$

während eine räumliche Ableitung

$$\vec{\nabla} \psi(t, \vec{x}) = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \left(\frac{i\vec{p}}{\hbar} \right) \hat{\psi}(t, \vec{p}) e^{i\vec{p} \cdot \vec{x}/\hbar} \quad (1.52)$$

ergibt. Die beiden können nicht unabhängig voneinander sein, weil zwischen Energie und Impuls eine Beziehung besteht.

Schrödinger-Gleichung

Verlangen wir, dass die klassische (nicht-relativistische) Energie-Impuls-Beziehung

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad (1.53)$$

gelte, folgt aus (1.51) und (1.52) bereits die *freie Schrödinger-Gleichung*

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi(t, \vec{x}). \quad (1.54)$$

Sie ist insofern „frei“, als das dadurch beschriebene Teilchen noch keinen Kräften unterliegt.

Die Ausdrücke (1.51) und (1.52) legen es nahe, die Energie E und den Impuls $\vec{p}$ mit den Operationen

$$\hat{E} := i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad \text{und} \quad \hat{\vec{p}} := -i\hbar \vec{\nabla} \quad (1.55)$$

zu identifizieren und sie als *Energie-* bzw. *Impulsoperator* zu bezeichnen. Wie (1.51) und (1.52) zeigen, ziehen sie die Information über die Energie bzw. den Impuls aus der Wellenfunktion. Entsprechend der Wahrscheinlichkeitsdeutung der Wellenfunktion sind die Mittelwerte der Energie und des Impulses durch

$$\langle E \rangle = \int d^3x \psi^* \hat{E} \psi \quad \text{und} \quad \langle \vec{p} \rangle = \int d^3x \psi^* \hat{\vec{p}} \psi \quad (1.56)$$

gegeben. Da der mittlere Ort entsprechend durch

$$\langle \vec{x} \rangle = \int d^3x \psi^* \vec{x} \psi \quad (1.57)$$

bestimmt ist, wird dem Ort der Operator $\hat{\vec{x}} = \vec{x}$ zugeordnet.

Korrespondenz

Das *Korrespondenzprinzip der Quantenmechanik* besagt, dass man von klassischen zu quantenmechanischen Gleichungen gelangen kann, indem man Ort, Impuls und Energie durch die Operatoren

$$\hat{\vec{x}} = \vec{x}, \quad \hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla} \quad \text{und} \quad \hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (1.58)$$

ersetzt. Da $H = p^2/2m$ die klassische Hamiltonfunktion des freien Teilchens ist, wird

$$\hat{H} := \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \quad (1.59)$$

als *Hamilton-Operator des freien Teilchens* bezeichnet.

Zur Beschreibung eines Teilchens in einem Kraftfeld wird der Hamilton-Operator durch das Potential $V(\vec{x})$ ergänzt, in dem der Ortsvektor durch den Ortsoperator ersetzt werden muss. Dann ist

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(\hat{\vec{x}}), \quad (1.60)$$

und die freie Schrödinger-Gleichung (1.54) wird zu

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \vec{x}) = \hat{H} \psi(t, \vec{x}) \quad (1.61)$$

erweitert.

1.2.3 Erhaltung der Wahrscheinlichkeit

Wir bilden nun noch die partielle Zeitableitung der Wahrscheinlichkeitsdichte $w = |\psi|^2 = \psi^* \psi$,

$$\frac{\partial}{\partial t} w = \psi^* \frac{\partial}{\partial t} \psi + \frac{\partial}{\partial t} \psi^* \psi \quad (1.62)$$

und ersetzen die Zeitableitungen gemäß der Schrödinger-Gleichung (1.61)

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi, \quad \frac{\partial}{\partial t} \psi^* = -\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi^*. \quad (1.63)$$

Dadurch lautet die Zeitableitung (1.62)

$$\frac{\partial}{\partial t} w = \frac{1}{i\hbar} (\psi^* \hat{H} \psi - \psi \hat{H} \psi^*) \quad (1.64)$$

oder, nachdem sich ein möglicher Potentialterm im Hamilton-Operator herausheben würde,

$$\frac{\partial}{\partial t} w = -\frac{\hbar}{2im} (\psi^* \vec{\nabla}^2 \psi - \psi \vec{\nabla}^2 \psi^*) . \quad (1.65)$$

Die Divergenz kann aus dem Laplace-Operator $\vec{\nabla}^2 = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}$ herausgezogen werden, woraus

$$\frac{\partial}{\partial t} w = -\frac{\hbar}{2im} \vec{\nabla} \cdot (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) \quad (1.66)$$

folgt.

Erhaltung der Wahrscheinlichkeit

Definieren wir die *Wahrscheinlichkeitsstromdichte*

$$\vec{j} := \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) = \frac{\hbar}{m} \text{Im} (\psi^* \vec{\nabla} \psi) , \quad (1.67)$$

geht (1.66) in die Erhaltungsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} w + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \quad (1.68)$$

für die Wahrscheinlichkeit über.

Kapitel 2

Formaler Aufbau der Quantenmechanik

2.1 Hilberträume und Operatoren

In der klassischen Mechanik sind Zustände als Punkte im Phasenraum gekennzeichnet, also durch geordnete Tupel (q, p) aus Ort q und Impuls p . Sind beide zu einem beliebigen Zeitpunkt bekannt, legen die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen die Trajektorie eindeutig fest, die von diesem Punkt im Phasenraum ausgeht. Die Heisenberg'sche Unschärferelation (1.49) zeigt nun, dass aufgrund der Welleneigenschaften der Materie Ort und Impuls nicht zugleich beliebig genau bestimmt werden können. Die Zustandsbeschreibung der klassischen Mechanik muss daher grundlegend verändert werden.

Die Experimente zur Wellennatur der Materie und zur Interferenz von Materiewellen legen es nahe, für die Quantenmechanik eine solche Zustandsbeschreibung zu suchen, die es erlaubt, Zustände linear zu überlagern. Wenn dies möglich wäre, könnte man beispielsweise wie in der Elektrodynamik das Huygens'sche Prinzip dazu verwenden, um Interferenzmuster durch Überlagerung von Kugelwellen zu beschreiben. Die einfachsten mathematischen Objekte, die linear überlagert werden können, sind Vektoren. Daher wird der Quantenmechanik ein Vektorraum als Zustandsraum zugrunde gelegt, der mit weiteren Strukturen ausgestattet wird.

2.1.1 Vektorräume, Norm und Skalarprodukt

Beginnen wir also ohne Umschweife mit Vektorräumen.

Vektorraum

Ein *Vektorraum* $(V, K, +, \cdot)$ über einem *Körper* K ist eine Menge, die mit einer Addition $+$ und einer skalaren Multiplikation $\cdot$ ausgestattet ist,

$$\begin{aligned} + : V \times V &\rightarrow V, & (v, w) &\mapsto v + w \\ \cdot : K \times V &\rightarrow V, & (\lambda, v) &\mapsto \lambda v. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Dabei sollen für die Addition und die Multiplikation folgende Bedingungen gelten:

- $(V, +)$ ist eine Abel'sche Gruppe, deren neutrales Element als *Nullvektor* 0 bezeichnet wird.
- Für die skalare Multiplikation gelten die *Distributivgesetze*

$$\begin{aligned} \lambda(v + w) &= \lambda v + \lambda w & (\lambda \in K; v, w \in V) \\ (\lambda + \mu)v &= \lambda v + \mu v & (\lambda, \mu \in K; v \in V) \end{aligned} \quad (2.2)$$

und das *Assoziativgesetz*

$$(\lambda\mu)v = \lambda(\mu v) \quad (\lambda, \mu \in K; v \in V). \quad (2.3)$$

Ein *Körper* $(K, +, \cdot)$ ist eine Menge, auf der eine Addition $+$ und eine Multiplikation $\cdot$ so definiert sind, dass $(K, +)$ eine Abel'sche Gruppe mit neutralem Element 0 sowie $(K \setminus \{0\}, \cdot)$ eine Abel'sche Gruppe mit neutralem Element 1 ist und die Distributivgesetze gelten. Die reellen Zahlen $\mathbb{R}$ und die komplexen Zahlen $\mathbb{C}$ sind Beispiele für Körper.

Verlangt man abweichend nur, dass $(K, \cdot)$ eine Halbgruppe ist, wird K als *Ring* bezeichnet. Ersetzt man in der Definition des Vektorraums den Körper durch einen Ring, erhält man einen *Modul*.

Vektoren sind demnach die einfachsten mathematischen Objekte, die man addieren sowie mit Skalaren strecken und stauchen, also linear überlagern kann. Genau solche Objekte brauchen wir, um die experimentellen Befunde der Quantenmechanik mathematisch abzubilden. Wie später klar werden wird, legen wir dem Zustandsraum der Quantenmechanik den Körper der komplexen Zahlen $\mathbb{C}$ zugrunde.

Skalarprodukt

Auf diesem Vektorraum führen wir nun eine weitere zweistellige Verknüpfung $\langle \cdot, \cdot \rangle$ ein, die Paare von Vektoren in die komplexen Zahlen abbildet,

$$\langle \cdot, \cdot \rangle : V \times V \rightarrow \mathbb{C}, \quad (v, w) \mapsto \langle v, w \rangle \quad (v, w \in V), \quad (2.4)$$

Dabei sollen die folgenden Regeln gelten:

$$\begin{aligned}\langle v, w \rangle &= \langle w, v \rangle^* \quad (v, w \in V), \\ \langle v, \lambda_1 w_1 + \lambda_2 w_2 \rangle &= \lambda_1 \langle v, w_1 \rangle + \lambda_2 \langle v, w_2 \rangle \quad (\lambda_{1,2} \in \mathbb{C}; v, w_{1,2} \in V), \\ \langle v, v \rangle &\geq 0 \quad (v \in V), \quad \langle v, v \rangle = 0 \Leftrightarrow v = 0.\end{aligned}\quad (2.5)$$

Diese Abbildung heißt *Skalarprodukt*. Die erste Eigenschaft aus (2.5) bedingt, dass das Skalarprodukt antilinear im ersten Argument ist,

$$\langle \lambda_1 v_1 + \lambda_2 v_2, w \rangle = \lambda_1^* \langle v_1, w \rangle + \lambda_2^* \langle v_2, w \rangle. \quad (2.6)$$

Ein Vektorraum, der mit einem Skalarprodukt ausgestattet ist, heißt *Prä-Hilbertraum*. Mithilfe des Skalarprodukts kann eine *Norm* $\| \cdot \|$ auf dem Prä-Hilbertraum eingeführt werden,

$$\| \cdot \| : V \rightarrow \mathbb{R}, \quad v \mapsto \|v\| := \langle v, v \rangle^{1/2}. \quad (2.7)$$

Schwarz'sche Ungleichung

Diese Norm erfüllt die *Schwarz'sche Ungleichung*

$$\langle v, w \rangle \leq \|v\| \cdot \|w\|, \quad (2.8)$$

die später für die Quantenmechanik wichtig werden wird.

Sie lässt sich wie folgt beweisen:

$$\begin{aligned}0 &\leq \langle v - \lambda w, v - \lambda w \rangle \\ &= \|v\|^2 + |\lambda|^2 \|w\|^2 - \lambda^* \langle v, w \rangle - \lambda \langle w, v \rangle.\end{aligned}\quad (2.9)$$

Setzt man den bisher beliebigen Skalar auf $\lambda := \langle w, v \rangle / \|w\|^2$ und multipliziert die Ungleichung mit $\|w\|^2$, folgt bereits die Schwarz'sche Ungleichung.

Mithilfe der Schwarz'schen Ungleichung lässt sich die *Dreiecksungleichung*

$$\|v + w\| \leq \|v\| + \|w\| \quad (2.10)$$

leicht beweisen. Zunächst ist

$$\|v + w\|^2 = \|v\|^2 + \|w\|^2 + \langle v, w \rangle + \langle w, v \rangle. \quad (2.11)$$

Weiter gilt

$$\langle v, w \rangle + \langle w, v \rangle = 2\operatorname{Re}\langle v, w \rangle \leq 2|\langle v, w \rangle| \leq 2\|v\| \cdot \|w\| \quad (2.12)$$

und damit aufgrund von (2.11) $\|v + w\|^2 \leq (\|v\| + \|w\|)^2$, woraus die Dreiecksungleichung folgt.

Mithilfe des Skalarprodukts sind wir bereits in der Lage, einen Vektor auf einen anderen zu projizieren und die Länge von Vektoren anzugeben.

Frage

Überzeugen Sie sich davon, dass aufgrund der Regeln (2.5) die Antilinearität (2.6) gelten muss.

Frage

Führen Sie die Rechnung (2.9) bis zur Schwarz'schen Ungleichung zu Ende.

2.1.2 Hilberträume

Um weiterzufahren, benötigen wir zunächst den Begriff der *Cauchy-Folge*.

Cauchy-Folge

Eine Cauchy-Folge ist eine Folge (a_i) von Elementen a_i einer Menge, deren Abstand mit fortlaufendem Index $i \in \mathbb{N}$ beliebig klein wird. Es gibt dann zu jedem $\varepsilon > 0$ ein n_0 so, dass für alle $m, n > n_0$ gilt

$$\|a_m - a_n\| < \varepsilon . \quad (2.13)$$

Die Definition der Norm erlaubt es uns, zwei beliebigen Vektoren eines Prä-Hilbertraums einen Abstand zuzuordnen. Ein Hilbertraum ist nun ein Prä-Hilbertraum, in dem jede Cauchy-Folge zu einem Element des Prä-Hilbertraums konvergiert. Ein solcher Prä-Hilbertraum heißt vollständig.

Hilbertraum

Ein Vektorraum mit Skalarprodukt heißt *Prä-Hilbertraum*. Ist der Prä-Hilbertraum vollständig, konvergiert in ihm also jede Cauchy-Folge, heißt er *Hilbertraum*. Wir kennzeichnen ihn mit dem Symbol $\mathcal{H}$.

Ein Vektorraum hat die Dimension n , wenn höchstens n seiner Vektoren linear unabhängig sein können. Sei in einem n -dimensionalen Vektorraum V eine maximale Menge linear unabhängiger Vektoren $\{v_1, \dots, v_n\}$ gegeben, dann kann jeder andere Vektor $w \in V$ als Linearkombination der Vektoren v_i dargestellt werden, d.h. es existieren dann Zahlen $\lambda_1, \dots, \lambda_n \in K$ so, dass

$$w = \sum_{i=1}^n \lambda_i v_i =: \lambda_i v_i \quad (2.14)$$

gilt, wobei im letzten Schritt an die Einstein'sche Summenkonvention erinnert wird. Jede maximale Menge linear unabhängiger Vektoren kann demnach als *Basis* eines vollständigen Vektorraums dienen.

Mithilfe des Skalarprodukts wird definiert, dass zwei Vektoren $v_1, v_2 \in V$ dann als *orthogonal* bezeichnet werden, wenn

$$\langle v_1, v_2 \rangle = 0 , \quad v_1, v_2 \neq 0 \quad (2.15)$$

gilt. Eine *Orthogonalbasis* $\{v_1, \dots, v_n\}$ ist eine Basis, deren Elemente alle zueinander orthogonal sind,

$$\langle v_i, v_j \rangle = 0 \quad (i \neq j) . \quad (2.16)$$

Mithilfe des *Gram-Schmidt-Verfahrens* kann aus jeder Menge linear unabhängiger Vektoren $\{v_1, \dots, v_n\}$ eine Menge zueinander orthogonaler

Vektoren $\{w_1, \dots, w_n\}$ konstruiert werden. Jeder einzelne der Vektoren w_i kann dann mithilfe der Norm normiert werden,

$$\frac{w_i}{\|w_i\|} =: e_i, \quad \langle e_i, e_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.17)$$

Aus jeder maximalen Menge linear unabhängiger Vektoren kann also eine *Orthonormalbasis* $\{e_1, \dots, e_n\}$ konstruiert werden. Die Annahme einer solchen Basis beschränkt daher die Allgemeinheit nicht. Hat man eine Orthonormalbasis $\{e_i\}$ zur Verfügung, erhält man die Komponenten $\{\lambda_i\}$ eines beliebigen Vektors v bezüglich dieser Basis mithilfe des Skalarprodukts,

$$v = \lambda_i e_i \quad \Rightarrow \quad \lambda_i = \langle e_i, v \rangle. \quad (2.18)$$

Dualer Vektorraum

Weiterhin können wir mithilfe des Skalarprodukts einen *dualen Vektorraum* V^* zu einem Vektorraum V einführen. *Dualvektoren* bilden Vektoren aus V linear in den zugrundeliegenden Körper K ab,

$$v^* : V \rightarrow K, \quad w \mapsto v^*(w) \quad (v^* \in V^*). \quad (2.19)$$

Die Definition

$$v^* := \langle v, \cdot \rangle, \quad v^*(w) = \langle v, w \rangle \quad (2.20)$$

ordnet jedem Vektor $v \in V$ einen Dualvektor zu.

2.1.3 Direkte Summe, Tensorprodukt und Verschränkung

Seien zwei Hilberträume $\mathcal{X}$ und $\mathcal{Y}$ gegeben, dann besteht zunächst das *kartesische Produkt* $\mathcal{X} \times \mathcal{Y}$ dieser beiden Räume aus der Menge aller geordneten Paare (x, y) aus Vektoren $x \in \mathcal{X}$ und $y \in \mathcal{Y}$. Mit dem komponentenweise definierten Skalarprodukt

$$\langle (x, y), (x', y') \rangle := \langle x, x' \rangle + \langle y, y' \rangle \quad (2.21)$$

wird $\mathcal{X} \times \mathcal{Y}$ auch zu einem Hilbertraum, der als *direkte Summe* $\mathcal{X} \oplus \mathcal{Y}$ bezeichnet wird. Aus zwei Basen $\{a_i\}$ und $\{b_j\}$ der beiden Hilberträume entsteht durch die Vereinigung $\{a_i\} \cup \{b_j\}$ eine Basis der direkten Summe. Die Dimensionen addieren sich demnach,

$$\dim(\mathcal{X} \oplus \mathcal{Y}) = \dim \mathcal{X} + \dim \mathcal{Y}. \quad (2.22)$$

In der statistischen Physik ebenso wie in der Quantenfeldtheorie benötigt man einen Hilbertraum, mit dem eine beliebige Anzahl von Teilchen beschrieben werden kann. Man erhält ihn als direkte Summe von Hilberträumen $\mathcal{H}_N$ für jeweils N Teilchen und bezeichnet ihn als *Fock-Raum*

$$\mathcal{F} := \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_N . \quad (2.23)$$

Eine weitere unerlässliche Verknüpfung zweier Hilberträume ist das *Tensorprodukt*. Zunächst sind Tensoren n -ter Stufe allgemein als n -fache lineare Abbildungen auf einem Vektorraum V definiert, d.h. sie bilden n Vektoren in den zugrundeliegenden Körper K ab. Dementsprechend sind Dualvektoren auch Tensoren erster Stufe. Aus zwei Dualvektoren v und w wird nun durch das Tensorprodukt ein Tensor zweiter Stufe,

$$(v \otimes w)(x, y) := v(x) \cdot w(y) \quad (v, w \in V^*; x, y \in V) . \quad (2.24)$$

Sind eine Basis $\{e_i\}$ des Vektorraums V und die dazu duale Basis $\{e_j^*\}$ des Dualraums V^* gegeben, ist das Tensorprodukt eindeutig durch die Komponenten von v und w bestimmt,

$$v \otimes w = v_i w_j (e_i^* \otimes e_j^*) , \quad (2.25)$$

wodurch mit $\{e_i^* \otimes e_j^*\}$ eine Basis für das Tensorprodukt entsteht.

Entsprechend definiert man das Tensorprodukt $\mathcal{X} \otimes \mathcal{Y}$ zweier Hilberträume $\mathcal{X}$ und $\mathcal{Y}$ anhand ihrer Basen $\{a_i\}$ und $\{b_j\}$ als die Menge aller Vektoren, die durch die Basis $\{a_i \otimes b_j\}$ aufgespannt werden können. Die Dimension des Tensorprodukts ist daher das Produkt der Dimensionen der beiden Hilberträume,

$$\dim(\mathcal{X} \otimes \mathcal{Y}) = \dim \mathcal{X} \cdot \dim \mathcal{Y} . \quad (2.26)$$

Durch die Definition

$$\langle x \otimes y, x' \otimes y' \rangle := \langle x, x' \rangle \cdot \langle y, y' \rangle \quad (2.27)$$

wird das Tensorprodukt $\mathcal{X} \otimes \mathcal{Y}$ zweier Hilberträume wiederum zu einem Hilbertraum.

Aus irgendzwei Vektoren $x \in \mathcal{X}$ und $y \in \mathcal{Y}$ kann das Tensorprodukt $x \otimes y$ gebildet werden, das bezüglich der Basis $\{a_i \otimes b_j\}$ die Komponenten $x_i y_j$ hat. Umgekehrt kann aber nicht jedes Element des Produktraums $\mathcal{X} \otimes \mathcal{Y}$ durch das Tensorprodukt zweier Vektoren aus $\mathcal{X}$ und $\mathcal{Y}$ dargestellt werden. Während ein beliebiges Element v des Tensorprodukts $\mathcal{X} \otimes \mathcal{Y}$ bezüglich der Basis $\{a_i \otimes b_j\}$ durch eine *Koeffizientenmatrix* v_{ij} dargestellt werden kann,

$$v = v_{ij} (a_i \otimes b_j) \quad \forall \quad v \in \mathcal{X} \otimes \mathcal{Y} , \quad (2.28)$$

braucht die Koeffizientenmatrix (v_{ij}) nicht von der Form

$$v_{ij} = x_i y_j \quad (2.29)$$

zu sein. Entscheidend dafür ist der *Rang* der Koeffizientenmatrix (v_{ij}) . Ist (v_{ij}) von der Form (2.29), ist der Rang von (v_{ij}) gleich eins.

Verschränkung

Ein Element v des Produktraums $\mathcal{X} \otimes \mathcal{Y}$ heißt *verschränkt*, wenn der Rang seiner Koeffizientenmatrix (v_{ij}) größer ist als eins.

2.1.4 Lineare Operatoren, Darstellung und Kommutatoreigenschaften

In der Quantenmechanik spielen *lineare Operatoren* auf dem Zustandsraum eine ganz entscheidende Rolle.

Lineare Operatoren

Ein *linearer Operator* $\hat{A}$, den wir mit einem Dach kennzeichnen, ist eine Abbildung eines Vektorraums V auf sich,

$$\hat{A} : V \rightarrow V, \quad v \mapsto \hat{A}(v) =: \hat{A}v, \quad (2.30)$$

die in ihrem Argument linear ist,

$$\hat{A}(\lambda x + \mu y) = \lambda \hat{A}x + \mu \hat{A}y. \quad (2.31)$$

Operatoren $\hat{A}$ heißen beschränkt, wenn es eine Konstante $0 \leq \lambda \in K$ so gibt, dass für alle $v \in V$

$$\|\hat{A}v\| \leq \lambda \|v\| \quad (2.32)$$

gilt, anderenfalls heißen sie unbeschränkt.

Aufgrund ihrer Linearität können lineare Operatoren $\hat{A}$ auf einem Vektorraum V durch die Bilder aller Elemente einer Basis $\{e_i\}$ von V eindeutig dargestellt werden. Das Bild jedes Basisvektors e_j muss selbst wieder als Linearkombination der Basisvektoren dargestellt werden können,

$$\hat{A}e_j =: a_{ij}e_i, \quad (2.33)$$

wodurch aufgrund der Linearität folgt, dass die Anwendung von $\hat{A}$ auf einen beliebigen Vektor $v = v_j e_j$

$$\hat{A}v = \hat{A}(v_j e_j) = v_j \hat{A}e_j = (a_{ij} v_j) e_i \quad (2.34)$$

ergeben muss. Lineare Operatoren können demnach bezüglich einer Basis $\{e_i\}$ durch quadratische Matrizen (a_{ij}) *dargestellt* werden.

Die linearen Operatoren bilden selbst einen Vektorraum, weil sie auf naheliegende Weise addiert und mit Skalaren aus K multipliziert werden können. Die Hintereinanderausführung von zwei linearen Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$ ist selbst wieder ein linearer Operator, der das Operatorprodukt $\hat{A}\hat{B}$ definiert,

$$(\hat{A}\hat{B})v = \hat{A}(\hat{B}v). \quad (2.35)$$

Gewöhnlich hängt das Ergebnis dieser Hintereinanderausführung von der Reihenfolge der Operatoren ab. Den Unterschied zwischen den beiden Reihenfolgen der Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$ kennzeichnet deren *Kommutator*

$$[\hat{A}, \hat{B}] := \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (2.36)$$

Für Kommutatoren gelten nützliche Rechenregeln, insbesondere die *Jacobi-Identität*

$$[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0 \quad (2.37)$$

und die von der Ableitung her vertraute *Produktregel*

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= \hat{B} [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}] \hat{C} , \\ [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] &= \hat{A} [\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}] \hat{B} . \end{aligned} \quad (2.38)$$

Frage

Überzeugen Sie sich, dass das Produkt $\hat{A}\hat{B}$ zweier linearer Operatoren selbst wieder ein linearer Operator ist. Rechnen Sie die Jacobi-Identität (2.37) und die Produktregel (2.38) nach.

2.2 Spezielle Operatoren

2.2.1 Dirac-Notation

Oft werden Vektoren aus dem Zustandsraum der Quantenmechanik, dem Hilbertraum $\mathcal{H}$, durch das sogenannte Ket-Symbol oder kurz Ket $|\psi\rangle$ bezeichnet. Ein solches Ket kennzeichnet demnach den Zustand eines quantenmechanischen Systems. Duale Zustandsvektoren aus dem dualen Hilbertraum $\mathcal{H}^*$ werden dann durch das Bra-Symbol oder kurz Bra $\langle\phi|$ gekennzeichnet, sodass aus beiden zusammen das Skalarprodukt als „Bra-Ket“ oder „Bracket“ wird,

$$\langle\phi|(|\psi\rangle) = \langle\phi, \psi\rangle =: \langle\phi|\psi\rangle . \quad (2.39)$$

Diese Notation wurde von P. A. M. Dirac eingeführt.

Neben dem Skalarprodukt (2.39), in dem ein Bra auf einen Ket wirkt und eine komplexe Zahl ergibt, sind Ausdrücke der Form $|\psi\rangle\langle\phi|$ interessant und gebräuchlich. Offenbar handelt es sich dabei um ein mit einem Ket multipliziertes Bra. Als Dualvektor wirkt das Bra auf einen Vektor, sodass das Objekt $|\psi\rangle\langle\phi|$, wenn es auf einen Vektor $|\chi\rangle$ angewandt wird, wiederum einen Vektor ergibt, nämlich das Ket $|\psi\rangle$, multipliziert mit der Zahl $\langle\phi|\chi\rangle$. Deswegen handelt es sich bei dem Ausdruck $|\psi\rangle\langle\phi|$ um einen linearen Operator,

$$|\psi\rangle\langle\phi| : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H} , \quad |\chi\rangle \mapsto |\psi\rangle\langle\phi|\chi\rangle . \quad (2.40)$$

Offenbar zeigt das Ergebnis in Richtung des Ket $|\psi\rangle$. Deswegen kann insbesondere der Ausdruck

$$P_\psi := |\psi\rangle\langle\psi| \quad (2.41)$$

als *Projektor* in Richtung des Ket $|\psi\rangle$ eingeführt werden: Wird P_ψ auf ein beliebiges Ket $|\chi\rangle$ angewandt, wird $|\chi\rangle$ zunächst durch das Skalarprodukt $\langle\psi|\chi\rangle$ auf das Ket $|\psi\rangle$ projiziert und dann mit $|\psi\rangle$ multipliziert. Das Ket $|\chi\rangle$ wird damit auf denjenigen Unterraum von $\mathcal{H}$ projiziert, der von $|\psi\rangle$ aufgespannt wird.

Wird ein Operator $\hat{A}$ auf einen Zustand $|\psi\rangle$ angewandt und das Ergebnis dann mit dem Bra $\langle\phi|$ multipliziert, wird dieser Vorgang in der Dirac-Notation durch

$$\langle\phi|\hat{A}|\psi\rangle \quad (2.42)$$

notiert. Dabei kann $\hat{A}$ sowohl nach rechts auf $|\psi\rangle$ als auch nach links auf $\langle\phi|$ wirken – ebenso wie eine Matrix von links wie von rechts mit einem Vektor multipliziert werden kann.

2.2.2 Adjungierte und Hermite'sche Operatoren

Eigenvektoren und Eigenwerte

Ein Vektor $|\psi\rangle$, dessen Bild unter einem Operator $\hat{A}$ proportional zu $|\psi\rangle$ ist, sodass

$$\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle \quad (2.43)$$

gilt, heißt *Eigenvektor* von $\hat{A}$. Die Zahl $a \in \mathbb{C}$ ist der zugehörige *Eigenwert*.

Wenn der Eigenwert a nicht entartet ist, wenn er also zu genau einem Eigenvektor $|\psi\rangle$ gehört, kennzeichnet er den Eigenvektor eindeutig. Dann wird der Eigenvektor auch als $|a\rangle$ geschrieben.

Der zu einem Operator $\hat{A}$ *adjungierte* Operator $\hat{A}^\dagger$ wird durch die Gleichung

$$\langle\phi|\hat{A}\psi\rangle = \langle\hat{A}^\dagger\phi|\psi\rangle \quad (2.44)$$

definiert. Wegen der Antilinearität des Skalarprodukts bedeutet diese Bedingung auch, dass

$$\langle\phi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}^\dagger|\phi\rangle^* \quad (2.45)$$

gilt. Dem Vektor $\hat{A}|\psi\rangle$ ist demnach der Dualvektor $\langle\psi|\hat{A}^\dagger$ zugeordnet.

Der zu einem Operatorprodukt $\hat{A}\hat{B}$ adjungierte Operator kann in zwei Schritten gewonnen werden. Zum einen ist aufgrund der Definition

$$\langle\phi|(\hat{A}\hat{B})|\psi\rangle = \langle\phi|(\hat{A}\hat{B})\psi\rangle = \langle(\hat{A}\hat{B})^\dagger\phi|\psi\rangle. \quad (2.46)$$

Zum anderen fordert die Definition, wenn die Operatoren einzeln angewandt werden,

$$\langle\phi|\hat{A}\hat{B}|\psi\rangle = \langle\hat{A}^\dagger\phi|\hat{B}|\psi\rangle = \langle\hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger\phi|\psi\rangle, \quad (2.47)$$

woraus

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger \quad (2.48)$$

folgt.

Sei durch $\{|\psi_i\rangle\}$ eine Orthonormalbasis von $\mathcal{H}$ gegeben, dann wird der Operator $\hat{A}$ bezüglich dieser Basis durch die Matrix (a_{ij}) mit den Elementen

$$a_{ij} = \langle\psi_i|\hat{A}|\psi_j\rangle \quad (2.49)$$

dargestellt. Wenden wir darauf die Definition des adjungierten Operators an, folgt

$$a_{ij} = \langle \psi_j | \hat{A}^\dagger \psi_i \rangle^* = a_{ji}^*, \quad (2.50)$$

wenn $a_{ij}^\dagger$ die Matrix bezeichnet, die den adjungierten Operator $\hat{A}^\dagger$ bezüglich der Basis $\{|\psi_i\rangle\}$ darstellt. Die Matrix des adjungierten Operators ist daher die komplex-konjugierte, transponierte Matrix des Operators.

Hermitesche und selbstadjungierte Operatoren

Ein Operator $\hat{A}$ heißt *hermitesch*, wenn sein Definitionsbereich in $\mathcal{H}$ im Definitionsbereich seines adjungierten Operators $\hat{A}^\dagger$ enthalten ist und wenn dort

$$\langle \hat{A}\phi | \psi \rangle = \langle \phi | \hat{A}\psi \rangle \quad (2.51)$$

gilt. Wenn $\hat{A}$ hermitesch ist und die Definitionsbereiche von $\hat{A}$ und $\hat{A}^\dagger$ übereinstimmen, heißt $\hat{A}$ *selbstadjungiert*, denn dann gilt im gemeinsamen Definitionsbereich $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$.

Wir nehmen im Folgenden stillschweigend an, dass die Definitionsbereiche der Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{A}^\dagger$ übereinstimmen, sodass hermitesche Operatoren zugleich selbstadjungiert sind.

Hermitesche Operatoren sind deswegen für die Quantenmechanik wichtig, weil sie reelle Eigenwerte haben. Das folgt aus der Bedingungsgleichung (2.51), denn ihretwegen gilt insbesondere

$$\langle \hat{A}\psi | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A}\psi \rangle = \langle \hat{A}\psi | \psi \rangle^*. \quad (2.52)$$

Sei nun $|\psi\rangle$ ein Eigenvektor zu $\hat{A}$ mit Eigenwert a , ergibt (2.52)

$$a \langle \psi | \psi \rangle = a^* \langle \psi | \psi \rangle \quad (2.53)$$

und damit $a \in \mathbb{R}$.

Ohne Beweis schließen wir noch zwei weitere wichtige Aussagen über selbstadjungierte Operatoren an: Zum einen sind selbstadjungierte Operatoren *diagonalisierbar*, d.h. es existiert für sie eine Basis, in der sie durch Diagonalmatrizen darstellbar sind. Die Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten selbstadjungierter Operatoren sind orthogonal zueinander und können zu einer Orthonormalbasis normiert werden. Eigenvektoren zu entarteten Eigenwerten spannen einen Unterraum von $\mathcal{H}$ auf, in dem sie durch das Gram-Schmidt-Verfahren orthonormalisiert werden können. Für einen selbstadjungierten Operator mit zunächst diskretem Eigenwertspektrum $\{a_n\}$ und zugehörigen Eigenvektoren $|a_n\rangle$ kann daher eine orthonormale *Eigenbasis* $\{|a_n\rangle\}$ aus Eigenvektoren konstruiert werden, für die gilt

$$\hat{A}|a_n\rangle = a_n|a_n\rangle, \quad \langle a_n | a_m \rangle = \delta_{nm}. \quad (2.54)$$

2.2.3 Spektralzerlegung

Insbesondere kann dann jeder beliebige Zustandsvektor $|\psi\rangle$ bezüglich der Eigenbasis eines selbstadjungierten Operators dargestellt werden,

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |a_n\rangle \quad \text{mit} \quad c_n = \langle a_n | \psi \rangle. \quad (2.55)$$

Setzen wir die Koeffizienten c_n explizit in die Darstellung ein, erhalten wir

$$|\psi\rangle = \sum_n |a_n\rangle \langle a_n | \psi \rangle. \quad (2.56)$$

Daraus können wir den *Einsoperator*

$$\hat{I} := \sum_n |a_n\rangle \langle a_n| \quad (2.57)$$

ablesen. Angewandt auf einen beliebigen Vektor $|\psi\rangle$ projiziert der Einsoperator zunächst den Vektor $|\psi\rangle$ auf alle Basisvektoren $|a_n\rangle$ und spannt ihn dann mithilfe dieser Basis auf. Der Einsoperator erzeugt dadurch eine Darstellung des Vektors $|\psi\rangle$ bezüglich der Eigenbasis $\{|a_n\rangle\}$ des Operators $\hat{A}$.

Im Allgemeinen hat ein selbstadjungierter Operator sowohl einen diskreten als auch einen kontinuierlichen Teil seines Eigenwertspektrums. Im kontinuierlichen Teil können Eigenvektoren bestimmt werden, die der Orthonormalitätsrelation

$$\langle a | b \rangle = \delta(a - b) \quad (2.58)$$

genügen. Der Einsoperator wird dann zu

$$\hat{I} = \sum_n |a_n\rangle \langle a_n| + \int da |a\rangle \langle a| \quad (2.59)$$

erweitert, wobei die Summe über den diskreten und das Integral über den kontinuierlichen Teil des Eigenwertspektrums läuft.

Für nichtentartete Eigenwerte definiert der Operator

$$\hat{P}_{a_n} := |a_n\rangle \langle a_n| \quad (2.60)$$

den Projektor auf denjenigen Unterraum von $\mathcal{H}$, der durch $|a_n\rangle$ aufgespannt wird. Ein solcher Projektor auf denjenigen Unterraum von $\mathcal{H}$, der zum Eigenwert a_n gehört, heißt *Spektralprojektor*. Für entartete Eigenwerte müssen die Basisvektoren durch eine weitere, zunächst nicht weiter spezifizierte Eigenschaft unterschieden werden, die durch eine Zahl k angegeben werden soll. Dann werden die Basisvektoren $|a_n, k\rangle$ geschrieben, und der Spektralprojektor wird zu

$$\hat{P}_{a_n} = \sum_k |a_n, k\rangle \langle a_n, k| \quad (2.61)$$

erweitert.

Mithilfe der Spektralprojektoren kann der Hilbertraum in orthogonale Unterräume zerlegt werden,

$$\mathcal{H} = \bigoplus_{a_n} \hat{P}_{a_n} \mathcal{H} \quad (2.62)$$

Wendet man den Operator $\hat{A}$ auf einen solchen Unterraum an, muss er den Eigenwert a_n ergeben, sodass wir

$$\hat{A} \hat{P}_{a_n} = a_n \hat{P}_{a_n} \quad (2.63)$$

schreiben können. Funktionen $f(\hat{A})$ von Operatoren können dann durch die *Spektralzerlegung*

$$f(\hat{A}) \hat{P}_{a_n} = f(a_n) \hat{P}_{a_n} \quad (2.64)$$

durch Funktionen von Eigenwerten dargestellt werden.

2.2.4 Inverse und unitäre Operatoren

Mithilfe des Einsoperators lässt sich der zu einem linearen Operator $\hat{A}$ *inverse Operator* durch die Bedingung

$$\hat{A}^{-1} \hat{A} = \hat{I} = \hat{A} \hat{A}^{-1} \quad (2.65)$$

definieren.

Unitäre Operatoren $\hat{U}$ schließlich sind solche, die invertierbar sind und das Skalarprodukt erhalten, für die also

$$\langle \hat{U} \phi | \hat{U} \psi \rangle = \langle \phi | \psi \rangle \quad (2.66)$$

gilt. Sie verallgemeinern das Konzept der orthogonalen Transformation. Da aufgrund der Definition (2.44) adjungierter Operatoren zudem

$$\langle \hat{U} \phi | \hat{U} \psi \rangle = \langle \hat{U}^\dagger \hat{U} \phi | \psi \rangle \quad (2.67)$$

gelten muss, folgt, dass unitäre Operatoren die Bedingung

$$\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{I} = \hat{U} \hat{U}^\dagger \quad \Rightarrow \quad \hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1} \quad (2.68)$$

erfüllen müssen. Zu jedem selbstadjungierten Operator $\hat{A}$ gibt es einen unitären Operator

$$\hat{U} = \exp(i\hat{A}) , \quad (2.69)$$

und umgekehrt gibt es zu jedem unitären Operator einen selbstadjungierten Operator $\hat{A}$ so, dass (2.69) gilt. Hat $\hat{A}$ die Eigenwerte a_n , dann besitzt $\hat{U}$ die Eigenwerte $\exp(ia_n)$.

Kapitel 3

Observablen, Zustände und Unbestimmtheit

3.1 Die Kopenhagener Interpretation

Die vorigen beiden Kapitel sollten zeigen, aufgrund welcher empirischer Befunde die Quantenmechanik aufgebaut wurde und wie die mathematische Struktur der Theorie aus diesen Befunden folgt. Insbesondere zeigt eine Fülle von Experimenten übereinstimmend, dass einerseits das aus der Maxwell'schen Elektrodynamik bekannte Wellenphänomen Licht auch Teilcheneigenschaften hat, und dass umgekehrt Teilchen wie beispielsweise Elektronen auch Welleneigenschaften zugeschrieben werden können. Wenn man aber Teilchen zumindest auch Welleneigenschaften zubilligen muss, dann können Ort und Impuls nicht mehr gleichzeitig beliebig genau messbar sein. Die Zustandsbeschreibung der klassischen Mechanik, die Zustände als Punkte im Phasenraum und damit durch Angabe von Ort $\vec{q}$ und Impuls $\vec{p}$ kennzeichnet, muss deswegen durch eine neue Zustandsbeschreibung ersetzt werden.

Die Interferenzversuche mit Teilchen legen es nahe, von der Quantenmechanik zu verlangen, dass ihre Zustände linear überlagert werden können. Die einfachste mathematische Struktur, die ihre Objekte linear zu überlagern erlaubt, ist der Vektorraum: Aufgrund der Definition von Vektorräumen können Vektoren addiert und mit Skalaren aus einem Zahlenkörper multipliziert werden. Daher erscheint es natürlich, der Quantenmechanik eine Zustandsbeschreibung zugrunde zu legen, die physikalische Zustände auf zunächst nicht näher bestimmte Weise mit Vektoren assoziiert.

Der Wunsch, Zustände miteinander vergleichen und Abstände zwischen Zuständen angeben zu können, führt dann dahin, den Vektorraum mit einem Skalarprodukt auszustatten. Zusammen mit der Forderung, dass der Zustandsraum vollständig sein soll, gelangt man damit zu einem Hilbert-

raum. Nun möchte man Vektoren verändern können. Man möchte sie also auf andere Vektoren abbilden können und führt zu diesem Zweck lineare Operatoren ein. Operatoren statten den Hilbertraum mit einer weiteren Struktur aus, nämlich mit ihren Eigenvektoren, zu denen das Spektrum ihrer Eigenwerte gehört. Aus physikalischer Sicht besonders bevorzugt sind die selbstadjungierten bzw. hermiteschen Operatoren, weil sie reelle Eigenwerte haben. Solche Operatoren statten den Hilbertraum anhand ihrer Eigenvektoren mit einer vollständigen Basis aus.

Bis hierher erscheint der Aufbau der Quantenmechanik vollkommen geradlinig und zwingend. Was bedeutet der Formalismus, der sich daraus ergibt, aber nun physikalisch? Ebenso wie in unserer Darstellung ging der Formalismus seiner Deutung voraus. Max Born hat es in seiner Rede zur Verleihung des Nobelpreises 1954 so ausgedrückt: „Was aber dieser Formalismus bedeutete, war keineswegs klar. Die Mathematik war, wie es öfters vorkommt, klüger als das sinngebende Denken.“ Eine erste konsistente Deutung des quantenmechanischen Formalismus gelang vor allem Niels Bohr, Max Born, Werner Heisenberg und Pascual Jordan. Nach dem Ort des Instituts, an dem Niels Bohr die führenden Physiker seiner Zeit zu intensiven Diskussionen versammelte, wird diese Deutung die *Kopenhagener Deutung* der Quantenmechanik genannt.

Obwohl die Kopenhagener Deutung eine Anwendung der Quantenmechanik erlaubt, die mit den Ergebnissen von Experimenten hervorragend übereinstimmt und die solche auch zuverlässig vorherzusagen erlaubt, erscheint sie bis heute vor allem deswegen als nicht völlig befriedigend, weil in ihrem Rahmen ungeklärt bleibt, was genau passiert, wenn Eigenschaften quantenmechanischer Systeme gemessen werden. Ungeachtet der fortlaufenden Diskussionen zu diesem und damit verwandten Themen legen wir in dieser Vorlesung, die einen ersten Durchgang durch die Quantenmechanik bieten soll, die Kopenhagener Deutung zugrunde und berühren ihre offenen Fragen nur am Rand. Um mit der Theorie und ihren wesentlichen Aussagen vertraut zu werden, ist das vielleicht der geeignetste Zugang. Bleiben Sie sich aber dessen bewusst, dass auch in der formal und experimentell hervorragend etablierten Quantenmechanik wichtige Fragen zu klären bleiben.

3.1.1 Zustände, Observablen und Messwerte

Die Kopenhagener Deutung kann anhand von sechs Postulaten zusammengefasst werden. Die ersten drei davon betreffen die Deutung von Zuständen, die mathematische Darstellung von beobachtbaren Größen und die Assoziation von mathematischen Größen mit Messwerten.

Das erste Postulat deutet die Vektoren im Hilbertraum $\mathcal{H}$ als physikalische Zustände. Dabei soll die Multiplikation mit Skalaren den Zustand nicht ändern, weshalb die Länge dieser Vektoren unerheblich sein soll.

Zustände

Quantenmechanische Zustände entsprechen eindimensionalen Teilräumen des Hilbertraums, die durch Vektoren $|\psi\rangle$ durch Multiplikation mit beliebigen Skalaren $\lambda \in \mathbb{C}$ aufgespannt werden. Der Hilbertraum der quantenmechanischen Zustände ist separabel, d.h. er hat eine abzählbare Basis.

Das zweite Postulat betrifft die physikalische Deutung von Operatoren auf dem Zustandsraum, bzw. umgekehrt die mathematische Entsprechung von beobachtbaren Größen.

Observablen

Observablen, also an physikalischen Systemen durch Messung beobachtbare Größen, werden durch lineare, selbstadjungierte Operatoren dargestellt.

Beachten Sie, dass dieses Postulat nur besagt, dass es zu jeder beobachtbaren Größe einen selbstadjungierten, linearen Operator geben muss. Wir lassen die berechnete Frage außer Acht, ob umgekehrt alle solchen Operatoren auch zu beobachtbaren Größen gehören.

Wie besprochen, prägen diese Operatoren dem Hilbertraum anhand ihrer Eigenvektoren eine weitere Struktur auf. Das dritte Postulat legt die physikalische Bedeutung der Eigenwerte zu diesen Eigenvektoren fest.

Messwerte

Das Eigenwertspektrum eines selbstadjungierten Operators entspricht den möglichen Messwerten, die sich bei einer Messung derjenigen beobachtbaren Größe ergeben können, die durch den Operator dargestellt wird.

Dieses Postulat erlaubt diskrete ebenso wie kontinuierliche Messwerte, weil Eigenwertspektren linearer, selbstadjungierter Operatoren im Allgemeinen einen diskreten und einen kontinuierlichen Anteil haben.

Mit diesen drei Postulaten wird zunächst den Vektoren des Hilbertraums ebenso wie den Operatoren und ihren Eigenwerten ein physikalischer Sinn zugewiesen. Die nächsten drei Postulate betreffen die physikalische Bedeutung der Eigenbasen selbstadjungierter Operatoren, die Zeitentwicklung von Zuständen und die Auswirkungen des Messprozesses.

Achtung

Durch ihre absolute Bedeutung in der nicht-relativistischen Physik ist die Zeit in der nicht-relativistischen Quantenmechanik ein Parameter und keine Observable. Insbesondere ist sie nicht der Erwartungswert eines hermiteschen Operators. In der relativistischen Quantenmechanik müssen Ort und Zeit durch Größen derselben Art ausgedrückt werden, sodass die Zeit entweder ein Operator oder der Ort ein Parameter werden muss.

3.1.2 Wahrscheinlichkeiten, Zeitentwicklung und Messprozess

Die quantenmechanischen Operatoren bringen vollständige Eigenbasen mit, die wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit als orthonormiert voraussetzen dürfen. Sei $\{|a_i\rangle\}$ eine solche Eigenbasis, dann kann jeder

beliebige Zustand $|\psi\rangle$ durch diese Basis dargestellt werden,

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle, \quad (3.1)$$

wobei aufgrund der Orthonormalität folgt, dass die Koeffizienten c_i durch

$$c_i = \langle a_i | \psi \rangle \quad (3.2)$$

gegeben sind. Das vierte Postulat ordnet diesen Zahlen $c_i \in \mathbb{C}$ einen physikalischen Sinn zu.

Wahrscheinlichkeiten

Die Betragsquadrate der Komponenten c_i eines beliebigen Zustandsvektors $|\psi\rangle$ bezüglich einer Eigenbasis $\{|a_i\rangle\}$ eines Operators $\hat{A}$ entsprechen den Wahrscheinlichkeiten $p_i = p(a_i)$, mit denen eine Messung der diesem Operator zugeordneten Observablen den Eigenwert a_i zum Eigenvektor $|a_i\rangle$ ergibt:

$$p_i = p(a_i) = |c_i|^2 = |\langle a_i | \psi \rangle|^2. \quad (3.3)$$

Für diese *Wahrscheinlichkeitsinterpretation* der Komponenten der Zustandsvektoren wurde Max Born der Nobelpreis für das Jahr 1954 verliehen.

Beachten Sie, dass die Wahrscheinlichkeiten normiert sein müssen, d.h. die Summe über die Wahrscheinlichkeiten für alle möglichen Messwerte muss eins ergeben. Das bedeutet, dass die Zustandsvektoren selbst normiert sein müssen. Ihre Länge darf daher keinen physikalischen Sinn haben. Das begründet im Nachhinein noch einmal, dass Zustände nicht durch die Vektoren des Hilbertraums $\mathcal{H}$ selbst dargestellt werden, sondern durch die eindimensionalen Unterräume von $\mathcal{H}$, die durch diese Vektoren aufgespannt werden.

Das fünfte Postulat betrifft die Zeitentwicklung quantenmechanischer Zustände. Hier tritt der Hamiltonoperator $\hat{H}$ auf, der die Hamiltonfunktion der klassischen Mechanik in die Quantenmechanik übersetzt. In der klassischen Mechanik ordnet die Hamiltonfunktion jedem klassischen Zustand, also jedem Punkt im Phasenraum, einen Wert der Energie zu. Entsprechend ist der Hamiltonoperator derjenige Operator, dessen Eigenwerte die möglichen Messwerte der Energie darstellen.

Zeitentwicklung

Die Zeitentwicklung eines quantenmechanischen Zustands $|\psi\rangle$ ist durch die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = \hat{H}|\psi\rangle \quad (3.4)$$

bestimmt.

Beachten Sie, dass wir die Schrödingergleichung mit der nichtrelativistischen Energie-Impuls-Beziehung begründet hatten. Das bedeutet, dass das fünfte Postulat in einer relativistischen Quantenmechanik ersetzt werden muss. Aus der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung lassen sich zwei Zeitentwicklungsgleichungen ableiten, die Klein-Gordon- und die Dirac-Gleichung, die dann an die Stelle der Schrödingergleichung (3.4) treten.

Das sechste Postulat handelt schließlich von der Reaktion quantenmechanischer Systeme auf eine Messung.

Messprozess

Eine Messung einer Observablen, die durch einen Operator $\hat{A}$ dargestellt wird, überführt das System in einen Eigenzustand von $\hat{A}$. Nach der Messung ist der Zustandsvektor $|\psi\rangle$ also gleich demjenigen Eigenvektor $|a_n\rangle$ von $\hat{A}$, der zu dem Messwert a_n gehört, der bei der Messung gefunden wurde.

Die Kopenhagener Deutung der Quantenmechanik macht keine Aussagen darüber, wie $|\psi\rangle$ durch die Messung in $|a_n\rangle$ übergeht. Das sechste Postulat ist dafür notwendig, damit die Quantenmechanik überhaupt prüfbare Aussagen zulassen kann, denn eine zweite Messung derselben Größe A , die der ersten Messung unmittelbar folgt, muss mit Sicherheit denselben Messwert a_n ergeben. Das kann aber im Rahmen des quantenmechanischen Formalismus nur dann sichergestellt werden, wenn sich das System nach der ersten Messung in einem Eigenzustand von $\hat{A}$ befindet. Das sechste Postulat legt fest, in welchem Sinn die Quantenmechanik trotz ihrer Wahrscheinlichkeitsinterpretation deterministisch ist.

3.1.3 Schrödingers Katze, Kollaps der Wellenfunktion

Ungeachtet des Erfolgs der Quantenmechanik warf und wirft die Kopenhagener Deutung Fragen auf, die insbesondere das sechste Postulat betreffen: Was genau geschieht mit einem quantenmechanischen System bei der Messung, und wie erfolgt der Übergang in einen Eigenzustand desjenigen Operators, dessen Observable gerade gemessen wurde? Aus dem Unbehagen mit dieser Deutung heraus formulierte Erwin Schrödinger 1935 im ersten einer Reihe von drei leidenschaftlichen Artikeln über „Die gegenwärtige Situation in der Quantenmechanik“ sein weit über die Physik hinaus bekannt gewordenes Beispiel:

„Man kann auch ganz burleske Fälle konstruieren. Eine Katze wird in eine Stahlkammer gesperrt, zusammen mit folgender Höllenmaschine (die man gegen den direkten Zugriff der Katze sichern muß): in einem Geigerschen Zählrohr befindet sich eine winzige Menge radioaktiver Substanz, so wenig, daß im Lauf einer Stunde vielleicht eines von den

Atomen zerfällt, ebenso wahrscheinlich aber auch keines; geschieht es, so spricht das Zählrohr an und betätigt über ein Relais ein Hämmerchen, das ein Kölbchen mit Blausäure zertrümmert. Hat man dieses ganze System eine Stunde lang sich selbst überlassen, so wird man sich sagen, daß die Katze noch lebt, wenn inzwischen kein Atom zerfallen ist. Der erste Atomzerfall würde sie vergiftet haben. Die ψ -Funktion des ganzen Systems würde das so zum Ausdruck bringen, daß in ihr die lebende und die tote Katze zu gleichen Teilen gemischt oder verschmiert sind.“

Schrödingers Beispiel von der bedauernswerten Katze berührt direkt den physikalischen Realitätsbegriff und die Deutung quantenmechanischer Zustände. Ein aus damaliger Sicht radikaler und zumindest damals für viele Physiker unannehmbarer Ausweg besteht darin, die Quantenmechanik nicht als Theorie über physikalische Systeme *an sich* aufzufassen, sondern als eine Theorie über die Wahrscheinlichkeit der Ergebnisse möglicher zukünftiger *Messungen* an solchen Systemen.

Aus einem solchen Verständnis heraus fragt die Quantenmechanik nicht mehr, was physikalische Systeme *eigentlich* seien oder wie sie sich *eigentlich* verhielten, sondern nur noch, was wir über physikalische Systeme mit welcher Wahrscheinlichkeit in Erfahrung bringen können. Wir können dann über physikalische Systeme nichts wissen, solange wir nichts messen. Was wir aber bei Messungen mit welcher Wahrscheinlichkeit zu finden erwarten können, sagt uns die Quantenmechanik. Sie beschreibt in diesem Sinne keine physikalischen Systeme losgelöst von ihrer Beobachtung, sondern den Ausgang möglicher Messungen an physikalischen Systemen.

Der Zustandsvektor im Hilbertraum eines physikalischen Systems, in Schrödingers Beispiel die ψ -Funktion der Katze in der Kammer mit der „Höllmaschine“, enthält die Information darüber, welche Ergebnisse einer Beobachtung möglich sind und mit welcher Wahrscheinlichkeit sie eintreten werden. Damit wird die Quantenmechanik letztlich zu einer Informationstheorie, die nicht direkt von physikalischen Systemen, sondern von unserem *möglichen Wissen über physikalische Systeme* handelt.

Das obengenannte sechste Postulat über den Messprozess besagt, dass eine Messung an einem physikalischen System dessen Zustandsvektor in einen Eigenvektor des entsprechenden Operators überführt. Diesen im Detail ungeklärten Übergang bezeichnet man oft als den „Kollaps der Wellenfunktion“, der durch eine Messung verursacht wird. In der skizzierten Deutung der Quantenmechanik bedeutet das Postulat bzw. der Kollaps der Wellenfunktion nichts weiter, als dass dem Zustandsvektor Information über *mögliche* Messergebnisse entzogen wird, indem Information durch Messung *gesichert* wird. Zumindest ein Teil der Möglichkeiten, die einem System aufgrund physikalischer Gesetze offenstehen, wird durch die Messung ausgeschlossen, indem festgestellt

wird, welche Möglichkeit tatsächlich realisiert ist. Ob das Ergebnis einer unmittelbar nachfolgenden Messung feststeht oder nicht, hängt dann davon ab, ob die gemessenen Observablen miteinander verträglich sind oder nicht.

3.1.4 Unbestimmtheitsrelationen

Der Befund, dass Ort und Impuls nicht mehr zugleich beliebig genau bestimmt werden können, wenn Teilchen Welleneigenschaften zugeschrieben werden müssen, wirft die Frage auf, welche Observablen in dem Sinne miteinander verträglich sind, dass ihre Werte gleichzeitig bestimmt werden können. Zunächst stellen wir fest, dass selbstadjungierte Operatoren genau dann gleichzeitig diagonalisierbar sind, wenn sie vertauschen. Seien also zwei kommutierende Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$ gegeben, und sei ferner $\{|a_i\rangle\}$ eine Eigenbasis von $\hat{A}$. Dann gilt

$$\hat{A}(\hat{B}|a_i\rangle) = \hat{B}\hat{A}|a_i\rangle = a_i(\hat{B}|a_i\rangle), \quad (3.5)$$

und somit ist $\hat{B}|a_i\rangle$ ein Eigenvektor von $\hat{A}$ zum Eigenwert a_i . Wenn a_i nicht entartet ist, muss $\hat{B}|a_i\rangle$ dann proportional zu $|a_i\rangle$ sein, $\hat{B}|a_i\rangle = b_i|a_i\rangle$, und damit ist $|a_i\rangle$ auch ein Eigenvektor von $\hat{B}$. Wenn a_i entartet ist, muss $\hat{B}|a_i\rangle$ in demjenigen Unterraum des Hilbertraums liegen, der von den Eigenvektoren von $\hat{A}$ zum Eigenwert a_i aufgespannt wird. In diesem Unterraum kann $\hat{B}$ diagonalisiert werden, wobei seine Eigenvektoren dort automatisch auch Eigenvektoren von $\hat{A}$ mit Eigenwert a_i sind. Kommutierende Operatoren können demnach gleichzeitig diagonalisiert werden.

Im allgemeinen Fall werden die beiden Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$ nicht kommutieren. Die Abweichung des Messwerts der Observablen $\hat{A}$ von seinem Mittelwert ist durch den Erwartungswert des Operators

$$\Delta\hat{A} := \hat{A} - \langle A \rangle \hat{I} = \hat{A} - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \hat{I} \quad (3.6)$$

gegeben, entsprechend für den Operator $\hat{B}$. Wir bilden aus $\Delta\hat{A}$ und $\Delta\hat{B}$ einen Operator $\hat{Q}_\alpha$ und seinen adjungierten Operator $\hat{Q}_\alpha^\dagger$,

$$\hat{Q}_\alpha := \Delta\hat{A} + i\alpha\Delta\hat{B}, \quad \hat{Q}_\alpha^\dagger := \Delta\hat{A} - i\alpha\Delta\hat{B}. \quad (3.7)$$

Da die Norm des Vektors $\hat{Q}_\alpha|\psi\rangle$ positiv-semidefinit sein muss, gilt

$$\begin{aligned} 0 \leq \|\hat{Q}_\alpha|\psi\rangle\|^2 &= \langle \psi | \hat{Q}_\alpha^\dagger \hat{Q}_\alpha | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | (\Delta\hat{A}^2 + \alpha^2 \Delta\hat{B}^2 + i\alpha[\hat{A}, \hat{B}]) | \psi \rangle \\ &= \langle \Delta A^2 \rangle + \alpha^2 \langle \Delta B^2 \rangle + i\alpha \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle, \end{aligned} \quad (3.8)$$

wobei wir verwendet haben, dass $[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}]$ ist. Der abschließende Ausdruck auf der rechten Seite von (3.8) ist ein Polynom in α , dessen Minimum bei

$$\alpha_{\min} = -\frac{i}{2} \frac{\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle}{\langle \Delta B^2 \rangle} \quad (3.9)$$

Frage

Rechnen Sie selbst nach, dass auch die Umkehrung gilt, dass also zwei Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$ kommutieren, wenn sie gleichzeitig diagonalisierbar sind.

liegt. Dort ist

$$0 \leq \langle \Delta A^2 \rangle + \alpha_{\min}^2 \langle \Delta B^2 \rangle + i\alpha_{\min} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle = \langle \Delta A^2 \rangle + \frac{1}{4} \frac{\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle^2}{\langle \Delta B^2 \rangle}, \quad (3.10)$$

woraus nach Multiplikation mit $\langle \Delta B^2 \rangle$ folgt:

Unbestimmtheitsrelation

Für zwei Observablen mit Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$ gilt die *Unbestimmtheitsrelation*

$$\langle \Delta A^2 \rangle \langle \Delta B^2 \rangle \geq -\frac{1}{4} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle^2. \quad (3.11)$$

Zwei Observablen sind also genau dann *verträglich*, wenn ihre Operatoren kommutieren bzw. wenn sie gleichzeitig diagonalisierbar sind.

3.2 Unbestimmtheit und Vollständigkeit

3.2.1 Vollständigkeit der Quantenmechanik

Die Kopenhagener Deutung der Quantentheorie stieß bei vielen herausragenden Physikern auf erheblichen Widerstand. Einstein z.B. wollte nicht akzeptieren, dass die Quantenmechanik nach diesem Verständnis nichts mehr über eine physikalische Realität unabhängig von Messungen aussagt, sondern sich auf Aussagen über Wahrscheinlichkeiten der Ergebnisse künftiger Messungen beschränkt. Um die Unvollständigkeit der Quantenmechanik zu belegen, ersannen Einstein, Podolsky und Rosen das folgende Gedankenexperiment:

Zwei Teilchen, jedes mit Spin $1/2$, werden so präpariert, dass ihr Gesamtspin 0 ist. Dann werden sie getrennt zu zwei weit entfernten Beobachtern A und B gebracht. Misst nun Beobachter A den Spin seines Teilchens, weiß er augenblicklich, welchen Spin Beobachter B messen wird. Das Problem dabei ist nun nicht, dass der Spin des Teilchens B bekannt ist, sobald derjenige des Teilchens A gemessen wurde, sondern dass Beobachter A die Richtung der Spinmessung (beispielsweise in einem Stern-Gerlach-Experiment) beliebig wählen kann, bevor er die Messung durchführt. Welche Richtung auch immer Beobachter A beliebig wählt, Teilchen B wird den entgegengesetzten Spin bezüglich dieser gerade von A willkürlich festgelegten Richtung haben.

Einstein, Podolsky und Rosen sahen dieses Gedankenexperiment im Gegensatz zu den Prinzipien der Realität und Lokalität physikalischer Theorien.

Realität und Lokalität

Realität wird einer Größe zugeschrieben, die in einem ungestörten System mit Sicherheit vorhersagbar ist. Lokalität besagt, dass die Messung an einem System den Zustand eines zweiten Systems nicht verändern kann, wenn die beiden Systeme nicht wechselwirken können.

Offenbar kann der Spin des Teilchens B sicher vorhergesagt werden, sobald derjenige des Teilchens A bekannt ist. Der Spin des Teilchens B ist also Teil der physikalischen Realität. Die beiden Systeme können aber nicht miteinander wechselwirken. Um dem Prinzip der Lokalität zu genügen, argumentierten Einstein, Podolsky und Rosen, muss ein objektiv bestimmter Spinzustand von B bereits bei der Präparation der beiden Teilchen festgelegt worden sein. Da die Quantenmechanik aber keinen solchen objektiv bestimmten Spinzustand beschreibt, kann sie nach dieser Argumentation nicht vollständig sein. Sie sollte dann durch eine Theorie abgelöst werden, die weitere Parameter zur Festlegung physikalischer Zustände enthält, über die die Quantenmechanik noch nichts aussagt.

In der Kopenhagener Deutung dagegen gibt es vor der Messung des Spins am Teilchen A gar keinen Spin, der den beiden Teilchen zugeordnet werden könnte. Der gemeinsame (verschränkte) Zustand der beiden Teilchen enthält die Information über alle möglichen Spinzustände der beiden Teilchen. Damit enthält dieser Zustand alle möglichen Ergebnisse der Messung an den Teilchen A und B einschließlich ihrer Wahrscheinlichkeiten. Erst wenn der Spin an einem der Teilchen gemessen wurde, erlaubt diese zusätzliche Information eine Aussage über den Spin des anderen Teilchens.

3.2.2 Bell'sche Ungleichung

Betrachten wir diese Situation genauer. Die kartesischen Komponenten des Spinoperators $\hat{S}$ werden durch die *Pauli-Matrizen*

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

dargestellt, $\hat{S} = \hbar/2\vec{\sigma}$. Wir lassen im Folgenden den Faktor $\hbar/2$ weg. Dann wird der Spin in einer beliebigen Richtung $\vec{n}$ durch den hermiteschen Operator $\sigma(\vec{n}) = \vec{n} \cdot \vec{\sigma} = n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2 + n_3\sigma_3$ dargestellt. Beachten Sie, dass $\sigma(\vec{n})$ eine 2×2 -Matrix ist. Die Eigenzustände von $\sigma(\vec{n})$ bezeichnen wir mit $\chi_n^\pm$, sodass

$$\sigma(\vec{n})\chi_n^\pm = \pm\chi_n^\pm \quad (3.13)$$

ist.

Nun verschaffen wir uns aus den Spin-Eigenvektoren der beiden Teilchen A und B den verschränkten Zustandsvektor $|\psi\rangle$ für das System aus beiden

Teilchen,

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_n^+(A) \otimes \chi_n^-(B) - \chi_n^-(A) \otimes \chi_n^+(B)] . \quad (3.14)$$

Für jede Richtung $\vec{n}$ enthält er die beiden Möglichkeiten, dass entweder Teilchen A einen positiven und Teilchen B einen negativen Spin-Eigenwert hat, oder umgekehrt. Der Vorfaktor $1/\sqrt{2}$ normiert den Zustand, und das Minuszeichen zwischen den beiden Tensorprodukten der Spin-Eigenzustände garantiert, dass der Gesamtspin verschwindet. Der Operator für den Gesamtspin,

$$\sigma = \sigma_A \otimes I + I \otimes \sigma_B \quad (3.15)$$

wird ebenfalls durch Tensorprodukte dargestellt, wobei I die Einheitsmatrix ist. Tensorprodukte aus Operatoren sind so definiert, dass ihre Faktoren komponentenweise wirken, wie z.B. in

$$\begin{aligned} (\sigma_A \otimes I) |\psi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_A \chi_n^+(A) \otimes \chi_n^-(B) - \sigma_A \chi_n^-(A) \otimes \chi_n^+(B)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_n^+(A) \otimes \chi_n^-(B) + \chi_n^-(A) \otimes \chi_n^+(B)] . \end{aligned} \quad (3.16)$$

Frage

Rechnen Sie das Ergebnis (3.17) nach.

Hier wirkt die Einheitsmatrix jeweils auf den Zustandsvektor des Teilchens B und lässt ihn unverändert.

Wir betrachten nun den Erwartungswert $E(\vec{m}, \vec{n})$ der Korrelation zwischen zwei Messungen der Spinkomponenten in $\vec{m}$ bzw. $\vec{n}$ -Richtung, für den gemäß der Quantenmechanik der Ausdruck

$$E(\vec{m}, \vec{n}) \equiv \langle \psi | \sigma_A(\vec{m}) \sigma_B(\vec{n}) | \psi \rangle = -\vec{m} \cdot \vec{n} \quad (3.17)$$

folgt. Wie oben definiert, bedeutet $\sigma_A(\vec{m}) = \vec{m} \cdot \vec{\sigma}_A$. Insbesondere ergibt sich daraus für $\vec{m} = \vec{n}$, dass $E(\vec{n}, \vec{n}) = -1$ sein muss.

Nehmen wir nun an, es gebe eine vollständige Quantentheorie, die einen weiteren „verborgenen“ Parameter λ enthielte. Dann wäre der Ausdruck (3.17) durch

$$E(\vec{m}, \vec{n}) = \int \rho(\lambda) \langle \sigma_A(\vec{m}) \sigma_B(\vec{n}) \rangle d\lambda \quad (3.18)$$

zu ersetzen, in dem $\rho(\lambda)$ die Verteilungsfunktion des Parameters λ ist. Die Lokalität dieser Theorie fordert, dass die beiden Spinmessungen unabhängig sein müssen,

$$\langle \sigma_A(\vec{m}) \sigma_B(\vec{n}) \rangle = \langle \sigma_A(\vec{m}) \rangle \langle \sigma_B(\vec{n}) \rangle , \quad (3.19)$$

wenn die Teilchen nicht wechselwirken können. Zugleich verlangt die Realität dieser Theorie, dass den Spins der beiden Teilchen ein objektiver Wert ± 1 zukommt,

$$\langle \sigma_A(\vec{n}) \rangle = \pm 1 = \langle \sigma_B(\vec{n}) \rangle . \quad (3.20)$$

Insbesondere ist dann

$$\langle \sigma_A(\vec{n}) \rangle^2 = 1 = \langle \sigma_B(\vec{n}) \rangle^2, \quad (3.21)$$

und die gegensätzliche Ausrichtung der beiden Spins erfordert, dass

$$\langle \sigma_B(\vec{n}) \rangle = -\langle \sigma_A(\vec{n}) \rangle \quad (3.22)$$

sein muss. Damit folgt aus (3.18)

$$E(\vec{m}, \vec{n}) = - \int \rho(\lambda) \langle \sigma_A(\vec{m}) \rangle \langle \sigma_A(\vec{n}) \rangle d\lambda. \quad (3.23)$$

Für zwei verschiedene Richtungen $\vec{n}$ und $\vec{n}'$ gilt dann

$$\begin{aligned} E(\vec{m}, \vec{n}) - E(\vec{m}, \vec{n}') &= \int \rho(\lambda) d\lambda \langle \sigma_A(\vec{m}) \rangle [\langle \sigma_A(\vec{n}') \rangle - \langle \sigma_A(\vec{n}) \rangle] \\ &= \int \rho(\lambda) d\lambda \langle \sigma_A(\vec{m}) \rangle \langle \sigma_A(\vec{n}) \rangle [\langle \sigma_A(\vec{n}) \rangle \langle \sigma_A(\vec{n}') \rangle - 1], \end{aligned} \quad (3.24)$$

wobei (3.21) im letzten Schritt verwendet wurde. Da das Produkt zweier Erwartungswerte kleiner oder gleich eins ist, kann die rechte Seite dieser Gleichung nach oben abgeschätzt werden,

$$|E(\vec{m}, \vec{n}) - E(\vec{m}, \vec{n}')| \leq \int \rho(\lambda) d\lambda [1 - \langle \sigma_A(\vec{n}) \rangle \langle \sigma_A(\vec{n}') \rangle], \quad (3.25)$$

Bell'sche Ungleichung

In einer Quantentheorie mit verborgenem Parameter λ , die die Prinzipien von Lokalität und Realität erfüllt, gilt die *Bell'sche Ungleichung*

$$|E(\vec{m}, \vec{n}) - E(\vec{m}, \vec{n}')| \leq 1 + E(\vec{n}, \vec{n}'). \quad (3.26)$$

Die Quantenmechanik erfüllt in vielen Situationen die Bell'sche Ungleichung, aber nicht in allen. Der quantenmechanische Ausdruck (3.17) für die Korrelation zweier Spinzustände ergibt, eingesetzt in die Bell'schen Ungleichung

$$|\vec{m} \cdot \vec{n}' - \vec{m} \cdot \vec{n}| \leq 1 - \vec{n} \cdot \vec{n}'. \quad (3.27)$$

Nehmen wir nun drei koplanare, Einheitsvektoren $\vec{m}$, $\vec{n}$ und $\vec{n}'$ an und setzen sie willkürlich auf die Werte

$$\vec{m} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{n} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix}, \quad \vec{n}' = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

fest, ergibt (3.27) die falsche Aussage

$$\left| -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right| = 1 \leq \frac{1}{2}. \quad (3.29)$$

Die Quantenmechanik, zumindest in ihrer nicht-lokalen Kopenhagener Interpretation, erfüllt daher die Bell'sche Ungleichung im Allgemeinen nicht. Geeignete Experimente zeigen tatsächlich, dass in quantenmechanischen Systemen die Bell'sche Ungleichung verletzt wird.

3.2.3 Alternative Interpretationen

Wie bereits erwähnt, werden wir in diesem ersten Durchgang durch die Quantenmechanik von der Kopenhagener Deutung ausgehen und alternative Theorien umgehen. Es sei aber erwähnt, dass es zahlreiche Versuche gibt, entweder den probabilistischen Charakter quantenmechanischer Zustandsvektoren aufzugeben, indem man ihnen eine physikalische Realität zuzuordnen versucht, oder die Nichtlokalität der Quantenmechanik zu umgehen. Weitere Versuche gehen entweder davon aus, dass alle Möglichkeiten, die im quantenmechanischen Zustandsvektor enthalten sind, tatsächlich realisiert seien, oder sie versuchen, den Messprozess und seine Auswirkungen auf quantenmechanische Systeme ausdrücklich in die physikalische Beschreibung einzubeziehen. Die Deutungen der Quantenmechanik oder, davon ausgehend, der Quantentheorien überhaupt, sind ein spannendes Gebiet der aktuellen Forschung, in dem in jüngster Vergangenheit zahlreiche beeindruckende Experimente unternommen wurden, um die Natur der Quantenmechanik und ihrer Aussagen zu überprüfen.

3.2.4 Gemischte Zustände

Die Zustandsvektoren $|\psi\rangle$, die wir bisher betrachtet haben, kennzeichnen sogenannte *reine Zustände* quantenmechanischer Systeme. Wie wir gesehen haben, haben sie in der Kopenhagener Interpretation der Quantenmechanik die probabilistische Bedeutung, dass ihre Komponenten $c_i = \langle a_i | \psi \rangle$ in Richtung der Eigenvektoren $|a_i\rangle$ eines Operators $\hat{A}$ die Wahrscheinlichkeiten $|c_i|^2$ ergeben, bei einer Messung der Observablen zum Operator $\hat{A}$ den Eigenwert a_i zum Eigenvektor $|a_i\rangle$ zu finden. Quantenmechanische Zustände spannen komplex-eindimensionale Unterräume im Hilbertraum $\mathcal{H}$ auf.

Neben solchen reinen Zuständen können *gemischte Zustände* auftreten. Sie entsprechen mehrdimensionalen Unterräumen des Hilbertraums. Nehmen wir an, dass ein solcher mehrdimensionaler Unterraum durch eine Menge von orthonormalen Vektoren $|n\rangle$ aufgespannt werde, dann ist zunächst

$$\hat{P}_n = |n\rangle\langle n| \quad (3.30)$$

ein Projektor auf den Zustand $|n\rangle$.

Gemisch

Ein *Gemisch* quantenmechanischer Zustände wird nun durch einen *Dichteoperator* dargestellt, der jedem der Projektoren $\hat{P}_n$ eine Wahrscheinlichkeit p_n zuordnet,

$$\hat{\rho} := \sum_n p_n \hat{P}_n = \sum_n p_n |n\rangle\langle n|. \quad (3.31)$$

Demnach besagt der Dichteoperator, mit welcher Wahrscheinlichkeit p_n der Zustand $|n\rangle$ in einem Gemisch besetzt ist. Beachten Sie, dass diese Wahrscheinlichkeit p_n nichts mit der quantenmechanischen Wahrscheinlichkeit $|c_i|^2$ zu tun hat, mit der ein bestimmtes Messergebnis erwartet werden kann. Die Wahrscheinlichkeit p_n aus einem Gemisch tritt genauso in der klassischen statistischen Mechanik auf, wo sie beispielsweise für einen Punkt im Phasenraum angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit er besetzt ist.

Der Erwartungswert einer Observablen $\hat{A}$ in einem Gemisch ist durch den Ausdruck

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | (\hat{A} \hat{\rho}) | \psi \rangle \quad (3.32)$$

gegeben: Der Dichteoperator zerlegt den Zustand $|\psi\rangle$ in die orthonormalen Zustände $|n\rangle$ und versieht sie mit einer Wahrscheinlichkeit p_n . Gewichtet mit dieser Wahrscheinlichkeit werden dann die möglichen Messwerte von $\hat{A}$ gemittelt. Besonders anschaulich wird das Ergebnis, wenn die Vektoren $|n\rangle$ bereits Eigenzustände von $\hat{A}$ mit Eigenwert a_n sind, denn dann gilt

$$\begin{aligned} \langle \psi | (\hat{A} \hat{\rho}) | \psi \rangle &= \langle \psi | \left(\hat{A} \sum_n p_n |n\rangle \langle n| \right) | \psi \rangle \\ &= \sum_n \langle \psi | n \rangle (a_n p_n) \langle n | \psi \rangle \\ &= \sum_n a_n p_n |\langle n | \psi \rangle|^2 . \end{aligned} \quad (3.33)$$

Die möglichen Messergebnisse a_n werden sowohl mit der quantenmechanischen Wahrscheinlichkeit $|\langle n | \psi \rangle|^2$ multipliziert als auch mit der Wahrscheinlichkeit p_n , mit der der Zustand $|n\rangle$ im Gemisch vertreten ist. Die Operation (3.32) bzw. (3.33) wird auch als *Spurbildung* bezeichnet,

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | (\hat{A} \hat{\rho}) | \psi \rangle =: \text{Sp}(\hat{A} \hat{\rho}) . \quad (3.34)$$

Kapitel 4

Zeitentwicklung

4.1 Systeme mit wenigen Zuständen

4.1.1 Zeitentwicklungsoperator

Die Schrödingergleichung ist eine lineare Gleichung. Jede Linearkombination von Lösungen ist daher wieder eine Lösung. Dies entspricht dem experimentellen Befund, dass durch Überlagerungen quantenmechanischer Zustände neue quantenmechanische Zustände entstehen sollen, und dem aus diesem Befund abgeleiteten *Superpositionsprinzip*.

Zeitentwicklungsoperator

Wegen der Linearität der Schrödingergleichung muss es einen linearen Operator $\hat{U}(t, t_0)$ geben, der die Zeitentwicklung von Zuständen zu beschreiben erlaubt,

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle . \quad (4.1)$$

Wie auch immer dieser Operator aussehen mag, muss er die Wahrscheinlichkeit erhalten,

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \langle\psi(t_0)|\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle , \quad (4.2)$$

und daher unitär sein,

$$\hat{U}^{-1}(t, t_0) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) . \quad (4.3)$$

Zudem muss er die naheliegenden Beziehungen

$$\hat{U}(t, t')\hat{U}(t', t_0) = \hat{U}(t, t_0) \quad \text{und} \quad \hat{U}(t_0, t_0) = \hat{I} \quad (4.4)$$

erfüllen.

Sei nun eine beliebige Basis $|n\rangle$ des Hilbertraums gegeben. Dann kann jeder Zustand $|\psi(t)\rangle$ durch diese Basis dargestellt werden,

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|n\rangle , \quad c_n(t) = \langle n|\psi(t)\rangle . \quad (4.5)$$

Eingesetzt in die Schrödingergleichung ergibt diese Darstellung

$$i\hbar \sum_n \dot{c}_n(t)|n\rangle = \sum_n c_n(t)\hat{H}|n\rangle \quad (4.6)$$

oder, nachdem wir von links mit $\langle m|$ multipliziert haben,

$$i\hbar \dot{c}_m(t) = \sum_n H_{mn} c_n(t) , \quad (4.7)$$

wobei die Matrixelemente

$$H_{mn} := \langle m|\hat{H}|n\rangle \quad (4.8)$$

des Hamiltonoperators bezüglich der Basis $\{|n\rangle\}$ eingeführt wurden. Fassen wir die Koeffizienten $c_n(t)$ in einem Vektor $\vec{c}$ zusammen und bezeichnen die Darstellungsmatrix des Hamiltonoperators einfach mit H , wird aus (4.8) die Matrix-Differentialgleichung

$$i\hbar \dot{\vec{c}} = H\vec{c} , \quad H^\dagger = H . \quad (4.9)$$

4.1.2 Entwicklung in der Energiedarstellung

Oft wird die Entwicklungsgleichung besonders einfach, wenn man eine Eigenbasis des Hamiltonoperators $\{|E_n\rangle\}$ wählt,

$$\hat{H}|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle . \quad (4.10)$$

Die Darstellungsmatrix des Hamiltonoperators ist dann natürlich diagonal, wobei auf ihrer Diagonalen die Energieeigenwerte E_n stehen,

$$H_{mn} = \langle E_m|\hat{H}|E_n\rangle = E_n\delta_{mn} . \quad (4.11)$$

Daher entkoppeln die Bewegungsgleichungen (4.7) in der Energiedarstellung,

$$i\hbar \dot{c}_n(t) = E_n c_n(t) , \quad (4.12)$$

und ergeben die einfache Lösung

$$c_n(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right) c_n(t_0) \quad (4.13)$$

für die Koeffizienten bzw.

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right) c_n(t_0)|E_n\rangle \quad (4.14)$$

für den Zustandsvektor $|\psi(t)\rangle$.

Für den allgemeinen Fall einer beliebigen Darstellung legt die Matrix-Differentialgleichung (4.9) zusammen mit der Lösung (4.14) die Form

$$U(t - t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}H(t - t_0)\right) \quad (4.15)$$

für die Darstellungsmatrix des Zeitentwicklungsoperators nahe. Dabei ist die Exponentialfunktion einer quadratischen Matrix M durch die Potenzreihe

$$e^M := \sum_{n=0}^{\infty} \frac{M^n}{n!} \quad (4.16)$$

definiert.

Tatsächlich erfüllt die Matrix U aus (4.15) die Schrödingergleichung. Eine gliedweise Ableitung der entsprechenden Exponentialreihe nach der Zeit ergibt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} U(t-t_0) &= \frac{d}{dt} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0) \right)^n \\ &= -\frac{i}{\hbar} H \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} \left(-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0) \right)^{n-1} \\ &= -\frac{i}{\hbar} H \exp \left(-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0) \right) = -\frac{i}{\hbar} H U(t-t_0). \end{aligned} \quad (4.17)$$

Frage

Rechnen Sie (4.17) nach.

Schrödingergleichung für den Zeitentwicklungsoperator

Zusammengefasst folgt daraus die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t-t_0) = H U(t-t_0) \quad (4.18)$$

für die Matrixdarstellung des Zeitentwicklungsoperators.

Die Ableitung nach der Zeit und die unendliche Summe dürfen im ersten Schritt von (4.17) vertauscht werden, wenn die Reihe absolut konvergiert, was wir hier ohne Beweis behaupten bzw. voraussetzen.

4.1.3 Rabi-Oszillationen

In einfachen Fällen kann die Matrix-Exponentialfunktion (4.15) direkt bestimmt werden. Wir betrachten nun ein einfaches quantenmechanisches System mit zwei Zuständen, die wir durch Energie-Eigenvektoren $|E_1\rangle$ und $|E_2\rangle$ mit Eigenwerten $E_2 > E_1$ darstellen. In dieser Basis wird der Hamiltonoperator demgemäß durch die Matrix

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

dargestellt. Wir führen gleich die *Übergangsfrequenz*

$$\omega_0 := \frac{E_2 - E_1}{\hbar} \quad (4.20)$$

zwischen den beiden Zuständen sowie den Mittelwert $\bar{E} := (E_1 + E_2)/2$ der beiden Energie-Eigenwerte ein und schreiben

$$H_0 = \bar{E} I + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} -\omega_0 & 0 \\ 0 & \omega_0 \end{pmatrix}. \quad (4.21)$$

Ein ungestörtes System, das sich in einem Energie-Eigenzustand befindet, wird dort verharren. Erst wenn Störungen auftreten, wird es sich daraus weg entwickeln. Wir beschreiben eine solche Störung durch die Matrix

$$V := \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \rho \\ \rho^* & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.22)$$

Die Nebendiagonalelemente sind notwendig, um die beiden Energie-Eigenzustände aneinander zu koppeln, und die komplex-konjugierte Größe ρ^* tritt auf, damit V hermitesch wird. Der gesamte Hamiltonoperator wird dann durch die Matrix

$$H = H_0 + V = \bar{E} I + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} -\omega_0 & \rho \\ \rho^* & \omega_0 \end{pmatrix} = \bar{E} I + \Delta H \quad (4.23)$$

dargestellt. Offenbar ist die Matrix ΔH spurfrei, worauf wir gleich zurückkommen werden.

Sei nämlich

$$M = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

mit $a, b, c, d \in \mathbb{C}$ eine allgemeine 2×2 -Matrix, dann ist es zur Berechnung der Matrix-Exponentialfunktion nützlich, zunächst ihre Spur abzuspalten,

$$M = \frac{\text{Sp}M}{2} I + K, \quad K := \begin{pmatrix} e & b \\ c & -e \end{pmatrix}, \quad (4.25)$$

wobei $e := (a - d)/2$ eingeführt wurde. Das Quadrat der spurfreien Matrix K ist

$$K^2 = \begin{pmatrix} e^2 + bc & 0 \\ 0 & e^2 + bc \end{pmatrix} = -\det K I. \quad (4.26)$$

Nun ist

$$e^M = \exp\left(\frac{\text{Sp}M}{2} I\right) e^K = \exp\left(\frac{\text{Sp}M}{2}\right) I e^K, \quad (4.27)$$

da die Matrix K natürlich mit der Einheitsmatrix kommutiert. Zu berechnen bleibt daher nur noch die Exponentialfunktion der spurfreien Matrix K .

Mit dem Ergebnis (4.26) und der Definition $\mathcal{D} := \sqrt{\det K}$ ergibt die Exponentialreihe

$$\begin{aligned} e^K &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{K^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{K^{2n}}{(2n)!} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{K^{2n+1}}{(2n+1)!} \\ &= I \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \mathcal{D}^{2n}}{(2n)!} + \frac{K}{\mathcal{D}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \mathcal{D}^{2n+1}}{(2n+1)!} \\ &= \cos \mathcal{D} I + \frac{\sin \mathcal{D}}{\mathcal{D}} K, \end{aligned} \quad (4.28)$$

denn die beiden verbliebenen Summen sind gerade die Reihendarstellungen des Cosinus und des Sinus.

Nach dieser Zwischenrechnung können wir damit fortfahren, den Zeitentwicklungsoperator für den Hamiltonoperator $H = \bar{E} I + \Delta H$ aus (4.23) zu bestimmen. Die Matrix ΔH ist bereits spurfrei, sodass wir das Ergebnis (4.28) direkt verwenden können. Zunächst ist

$$\begin{aligned} U(t-t_0) &= \exp \left(-\frac{i}{\hbar} (\bar{E} I + \Delta H) (t-t_0) \right) \\ &= \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \bar{E} (t-t_0) \right) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \Delta H (t-t_0) \right). \end{aligned} \quad (4.29)$$

Wir definieren

$$K := -\frac{i}{\hbar} \Delta H (t-t_0) = -\frac{i(t-t_0)}{2} \begin{pmatrix} -\omega_0 & \rho \\ \rho^* & \omega_0 \end{pmatrix}, \quad (4.30)$$

erhalten daraus die Determinante

$$\det K = \frac{(t-t_0)^2}{4} (\omega_0^2 + |\rho|^2) =: \frac{(t-t_0)^2}{4} \Omega^2 \quad (4.31)$$

mit der *Rabi-Frequenz*

$$\Omega := \sqrt{\omega_0^2 + |\rho|^2} \quad (4.32)$$

und damit

$$\mathcal{D} = \frac{\Omega(t-t_0)}{2}. \quad (4.33)$$

Rabi-Oszillationen

Mit (4.28) und (4.29) folgt daraus

$$U(t-t_0) = e^{-i\bar{E}(t-t_0)/\hbar} \left(\cos \frac{\Omega(t-t_0)}{2} I - \frac{2i}{\hbar\Omega} \sin \frac{\Omega(t-t_0)}{2} \Delta H \right). \quad (4.34)$$

Dieser Zeitentwicklungsoperator beschreibt die *Rabi-Oszillationen* zwischen den beiden Zuständen $|E_1\rangle$ und $|E_2\rangle$, deren Frequenz durch die Hälfte der Rabi-Frequenz Ω aus (4.32) gegeben ist.

Frage

Vollziehen Sie die Rechnung (4.28) im Detail nach und überzeugen Sie sich von der Reihendarstellung des Sinus und des Cosinus.

Sei zum Beispiel ein invertierter Anfangszustand gegeben, $c_1(0) = 0$ und $c_2(0) = 1$, in dem also der energiereichere Zustand besetzt und der energieärmere unbesetzt ist. Wir setzen der Einfachheit halber den Zeitnullpunkt $t_0 = 0$. Mit dieser Anfangsbedingung und dem Zeitentwicklungsoperator (4.34) folgt

$$\begin{aligned} c_1(t) &= -e^{i\bar{E}t/\hbar} \frac{i\rho}{\Omega} \sin \frac{\Omega t}{2} , \\ c_2(t) &= e^{-i\bar{E}t/\hbar} \left(\cos \frac{\Omega t}{2} - \frac{i\omega_0}{\Omega} \sin \frac{\Omega t}{2} \right) \end{aligned} \quad (4.35)$$

für die Zeitentwicklung der Koeffizienten $c_1(t)$ und $c_2(t)$. Ihre Betragsquadrate sind

$$\begin{aligned} |c_1(t)|^2 &= \frac{|\rho|^2}{\Omega^2} \sin^2 \frac{\Omega t}{2} = \frac{|\rho|^2}{2\Omega^2} (1 - \cos \Omega t) , \\ |c_2(t)|^2 &= \cos^2 \frac{\Omega t}{2} + \frac{\omega_0^2}{\Omega^2} \sin^2 \frac{\Omega t}{2} \\ &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\omega_0^2}{\Omega^2} \right) + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\omega_0^2}{\Omega^2} \right) \cos \Omega t , \end{aligned} \quad (4.36)$$

wobei in den Zwischenschritten die Beziehungen

$$\sin^2 \frac{x}{2} = \frac{1 - \cos x}{2} , \quad \cos^2 \frac{x}{2} = \frac{1 + \cos x}{2} \quad (4.37)$$

verwendet wurden.

Während die Besetzungswahrscheinlichkeit $|c_1|^2$ des energieärmeren Zustands für $\Omega t = 2n\pi$ ($n \in \mathbb{Z}$) auf Null fällt, wird die Besetzungswahrscheinlichkeit des energiereicheren Zustands $|c_2(t)|^2$ nur dann auf Null absinken können, wenn $\omega_0 = 0$ ist und die beiden Energie-Eigenwerte entartet sind.

4.1.4 Zeitabhängige Störungen

Sei nun eine periodisch-zeitabhängige Störung gegeben, sodass wir in der Matrix V aus (4.22)

$$\rho \rightarrow \rho e^{i\omega t} \quad (4.38)$$

ersetzen können. Dann ist es zunächst nützlich, die Koeffizienten $c_1(t)$ und $c_2(t)$ gemäß

$$c_1(t) =: e^{i\omega t/2} g_1(t) , \quad c_2(t) =: e^{-i\omega t/2} g_2(t) \quad (4.39)$$

auf neue Koeffizienten $g_1(t)$ und $g_2(t)$ zu transformieren. Aus der Matrix-Differentialgleichung (4.9) mit dem Hamiltonoperator $H = \bar{E} I + \Delta H$ aus (4.23) wird dann die Gleichung

$$i\hbar \vec{g} = (\bar{E} I + \Delta \tilde{H}) \vec{g} , \quad (4.40)$$

Frage

Rechnen Sie (4.36) nach und überlegen Sie sich, dass $|c_1(t)|^2 + |c_2(t)|^2 = 1$ ist.

wobei der Operator

$$\Delta\tilde{H} = \begin{pmatrix} -\omega_0 + \omega & \rho \\ \rho^* & \omega_0 - \omega \end{pmatrix} \quad (4.41)$$

an die Stelle von ΔH tritt. Darüber hinaus bleibt das Verfahren gegenüber der Behandlung der Rabi-Oszillationen ganz unverändert. Da nun in $\Delta\tilde{H}$ die Kreisfrequenz ω der Störung auftritt, wird die Rabi-Frequenz zu

$$\Omega = \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + |\rho|^2} \quad (4.42)$$

verallgemeinert, und die Entwicklungsgleichungen (4.35) bzw. (4.36) gelten nun für die transformierten Koeffizienten $g_1(t)$ und $g_2(t)$, aus denen sich nach (4.39) die Koeffizienten $c_1(t)$ und $c_2(t)$ ergeben.

4.2 Bilder der Quantenmechanik

4.2.1 Dyson-Reihe für den Zeitentwicklungsoperator

Kehren wir nun zu allgemeinen Systemen zurück. Wir führen den Operator

$$\hat{U}(t, t_0) := \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{H}(t') \hat{U}(t', t_0) \quad (4.43)$$

durch eine Integralgleichung ein und vergewissern uns zunächst, dass er die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \quad (4.44)$$

für den Zeitentwicklungsoperator löst: Die Ableitung des Integrals in (4.43) nach der Zeit ergibt einfach den Integranden ausgewertet an der oberen Integralgrenze, woraus sich durch Ableitung von (4.43) sofort die Schrödingergleichung (4.44) ergibt. Zudem erfüllt der Operator $\hat{U}(t, t_0)$ die Anfangsbedingung $\hat{U}(t_0, t_0) = \hat{I}$, sodass wir ihn als den Zeitentwicklungsoperator ansehen können.

Integralgleichungen der Form (4.43) können oft leicht iterativ gelöst werden. Wir setzen einfach

$$\hat{U}^{(0)} = \hat{I} \quad (4.45)$$

als Beginn der Iteration an und verwenden dann den Integralausdruck aus (4.43), um den jeweils nächsten Iterationsschritt durchzuführen,

$$\hat{U}^{(n)}(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{H}(t') \hat{U}^{(n-1)}(t', t_0) . \quad (4.46)$$

Diese Vorgehensweise entspricht einer störungstheoretischen Behandlung der Zeitentwicklung in Potenzen des Hamiltonoperators.

Setzen wir die Ausdrücke (4.46) in einander ein, erhalten wir den n -fachen Integralausdruck

$$\hat{U}^{(n)}(t, t_0) = \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \cdots \hat{H}(t_n) \quad (4.47)$$

für den Zeitentwicklungsoperator in n -ter Ordnung. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die Hamiltonoperatoren zu verschiedenen Zeiten nicht notwendigerweise miteinander kommutieren. Wenn man das Integral (4.47) ausführt, muss man demnach die Zeitfolge $t_n \leq t_{n-1} \leq t_2 \leq t_1$ sicherstellen. Dies tut man, indem man den Zeitordnungsoperator T einführt, der bewirkt, dass zeitabhängige Operatoren in der richtigen Reihenfolge ihrer Zeiten angewandt werden,

$$T(\hat{A}(t_1)\hat{B}(t_2)) := \begin{cases} \hat{A}(t_1)\hat{B}(t_2) & (t_1 > t_2) \\ \hat{B}(t_2)\hat{A}(t_1) & (t_2 > t_1) \end{cases} \quad (4.48)$$

Dyson-Reihe

Führt man alle Integrationen in (4.47) von t_0 bis t durch, treten $n!$ Permutationen der Zeitordnung auf, sodass die n -te Iteration des Zeitentwicklungsoperators in der Form

$$\hat{U}^{(n)}(t, t_0) = \frac{1}{(i\hbar)^n n!} \int_{t_0}^t dt_1 dt_2 \cdots dt_n T(\hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2) \cdots \hat{H}(t_n)) \quad (4.49)$$

geschrieben werden kann. Diese Darstellung des Zeitentwicklungsoperators wird als Dyson-Reihe bezeichnet. Summiert man alle Ordnungen auf, gelangt man zu der kompakten Schreibweise

$$\hat{U}(t, t_0) = T \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{H}(t')\right). \quad (4.50)$$

4.2.2 Schrödinger- und Heisenberg-Bilder

Im *Schrödinger-Bild*, in dem wir uns bisher unerkannt aufgehalten haben, wird die zeitliche Entwicklung quantenmechanischer Systeme durch die Zustandsvektoren ausgedrückt,

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle. \quad (4.51)$$

Die physikalische Bedeutung der Zustandsvektoren liegt in ihren Projektionen auf die Eigenvektoren der jeweils relevanten Operatoren, aber nicht auf einer irgendwie definierten absoluten Orientierung der Zustandsvektoren. Physikalisch bedeutend sind allein die relativen Orientierungen der Zustandsvektoren gegenüber den Eigenvektoren dieser Operatoren. Deswegen kann die Zeitabhängigkeit von den Zustandsvektoren auf die Operatoren übertragen werden, ohne die physikalische Interpretation in irgendeiner Weise zu ändern.

Der Erwartungswert einer Größe A , die durch den Operator $\hat{A}$ ausgedrückt wird, beträgt zur Zeit t

$$\begin{aligned}\langle A(t) \rangle &= \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle \\ &= \langle \psi(t_0) | \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A} \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle \\ &= \langle \psi(t_0) | \hat{A}_H(t) | \psi(t_0) \rangle ,\end{aligned}\quad (4.52)$$

wobei im letzten Schritt der zeitabhängige Operator

$$\hat{A}_H(t) := \hat{U}^{-1}(t, t_0) \hat{A} \hat{U}(t, t_0) \quad (4.53)$$

definiert wurde. Diese zum Schrödinger-Bild völlig äquivalente Betrachtungsweise, in der die Zeitabhängigkeit in den Operatoren statt in den Zuständen steckt, wird als *Heisenberg-Bild* bezeichnet. Für spätere Rechnungen wird es insbesondere wichtig sein, dass der Kommutator zweier Operatoren die Beziehung

$$[\hat{A}, \hat{B}]_H = [\hat{A}_H, \hat{B}_H] \quad (4.54)$$

erfüllt.

Da die Zeitableitung des Einheitsoperators verschwindet,

$$\frac{d}{dt} \hat{I} = 0 = \frac{d}{dt} (\hat{U}^{-1} \hat{U}) , \quad (4.55)$$

folgt für die Ableitung des inversen Zeitentwicklungsoperators

$$\left(\frac{d}{dt} \hat{U}^{-1} \right) \hat{U} = -\hat{U}^{-1} \left(\frac{d}{dt} \hat{U} \right) = \frac{i}{\hbar} \hat{U}^{-1} \hat{H} \hat{U} , \quad (4.56)$$

und daraus, nach Multiplikation mit $\hat{U}^{-1}$ von rechts,

$$\frac{d}{dt} \hat{U}^{-1} = \frac{i}{\hbar} \hat{U}^{-1} \hat{H} . \quad (4.57)$$

Mit diesem Ergebnis folgt aus (4.53)

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \hat{A}_H &= \frac{i}{\hbar} (\hat{U}^{-1} \hat{H} \hat{A} \hat{U} + \hat{U}^{-1} \hat{A} \hat{H} \hat{U}) + \hat{U}^{-1} (\partial_t \hat{A}) \hat{U} \\ &= \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}]_H + (\partial_t \hat{A})_H .\end{aligned}\quad (4.58)$$

Heisenberg-Gleichung

Im Heisenberg-Bild wird die totale Zeitableitung eines Operators $\hat{A}$ durch die *Heisenberg-Gleichung*

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_H = [\hat{A}_H, \hat{H}_H] + i\hbar (\partial_t \hat{A})_H \quad (4.59)$$

bestimmt.

4.2.3 Dirac-Bild und Streumatrix

Ein weiteres wichtiges Bild ist das so genannte Dirac- oder Wechselwirkungsbild. Sei der Hamiltonoperator durch einen ungestörten, zeitunabhängigen Anteil $\hat{H}_0$ und einen Störoperator $\hat{V}$ gegeben,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} . \quad (4.60)$$

Dann wird die Zeitentwicklung aufgrund des Hamiltonoperators $\hat{H}_0$ durch den Zeitentwicklungsoperator

$$\hat{U}_0(t - t_0) = e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} \quad (4.61)$$

ausgedrückt. Wir verwenden ihn, um einen beliebigen Operator $\hat{A}$ durch

$$\hat{A}_I := \hat{U}_0^{-1} \hat{A} \hat{U}_0 \quad (4.62)$$

in ein neues Bild zu überführen. Entsprechend führen wir durch

$$|\psi(t)\rangle_I := \hat{U}_0^{-1} |\psi(t)\rangle \quad (4.63)$$

den Zustandsvektor in diesem Bild ein. Seine Zeitableitung wird durch

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle_I &= \frac{i}{\hbar} \left(\hat{U}_0^{-1} \hat{H}_0 |\psi(t)\rangle - \hat{U}_0^{-1} (\hat{H}_0 + \hat{V}) |\psi(t)\rangle \right) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \hat{U}_0^{-1} \hat{V} \hat{U}_0 \hat{U}_0^{-1} |\psi(t)\rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \hat{V}_I |\psi(t)\rangle_I . \end{aligned} \quad (4.64)$$

Wechselwirkungsbild

Im *Wechselwirkungsbild* wird die Zeitentwicklung eines Operators $\hat{A}$ durch (4.62) bestimmt. In diesem Bild erfüllen die Zustandsvektoren die Bewegungsgleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle_I = \hat{V}_I |\psi(t)\rangle_I , \quad (4.65)$$

in der allein der Störoperator $\hat{V}$ die Zeitentwicklung treibt.

Der Zeitentwicklungsoperator im Wechselwirkungsbild ist demnach durch

$$\hat{U}_I(t, t_0) = T \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{V}(t') \right) \quad (4.66)$$

gegeben. Der Grenzfall dieses Operators für $t_0 \rightarrow -\infty$ und $t \rightarrow \infty$,

$$\begin{aligned} \hat{S} &= \lim_{t_0 \rightarrow -\infty, t \rightarrow \infty} \hat{U}_I(t, t_0) \\ &= T \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \hat{V}(t') \right) \end{aligned} \quad (4.67)$$

wird als *Streuoperator*, *Streumatrix* oder *S-Matrix* bezeichnet.

4.2.4 Zeitentwicklung von Gemischen

Schließlich betrachten wir noch die Zeitentwicklung eines Gemisches, das durch den Dichteoperator

$$\hat{\rho}(t_0) = \sum_n p_n |n, t_0\rangle \langle n, t_0| \quad (4.68)$$

gegeben sei. Die Zustände $|n, t_0\rangle$ entwickeln sich gemäß

$$|n, t\rangle = \hat{U}(t, t_0) |n, t_0\rangle \quad (4.69)$$

weiter, sodass der Dichteoperator zu einer späteren Zeit

$$\hat{\rho}(t) = \sum_n p_n \hat{U}(t, t_0) |n, t_0\rangle \langle n, t_0| \hat{U}^{-1}(t, t_0) \quad (4.70)$$

lautet. Seine Zeitableitung ist dann im Schrödinger-Bild durch

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) &= \sum_n p_n \left(\hat{H} \hat{U} |n, t_0\rangle \langle n, t_0| \hat{U}^{-1} - \hat{U} |n, t_0\rangle \langle n, t_0| \hat{U}^{-1} \hat{H} \right) \\ &= [\hat{H}, \hat{\rho}] \end{aligned} \quad (4.71)$$

gegeben.

Zeitentwicklung von Gemischen

Im Schrödinger-Bild entwickeln sich Gemische in der Zeit gemäß der *von-Neumann-Gleichung*

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) = [\hat{H}, \hat{\rho}] . \quad (4.72)$$

Beachten Sie die Reihenfolge der Operatoren im Kommutator im Vergleich zur Heisenberg-Gleichung (4.59)! Im Heisenberg-Bild sind Dichteoperatoren zeitunabhängig.

Kapitel 5

Einfache Quantensysteme (I)

5.1 Wellenfunktionen und Operatoren

5.1.1 Wellenfunktionen

Sei mit $|\psi\rangle$ ein beliebiger Zustandsvektor gegeben, den wir nun speziell durch Eigenvektoren des Ortsoperators $\hat{x}$ aufspannen wollen. Wir gehen also von einer Orthonormalbasis $\{|x\rangle\}$ aus solchen Eigenvektoren aus und schreiben $|\psi\rangle$ in der Form

$$|\psi\rangle = \int |x\rangle \langle x | \psi \rangle d^d x \quad (5.1)$$

und bezeichnen die Projektion $\langle x | \psi \rangle =: \psi(t, x)$ als *Wellenfunktion*. Die Anzahl der Raumdimensionen ist hier auf d verallgemeinert. Die Wahrscheinlichkeitsinterpretation dieser Projektionen verlangt, dass die quadratische Norm der Wellenfunktion

$$\|\psi(t, x)\|^2 = \int |\psi(t, x)|^2 d^d x = 1 \quad (5.2)$$

auf eins normiert werden muss. Wellenfunktionen müssen daher quadratintegrabel sein, d.h. sie müssen aus dem Raum

$$\mathcal{L}_2(C) := \left\{ \psi : C \mapsto \mathbb{C} \mid \|\psi(t, x)\|^2 < \infty \right\} \quad (5.3)$$

der *quadratintegrablen Funktionen* auf der Domäne $C \subseteq \mathbb{R}^d$ stammen.

Bei der Definition der Norm in (5.2) muss beachtet werden, dass aus $\|\psi(t, x)\|^2 = 0$ noch nicht geschlossen werden darf, dass ψ selbst auf C verschwindet, wie es die Definition der Norm eigentlich verlangt, denn ψ könnte auf einer Teilmenge von C vom Maß null immer noch von Null verschieden sein. Man beseitigt dieses Problem, indem man die *Äquivalenzklasse*

$$[\psi] := \{ \phi \in \mathcal{L}_2(C) \mid \|\phi - \psi\| = 0 \} \quad (5.4)$$

einführt.

Quadratintegrale Funktionen

Mit Hilfe der Äquivalenzklasse (5.4) wird der Raum

$$L_2(C) := \{[\psi] \mid \psi \in \mathcal{L}_2(C)\} \quad (5.5)$$

definiert, der mit dem Skalarprodukt

$$\langle \phi, \psi \rangle := \int \phi^*(t, x) \psi(t, x) d^d x \quad (5.6)$$

ausgestattet ein Hilbertraum ist.

Die Wellenfunktionen $\psi(t, x)$ aus $L_2(C)$, mit denen wir quantenmechanische Zustände in *Ortsdarstellung* beschreiben können, untersuchen wir nun näher.

5.1.2 Darstellungen des Orts- und Impulsoperators

Dafür kehren wir zunächst zur Plancherel'schen Formel (1.50) zurück, die wir hier noch einmal in etwas anderer Form wiederholen,

$$\int f^*(x) g(x) d^3 x = \int \tilde{f}^*(p) \tilde{g}(p) d^3 p . \quad (5.7)$$

Weiterhin betrachten wir die Fouriertransformierte der Funktion $x\psi(t, x)$,

$$\mathcal{F}[x\psi(r, x)](t, p) = \int \frac{d^d x}{(2\pi\hbar)^{d/2}} x\psi(t, x) e^{-ipx/\hbar} , \quad (5.8)$$

in der wir den Faktor x durch den Differentialoperator $(i\hbar\nabla_p)$ ersetzen können. Der kann dann vor das Integral gezogen werden, in dem dann nur noch die Fouriertransformierte $\tilde{\psi}(t, p)$ verbleibt,

$$\mathcal{F}[x\psi(r, x)](t, p) = i\hbar\nabla_p \tilde{\psi}(t, p) . \quad (5.9)$$

Nun wenden wir die Plancherel'sche Formel (5.7) mit $f = \psi$ und $g = x\psi$ an und erhalten

$$\int \psi^*(t, x) x\psi(t, x) d^d x = \int \tilde{\psi}^*(t, p) (i\hbar\nabla_p) \tilde{\psi}(t, p) d^d p . \quad (5.10)$$

Aufgrund der Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion ist die linke Seite dieser Gleichung gerade der Erwartungswert $\langle x \rangle$ des Ortes. Damit besagt die Gleichung

$$\langle x \rangle = \langle \tilde{\psi} | i\hbar\nabla_p | \tilde{\psi} \rangle . \quad (5.11)$$

Frage

Es ist eine nützliche Übung, die Plancherel'sche Formel ausgehend von der Definition der Fouriertransformation herzuleiten.

Ortsoperator

Sie zeigt damit, dass der *Ortsoperator* in der Ortsdarstellung einfach gleich einem Faktor x ist, während er in Impulsdarstellung durch $i\hbar\nabla_p$ dargestellt wird,

$$\hat{x} = \begin{cases} x & (\text{Ortsdarstellung}) \\ i\hbar\nabla_p & (\text{Impulsdarstellung}) \end{cases} . \quad (5.12)$$

Ebenso gut können wir analog zu (5.8) mit der Fourier-Rücktransformation des Produkts $p\tilde{\psi}(t, p)$ beginnen,

$$\mathcal{F}^{-1}[p\tilde{\psi}(t, p)](t, x) = \int \frac{d^d p}{(2\pi\hbar)^{d/2}} p\tilde{\psi}(t, p) e^{ipx/\hbar} , \quad (5.13)$$

den Faktor p durch $(-i\hbar\nabla_x)$ ersetzen und schreiben

$$\mathcal{F}^{-1}[p\tilde{\psi}(t, p)](t, x) = (-i\hbar\nabla_x) \psi(t, x) . \quad (5.14)$$

Dann verwenden wir die Plancherel'sche Formel rückwärts mit $\tilde{f} = \tilde{\psi}$ und $\tilde{g} = p\tilde{\psi}$ und erhalten

$$\int \tilde{\psi}^*(t, p) p\tilde{\psi}(t, p) d^d p = \int \psi^*(t, x) (-i\hbar\nabla_x) \psi(t, x) d^d x . \quad (5.15)$$

Impulsoperator

Ähnlich wie oben beim Ortsoperator führt uns dieses Ergebnis zu der Schlussfolgerung, dass der *Impulsoperator* in Ortsdarstellung durch $-i\hbar\nabla_x$ und in Impulsdarstellung durch einen einfachen Faktor p dargestellt wird,

$$\hat{p} = \begin{cases} -i\hbar\nabla_x & (\text{Ortsdarstellung}) \\ p & \text{Impulsdarstellung} \end{cases} . \quad (5.16)$$

Der Kommutator zwischen dem Orts- und dem Impulsoperator wird am besten komponentenweise bestimmt. In der Ortsdarstellung ist x_i der Operator für die i -Komponente des Ortsvektors, während $-i\hbar\partial_j$ der Operator für die j -Komponente des Impulses ist. Bei der Berechnung des Kommutators muss berücksichtigt werden, dass der Kommutator selbst wieder ein Operator ist, der auf eine Wellenfunktion wirkt. Deswegen ist nach der Produktregel

$$(\partial_j x_i) \psi(t, x) = \delta_{ij} \psi(t, x) + x_i \partial_j \psi(t, x) = (\delta_{ij} + x_i \partial_j) \psi(t, x) \quad (5.17)$$

oder, in Operatorschreibweise, $\partial_j x_i = \delta_{ij} + x_i \partial_j$.

Kommutator zwischen Ort und Impuls

Der Kommutator zwischen dem Orts- und dem Impulsoperator ist demnach

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = -i\hbar [x_i, \partial_j] = i\hbar \delta_{ij} . \quad (5.18)$$

Aus den Darstellungen (5.12) und (5.16) des Orts- und Impulsoperators folgen nun sofort auch Darstellungen des Hamiltonoperators.

Darstellungen des Hamiltonoperators

Der Hamiltonoperator mit der potentiellen Energie V lautet in Ortsdarstellung

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_x^2 + V(x) \quad (5.19)$$

und entsprechend in Impulsdarstellung

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + V(i\hbar \nabla_p) . \quad (5.20)$$

Es ist nicht immer offensichtlich, was mit Ausdrücken der Form $V(i\hbar \nabla_p)$ gemeint sein soll. In einem konstanten Gravitationsfeld ist z.B. $V(\vec{x}) = mgz$. Hier müssen wir z durch $i\hbar \partial_{p_z}$ ersetzen und $V(i\hbar \nabla_p) = i\hbar mg \partial_{p_z}$ schreiben. Allgemein geht man bei solchen Ausdrücken in der Regel davon aus, dass man die Funktion $V(x)$ in eine Potenzreihe in x entwickeln kann, in der dann Terme der Form x^n durch n -fache Ableitungen $(i\hbar \nabla_p)^n$ nach dem Impuls ersetzt werden.

Frage

Was könnte ein Ausdruck der Form $(\partial_p)^{-1}$ bedeuten, wie er z.B. beim Coulomb-Potential aufträte?

5.1.3 Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

Wenn der Hamiltonoperator $\hat{H}$ nicht von der Zeit abhängt, kann die Schrödingergleichung durch den Produktansatz

$$\psi(t, x) = e^{-iEt/\hbar} \phi(x) \quad (5.21)$$

in eine einfachere Form gebracht werden. Setzen wir den Ansatz (5.21) in die Schrödingergleichung ein, erhalten wir

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi(t, x) = E e^{-iEt/\hbar} \phi(x) = \hat{H} e^{-iEt/\hbar} \phi(x) . \quad (5.22)$$

Nach Multiplikation mit $e^{iEt/\hbar}$ folgt eine rein ortsabhängige Form der Schrödingergleichung:

Zeitunabhängige Schrödingergleichung

Wenn der Hamiltonoperator nicht von der Zeit abhängt, kann die Schrödingergleichung durch den Produktansatz (5.21) in die zeitunabhängige Form

$$\hat{H} \phi(x) = E \phi(x) \quad (5.23)$$

einer Eigenwertgleichung gebracht werden.

In dieser Form werden wir die Schrödingergleichung nun verwenden, um einfache eindimensionale Quantensysteme zu untersuchen.

5.2 Eindimensionale Systeme mit Potentialstufen

5.2.1 Allgemeine Eigenschaften eindimensionaler Wellenfunktionen

In einer Dimension lautet die zeitunabhängige Schrödingergleichung in Ortsdarstellung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + [V(x) - E]\psi(x) = 0. \quad (5.24)$$

Die Hermitezität des Hamiltonoperators stellt an irgendzwei Wellenfunktionen $\phi(x)$ und $\psi(x)$ die Bedingung

$$\langle \hat{H}\phi, \psi \rangle - \langle \phi, \hat{H}\psi \rangle = 0, \quad (5.25)$$

woraus

$$0 = \int_a^b (\phi^{*''}\psi - \phi^*\psi'') dx = (\phi^{*'}\psi - \phi^*\psi') \Big|_a^b \quad (5.26)$$

folgt. Die Schrödingergleichung allein ergibt daher erst mit den Randbedingungen physikalische Lösungen, die aus (5.26) hervorgehen. Mit $\phi = \psi$ kann (5.26) z.B. entweder durch *Dirichlet-Randbedingungen*

$$\psi(a) = 0 = \psi(b) \quad (5.27)$$

oder durch *Neumann-Randbedingungen*

$$\psi'(a) = 0 = \psi'(b) \quad (5.28)$$

erfüllt werden.

Allgemein gilt, dass für ein stetiges Potential $V(x)$ auch die zweite Ableitung von $\psi(x)$ stetig sein muss, d.h. ψ muss dann zweimal stetig differenzierbar sein. Enthält $V(x)$ einen endlichen Sprung an einer Stelle x_0 , muss $\psi'(x)$ an dieser Stelle einen Knick enthalten. Dann ist die Wellenfunktion nur noch einmal stetig differenzierbar.

Seien nun zwei Lösungen ϕ und ψ der Schrödingergleichung gegeben, zu denen die entsprechenden Energie-Eigenwerte E_ϕ und $E_\psi < E_\phi$ gehören. Die Wronski-Determinante dieser beiden Lösungen ist

$$W(\phi, \psi) = \det \begin{pmatrix} \phi & \psi \\ \phi' & \psi' \end{pmatrix} = \phi\psi' - \phi'\psi. \quad (5.29)$$

Ihre Ableitung nach x ergibt mithilfe der Schrödingergleichung (5.24)

$$\frac{d}{dx} W(\phi, \psi) = \phi\psi'' - \phi''\psi = \frac{2m}{\hbar^2} \Delta E \phi\psi \quad (5.30)$$

mit $\Delta E := E_\phi - E_\psi > 0$. Wir integrieren diese Gleichung nun von einer Nullstelle von ψ zur nächsten. Bezeichnen wir diese Nullstellen mit x_0 und x_1 , folgt durch partielle Integration aus (5.30)

$$\phi\psi'|_{x_0}^{x_1} = \frac{2m}{\hbar^2}\Delta E \int_{x_0}^{x_1} \phi\psi dx . \quad (5.31)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit können wir annehmen, dass ψ in $[x_0, x_1]$ positiv ist, denn wenn ψ die Schrödingergleichung löst, dann auch $-\psi$. Dann muss $\psi'(a)$ positiv und $\psi'(b)$ negativ sein. Wenn nun ϕ überall in $[x_0, x_1]$ positiv wäre, wäre die linke Seite von (5.31) negativ, die rechte aber positiv. Wäre ϕ überall in $[x_0, x_1]$ negativ, kehrten sich die Vorzeichen auf beiden Seiten um, aber der Widerspruch bliebe. Die Funktion ϕ muss also zwischen den beiden benachbarten Nullstellen von ψ eine weitere Nullstelle haben.

Ohne Beweis geben wir noch an, dass der Grundzustand in dem Intervall, in dem die Schrödingergleichung gelöst wird, keine Nullstelle haben kann und dass der n -te angeregte Zustand n Knoten bzw. Nullstellen in diesem Intervall haben muss.

5.2.2 Sprungstellen im Potential

Wir werden nun mehrere Beispiele besprechen, in denen eine Potentialstufe auftritt. Deswegen besprechen wir zunächst die allgemeinen Bedingungen an die Wellenfunktion an einer Potentialstufe am Ort $x = y$.

Die eindimensionale Schrödingergleichung mit konstantem Potential V_0 kann in die Form

$$\psi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) \psi(x) = 0 \quad (5.32)$$

gebracht werden. Sie hat die Form einer (räumlichen) harmonischen Oszillatorgleichung mit der Wellenzahl

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0)} , \quad (5.33)$$

deren allgemeine Lösung

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (5.34)$$

mit Konstanten A und B lautet. Für $E > V_0$ ist k aus (5.33) reell und die Lösung (5.34) oszilliert. Für $E < V_0$ wird k imaginär. Wir setzen dann

$$k = i\kappa , \quad \kappa := \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)} \in \mathbb{R} . \quad (5.35)$$

Wie oben besprochen, müssen die Wellenfunktion ψ selbst ebenso wie ihre Ableitung ψ' an einer Sprungstelle des Potentials stetig sein. Wir setzen ψ stückweise aus der Lösung (5.34) an,

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & (x < y) \\ Ce^{ik'x} + De^{-ik'x} & (x > y) \end{cases}, \quad (5.36)$$

wobei die Wellenvektoren k und k' auf den beiden Seiten der Stufe natürlich verschieden sein werden. Die Stetigkeit von ψ und ψ' bei $x = y$ erfordert dann

$$A\alpha + \frac{B}{\alpha} = C\alpha' + \frac{D}{\alpha'} \quad \text{und} \quad \frac{k}{k'} \left(A\alpha - \frac{B}{\alpha} \right) = C\alpha' - \frac{D}{\alpha'}, \quad (5.37)$$

wobei wir die auftretenden Phasenfaktoren durch

$$\alpha := e^{iky}, \quad \alpha' := e^{ik'y} \quad (5.38)$$

abgekürzt haben. Aus Summe und Differenz der beiden Gleichungen (5.37) folgt die Matrixgleichung

$$S_y(k, k') \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \quad (5.39)$$

wobei $S_y(k, k')$ die Matrix

$$S_y(k, k') := \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \frac{\alpha}{\alpha'} \delta_+ & \frac{1}{\alpha\alpha'} \delta_- \\ \alpha\alpha' \delta_+ & \frac{\alpha'}{\alpha} \delta_- \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \delta_{\pm} := 1 \pm \frac{k}{k'} \quad (5.40)$$

bedeutet.

Frage

Leiten Sie die Matrix $S_y(k, k')$ ausgehend von den Stetigkeitsbedingungen an die Wellenfunktion im Detail selbst her.

5.2.3 Reflexion und Transmission an einer Potentialstufe

Setzen wir nun eine einzelne Potentialstufe bei $x = 0$ fest, so dass

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ V_0 > 0 & (x > 0) \end{cases} \quad (5.41)$$

gilt. Dann ist zunächst $\alpha = 1 = \alpha'$ wegen $y = 0$, und die Matrix $S_y(k, k')$ aus (5.40) vereinfacht sich zu

$$S_0(k, k') = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \delta_+ & \delta_- \\ \delta_- & \delta_+ \end{pmatrix}. \quad (5.42)$$

Darüber hinaus nehmen wir an, dass ein Teilchen mit der Energie E von links kommend auf die Potentialstufe trifft. Dieses Teilchen wird möglicherweise an der Potentialstufe reflektiert, sodass links von der Potentialstufe auch die zurücklaufende Welle berücksichtigt werden muss. Rechts der Potentialstufe ziehen wir nur die nach rechts weiterlaufende Welle in Betracht. Insgesamt setzen wir also

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + \mathcal{R}e^{-ikx} & (x < 0) \\ \mathcal{T}e^{ik'x} & (x > 0) \end{cases} \quad (5.43)$$

an, wobei die Wellenzahlen

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E} \quad \text{und} \quad k' = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)} \quad (5.44)$$

betragen. Mit (5.42) und (5.40) folgt mit diesem Ansatz

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \delta_+ & \delta_- \\ \delta_- & \delta_+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \mathcal{R} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{T} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5.45)$$

Die zweite dieser Gleichungen ergibt sofort

$$\mathcal{R} = -\frac{\delta_-}{\delta_+} = \frac{k - k'}{k + k'}, \quad (5.46)$$

und damit folgt aus der ersten der Gleichungen (5.45)

$$\mathcal{T} = \frac{1}{2} \left(\delta_+ - \frac{\delta_-^2}{\delta_+} \right) = \frac{2k}{k + k'}. \quad (5.47)$$

Diese Ergebnisse sind in vieler Hinsicht bemerkenswert. Zum Ersten bedeutet (5.46), dass *Reflexion* an der Potentialstufe auch dann auftritt, wenn $E > V_0$ ist, wenn das einfallende Teilchen also aus rein energetischen Gründen leicht über die Stufe hinwegkäme. Die Aufspaltung der Wellenfunktion bei $x < 0$ in einen ein- und einen auslaufenden Teil durch die Reflexion bedeutet natürlich nicht, dass das *Teilchen* sich aufspalten würde, sondern dass die *Information* über das Teilchen nach dem Auftreffen auf die Potentialstufe eine endliche Möglichkeit enthält, dass das Teilchen an der Potentialstufe umkehrt.

Zum Zweiten bedeutet (5.47), dass das Teilchen auch dann in den Bereich $x > 0$ vordringen kann, wenn $E < V_0$ ist. Wie oben angekündigt, ist dann $k' = i\kappa'$ mit $\kappa' \in \mathbb{R}$, und die *Transmissionswahrscheinlichkeit* beträgt

$$|\mathcal{T}|^2 = \frac{4k^2}{k^2 + \kappa'^2}. \quad (5.48)$$

Weil k' dann rein imaginär wird, klingt die Wellenfunktion in der Potentialstufe aber wie $e^{-\kappa'x}$ exponentiell ab. Wie man leicht nachrechnet, und

wie es sein muss, addieren sich die Reflexions- und die Transmissionswahrscheinlichkeit für beliebige Energien E zu eins,

$$|\mathcal{R}|^2 + \frac{k'}{k} |\mathcal{T}|^2 = 1. \quad (5.49)$$

Zum Dritten ist die Wahrscheinlichkeitsstromdichte aus (1.67) durch

$$j(x) = \frac{\hbar}{m} \begin{cases} k(1 - |\mathcal{R}|^2) & (x < 0) \\ k'|\mathcal{T}|^2 & (x > 0) \end{cases} \quad (5.50)$$

gegeben.

Setzen wir hier die Reflexions- und Transmissionswahrscheinlichkeiten $|\mathcal{R}|^2$ und $|\mathcal{T}|^2$ ein, folgt

$$j(x) = \frac{4\hbar}{m} \frac{k^2 k'}{(k + k')^2} \quad (5.51)$$

unabhängig von x auf beiden Seiten der Stufe. Die Wahrscheinlichkeitsstromdichte ist daher quellenfrei.

Weder die Reflexion des Teilchens bei $E > V_0$ noch die Transmission bei $E < V_0$ treten klassisch auf. Sie sind allein durch die Wellennatur bedingt, die auch materiellen Teilchen in der Quantenmechanik zugewiesen wird.

Betrachten wir den Fall $E < V_0$ noch etwas genauer. Die Reflexionswahrscheinlichkeit (5.46) wird dann

$$|\mathcal{R}|^2 = \left| \frac{k - i\kappa'}{k + i\kappa'} \right|^2 = 1. \quad (5.52)$$

Obwohl das Teilchen eine endliche Transmissionswahrscheinlichkeit hat, wird es also *vollständig* reflektiert. Das bedeutet, dass das Teilchen zwar endlich weit in die Potentialstufe eindringen kann, dann aber vollständig zurückläuft. Das Eindringen verzögert die Reflexion, sodass das Teilchen mit einer endlichen *Phasenverschiebung* wieder aus der Potentialstufe austritt. Diese Phasenverschiebung kann aus dem Real- und dem Imaginärteil von $\mathcal{R}$ bestimmt werden, denn da der Betrag von $\mathcal{R}$ gleich eins ist, können wir direkt

$$\mathcal{R} = e^{-2i\delta} \quad (5.53)$$

ansetzen. Für δ erhalten wir

$$\cos 2\delta = \operatorname{Re} \mathcal{R} = \frac{k^2 - \kappa'^2}{k^2 + \kappa'^2}, \quad \sin 2\delta = -\operatorname{Im} \mathcal{R} = \frac{2k\kappa'}{k^2 + \kappa'^2}, \quad (5.54)$$

woraus folgt

$$\tan \delta = \frac{\sin 2\delta}{1 + \cos 2\delta} = \frac{\kappa'}{k}. \quad (5.55)$$

Frage

Rechnen Sie das Ergebnis (5.50) nach.

Achtung

Beachten Sie, dass die Phasenverschiebung δ von der Energie des einlaufenden Teilchens abhängt.

Links der Potentialstufe hat die Wellenfunktion daher die Form

$$\psi(x) = e^{ikx} + e^{-i(kx+2\delta)} . \quad (5.56)$$

Teilchen an einer Potentialstufe

Ein quantenmechanisches Teilchen, das auf eine Potentialstufe trifft, wird mit endlicher Wahrscheinlichkeit auch dann reflektiert, wenn seine Energie diejenige der Potentialstufe übersteigt, und tritt auch dann endlich weit in die Potentialstufe ein, wenn seine Energie diejenige der Potentialstufe unterschreitet.

5.2.4 Potentialschwelle und Tunneleffekt

Sei nun durch

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ V_0 > 0 & (0 < x < a) \\ 0 & (x > a) \end{cases} \quad (5.57)$$

eine *Potentialschwelle* gegeben. Wir setzen die Wellenfunktion stückweise gemäß

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + \mathcal{R}e^{-ikx} & (x < 0) \\ Ae^{ik'x} + Be^{-ik'x} & (0 < x < a) \\ \mathcal{T}e^{ikx} & (x > a) \end{cases} \quad (5.58)$$

an, lassen also Reflexion in den Bereich vor der Potentialschwelle und Transmission in den Bereich hinter ihr zu. Durch zweifache Anwendung von (5.39) an den beiden Sprungstellen gelangen wir sofort zu

$$S_0(k, k') \begin{pmatrix} 1 \\ \mathcal{R} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}, \quad S_a(k', k) \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{T} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.59)$$

und damit zu der Bestimmungsgleichung

$$\begin{pmatrix} \mathcal{T} \\ 0 \end{pmatrix} = S_a(k', k) S_0(k, k') \begin{pmatrix} 1 \\ \mathcal{R} \end{pmatrix} \quad (5.60)$$

für die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten $\mathcal{R}$ und $\mathcal{T}$. Die Rechnung ist etwas langwierig, führt aber direkt zu dem Ergebnis, dass die Transmissionswahrscheinlichkeit für $E < V_0$ durch

$$|\mathcal{T}|^2 = \left(1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} \sinh^2(\kappa' a) \right)^{-1} \quad (5.61)$$

Frage

Führen Sie die Rechnung durch, die ausgehend von (5.60) zum Ergebnis (5.61) führt.

gegeben ist.

Tunneleffekt

Die endliche Transmissionswahrscheinlichkeit (5.61) quantifiziert den *Tunneleffekt*: Obwohl es klassischen Teilchen nicht möglich wäre, eine Potentialschwelle zu durchlaufen, die höher als ihre Energie ist, können quantenmechanische Teilchen mit endlicher Wahrscheinlichkeit hindurchgelangen.

Der Tunneleffekt ist z.B. für die Energieproduktion in der Sonne entscheidend wichtig.

5.2.5 Potentialtopf

Kehren wir die Potentialschwelle nun zum *Potentialtopf* um,

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x < -a) \\ V_0 < 0 & (-a < x < a) \\ 0 & (x > a) \end{cases}, \quad (5.62)$$

und setzen für die Wellenfunktion

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{-ik'x} & (x < -a) \\ Be^{ikx} + CAe^{-ikx} & (-a < x < a) \\ De^{ik'x} & (x > a) \end{cases} \quad (5.63)$$

an. Wegen der Symmetrie des Potentialtopfs dürfen wir darüber hinaus $A = D$ und $C = \pm B$ annehmen: Das Teilchen mit gleicher Wahrscheinlichkeit den Potentialtopf nach rechts oder links verlassen und im Potentialtopf nach rechts oder links laufen. Zudem können wir $B = 1$ setzen. Dann folgt, wiederum mit (5.39)

$$S_{-a}(k', k) \begin{pmatrix} 0 \\ A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix}, \quad S_a(k, k') \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5.64)$$

Beide Gleichungen müssen dasselbe aussagen, sodass es reicht, eine der beiden zu betrachten. Wir wählen die zweite, aus deren zweiter Komponente wir sofort die Bedingung

$$\delta_+ = \pm \alpha^2 \delta_- \quad (5.65)$$

oder, mit $\alpha = e^{ika}$,

$$1 + \frac{k}{k'} = \pm e^{2ika} \left(1 - \frac{k}{k'} \right) \quad (5.66)$$

erhalten. Sie ist eine implizite Bedingung an die Zustände, die ein Teilchen mit Energie E im Potentialtopf annehmen kann.

Als Beispiel lassen wir den Potentialtopf unendlich tief werden, $V_0 = -\infty$. Dann ist es dem Teilchen nicht mehr möglich, ihn zu verlassen, sodass $k' \rightarrow -i\infty$ geht und $\delta_{\pm} \rightarrow 1$ gehen. Aus (5.65) folgt dann

$$\cos 2ka = \pm 1, \quad \sin 2ka = 0 \quad (5.67)$$

und daraus

$$k = \frac{n\pi}{2a} \quad (n \in \mathbb{N}) . \quad (5.68)$$

Unendlich tiefer Potentialtopf

Ein Teilchen in einem unendlich tiefen Potentialtopf muss eine Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ haben, die halb- oder ganzzahlig in die Breite $L = 2a$ des Potentialtopfs passt,

$$n \frac{\lambda}{2} = L . \quad (5.69)$$

Kapitel 6

Einfache Quantensysteme (II)

6.1 Harmonischer Oszillator

Ein weiteres einfaches, aber dennoch wichtiges quantenmechanisches System ist der *harmonische Oszillator*, mit dem wir nun fortfahren wollen. Sein Hamiltonoperator ist durch ein Potential gekennzeichnet, das quadratisch im Ort ist,

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \hat{x}^2, \quad (6.1)$$

wobei ω die Kreisfrequenz des Oszillators ist.

6.1.1 Auf- und Absteigeoperatoren

Da dieser Hamiltonoperator nicht von der Zeit t abhängt, können wir gleich zur zeitunabhängigen Schrödingergleichung (5.23) übergehen. In einer Dimension lautet sie

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \psi(x) = E \psi(x). \quad (6.2)$$

Hier verwenden wir nun, dass die Größe

$$\ell := \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (6.3)$$

die Dimension einer Länge hat.

Mit dieser Länge skalieren wir den Ort x ebenso wie die Ableitung ∂_x nach dem Ort, indem wir

$$x = \ell u, \quad \partial_x = \ell^{-1} \partial_u \quad (6.4)$$

Frage

Überzeugen Sie sich davon, dass ℓ tatsächlich die Dimension einer Länge hat. Welche physikalische Bedeutung hat ℓ ?

setzen. Mit diesen Ersetzungen wird die Schrödingergleichung (6.2) zu

$$\frac{\hbar\omega}{2} (-\partial_u^2 + u^2) \psi(u) = E\psi(u) . \quad (6.5)$$

Auf- und Absteigeoperatoren

Nun definieren wir einen Operator $\hat{a}$ und seinen adjungierten Operator $\hat{a}^\dagger$ durch

$$\hat{a} := \frac{1}{\sqrt{2}} (u + \partial_u) , \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (u - \partial_u) . \quad (6.6)$$

Der Kommutator zwischen $\hat{a}$ und $\hat{a}^\dagger$ ist

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \frac{1}{2} [(u + \partial_u), (u - \partial_u)] = [\partial_u, u] = 1 , \quad (6.7)$$

wobei im zweiten Schritt die Linearität des Kommutators verwendet wurde. Aus diesen beiden Operatoren bilden wir einen weiteren Operator

$$\hat{N} := \hat{a}^\dagger \hat{a} = \frac{1}{2} (u - \partial_u)(u + \partial_u) = \frac{1}{2} (u^2 - \partial_u^2 - [\partial_u, u]) . \quad (6.8)$$

Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators

Durch Vergleich mit dem Hamiltonoperator aus (6.5) und mithilfe des Kommutators (6.7) folgt sofort

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) . \quad (6.9)$$

6.1.2 Besetzungszahldarstellung

Die Operatoren $\hat{a}$, $\hat{a}^\dagger$ und $\hat{N}$ werden sich gleich als äußerst nützlich erweisen. Zunächst stellen wir fest, dass die Erwartungswerte von $\hat{N}$ positiv-semidefinit sein müssen, denn

$$\langle \psi | \hat{N} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{a}^\dagger \hat{a} | \psi \rangle = \| \hat{a} | \psi \rangle \|^2 \geq 0 . \quad (6.10)$$

In einem hilfreichen Zwischenschritt bestimmen wir die Kommutatoren von $\hat{N}$ mit $\hat{a}$ und $\hat{a}^\dagger$,

$$\begin{aligned} [\hat{N}, \hat{a}] &= \hat{a}^\dagger \hat{a}^2 - \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} = -[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] \hat{a} = -\hat{a} , \\ [\hat{N}, \hat{a}^\dagger] &= \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{a}^2 = \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger . \end{aligned} \quad (6.11)$$

Wir führen nun Eigenzustände $|n\rangle$ des Operators $\hat{N}$ ein und bezeichnen deren Eigenwerte mit n , also $\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$. Mithilfe der Kommutatoren (6.11) können wir nun leicht bestimmen, wie $\hat{N}$ bzw. $\hat{a}$ und $\hat{a}^\dagger$ auf Eigenzustände $|n\rangle$ des Operators $\hat{N}$ wirken,

$$\hat{N} (\hat{a}^\dagger |n\rangle) = ([\hat{N}, \hat{a}^\dagger] + \hat{a}^\dagger \hat{N}) |n\rangle = (n+1) (\hat{a}^\dagger |n\rangle) . \quad (6.12)$$

Frage

Rechnen Sie die Kommutatoren (6.11) selbst nach.

Der Zustand $\hat{a}^\dagger|n\rangle$ ist also ebenso ein Eigenzustand von $\hat{N}$, aber mit dem um eins erhöhten Eigenwert $n + 1$. Ebenso folgt durch die völlig analoge Rechnung

$$\hat{N}(\hat{a}|n\rangle) = ([\hat{N}, \hat{a}] + \hat{a}\hat{N})|n\rangle = (n - 1)(\hat{a}|n\rangle) , \quad (6.13)$$

dass $\hat{a}|n\rangle$ ein Eigenzustand zu $\hat{N}$ mit dem um eins verringerten Eigenwert $n - 1$ ist.

Ausgehend von einem Eigenzustand $|n\rangle$ von $\hat{N}$ wird jede Anwendung von $\hat{a}$ den Eigenwert um eins verringern. Da die Eigenwerte von $\hat{N}$ aber nicht negativ werden dürfen, ist Null der kleinste Eigenwert von $\hat{N}$, der erreicht werden kann. Wir nennen den Eigenzustand mit diesem Eigenwert den *Grundzustand* $|0\rangle$. Davon ausgehend, können wir durch fortgesetzte Anwendung von $\hat{a}^\dagger$ Zustände mit jeweils um eins erhöhten Eigenwerten erreichen. Die Eigenwerte von $\hat{N}$ sind daher alle Zahlen $n \in \mathbb{N}_0$. Entsprechend ihrer Bedeutung wird der Operator $\hat{a}^\dagger$ als *Aufsteigeoperator*, der Operator $\hat{a}$ als *Absteigeoperator* bezeichnet. Mit $\hat{a}^\dagger$ kann man vom Grundzustand $|0\rangle$ ausgehend in alle angeregten Zustände des harmonischen Oszillators aufsteigen und mit $\hat{a}$ wieder zum Grundzustand hin absteigen. Der Operator $\hat{N}$ gibt an, welcher angeregte Zustand besetzt ist und heißt *Besetzungszahloperator*. Durch die Eigenzustände des Besetzungszahloperators gelangt man zur *Besetzungszahldarstellung* der Zustände des harmonischen Oszillators.

Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators

Diese Überlegung liefert uns auch gleich die Eigenwerte

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (6.14)$$

des Hamiltonoperators für den harmonischen Oszillator.

Interessanterweise hat der Grundzustand einen von Null verschiedenen Eigenwert

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} , \quad (6.15)$$

die *Grundzustandsenergie*, die natürlich klassisch nicht auftritt.

6.1.3 Eigenfunktionen

Nehmen wir an, der Eigenzustand $|n\rangle$ sei normiert, dann haben die Zustände $\hat{a}|n\rangle$ und $\hat{a}^\dagger|n\rangle$ die Betragsquadrate

$$\begin{aligned} \langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a} | n \rangle &= \langle n | \hat{N} | n \rangle = n \langle n | n \rangle = n \\ \langle n | \hat{a} \hat{a}^\dagger | n \rangle &= \langle n | \hat{I} + \hat{N} | n \rangle = (n + 1) \langle n | n \rangle = n + 1 . \end{aligned} \quad (6.16)$$

Wenn $|n\rangle$ normiert ist, sind daher auch die Zustände

$$\begin{aligned} |n-1\rangle &:= \frac{1}{\sqrt{n-1}} \hat{a}|n\rangle, \\ |n+1\rangle &:= \frac{1}{\sqrt{n+1}} \hat{a}^\dagger |n\rangle \end{aligned} \quad (6.17)$$

normiert.

Energieeigenzustände des harmonischen Oszillators

Wenn wir mit einem normierten Grundzustand $|0\rangle$ beginnen, können wir uns einen n -fach angeregten, normierten Zustand durch wiederholte Anwendung von $\hat{a}^\dagger$ und durch Normierung gemäß (6.17) besorgen,

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle. \quad (6.18)$$

Nun fehlt uns zum vollendeten Glück nur noch der Grundzustand selbst. Sei $\psi_0(u)$ die Wellenfunktion dieses Grundzustands, dann wissen wir, dass der Absteigeoperator, darauf angewandt, Null ergeben muss. Also muss $\psi_0(u)$ die Differentialgleichung

$$\hat{a}\psi_0(u) = \frac{1}{\sqrt{2}} (u + \partial_u) \psi_0(u) = 0 \quad (6.19)$$

bzw.

$$\psi'_0(u) + u\psi_0(u) = 0 \quad (6.20)$$

erfüllen. Trennung der Variablen führt sofort zu der Lösung

$$\psi_0(u) = Ae^{-u^2/2}, \quad (6.21)$$

deren konstante Amplitude durch Normierung festgelegt werden muss.

Ortsdarstellung der Energieeigenzustände

Dies ergibt die Ortsdarstellung des Grundzustands,

$$\psi_0(u) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-u^2/2}. \quad (6.22)$$

Die angeregten Zustände erhalten wir schließlich durch Anwendung von (6.18) auf die Funktion $\psi_0(u)$ aus (6.22). Dies ergibt

$$\psi_n(u) = \frac{1}{\pi^{1/4} \sqrt{2^n n!}} H_n(u) e^{-u^2/2}, \quad (6.23)$$

wobei es sich bei den Funktionen $H_n(u)$ um die *Hermite-Polynome* handelt.

6.1.4 Unschärfe und Nullpunktsenergie

Kommen wir noch einmal auf die endliche Nullpunktsenergie des quantenmechanischen harmonischen Oszillators zurück. Ein klassischer har-

monischer Oszillator kann natürlich die Energie null erreichen, wenn sowohl seine kinetische als auch seine potentielle Energie gleichzeitig verschwinden. Dafür müssen aber der Ort und der Impuls zugleich den Wert null annehmen und damit exakt bekannt sein. Das ist in der Quantenmechanik nicht möglich: Wegen der Heisenberg'schen Unbestimmtheitsrelation (3.11) können die Unschärfen des Ortes und des Impulses nicht verschwinden, sondern müssen die Ungleichung (3.11) mit dem Kommutator (5.18) erfüllen,

$$\langle \hat{x}^2 \rangle \langle \hat{p}^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} . \quad (6.24)$$

Der Erwartungswert des Hamiltonoperators ist

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \hat{p}^2 \rangle}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \langle \hat{x}^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{8m} \frac{1}{\langle \hat{x}^2 \rangle} + \frac{m\omega^2}{2} \langle \hat{x}^2 \rangle . \quad (6.25)$$

Die rechte Seite durchläuft ihr Minimum bei $\langle \hat{x}^2 \rangle = \hbar/(2m\omega)$, und dort nimmt der Hamiltonoperator den Erwartungswert

$$\langle \hat{H} \rangle = 2 \frac{\hbar\omega}{4} = \frac{\hbar\omega}{2} = E_0 \quad (6.26)$$

an. Die Nullpunktsenergie des harmonischen Oszillators folgt also direkt aus der Heisenberg'schen Unbestimmtheitsrelation.

6.2 Pfadintegral

6.2.1 Propagation und Zeitentwicklungsoperator

Wir betrachten nun die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, dass ein Teilchen zur Zeit $t > 0$ am Ort x ankommt, das sich zur Zeit $t_0 = 0$ am Ort y befand. Mit dem Zeitentwicklungsoperator (4.15), $\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, 0) =: \hat{U}(t)$ beträgt sie

$$\langle x | \hat{U}(t) | y \rangle . \quad (6.27)$$

Wir spalten den Hamiltonoperator in einen freien, kinetischen Anteil und den Operator der potentiellen Energie auf,

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) , \quad (6.28)$$

und betrachten den Zeitentwicklungsoperator für kleine Zeitintervalle δt ,

$$\hat{U}(\delta t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \delta t\right) \approx \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{\hat{p}^2}{2m} \delta t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} V(\hat{x}) \delta t\right) . \quad (6.29)$$

Beachten Sie, dass im Allgemeinen *nicht*

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} \quad (6.30)$$

Frage

Schlagen Sie die Baker-Campbell-Hausdorff-Formel nach.

gilt, wenn die Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$ nicht vertauschen, $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$. Da jedoch der Beitrag des Kommutators in (6.29) für kleine Zeitintervalle δt von der Ordnung δt^2 ist, kann er vernachlässigt werden.

Durch eine beliebig häufige Anwendung des Zeitentwicklungsoperators für beliebig kleine Zeiten δt können wir die Übergangswahrscheinlichkeit (6.27) in die Form

$$\langle x | \hat{U}(t) | y \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \langle x | \hat{U}^N(\delta t) | y \rangle \quad \text{mit} \quad \delta t = \frac{t}{N} \quad (6.31)$$

bringen. Nun schieben wir den Einsoperator zu einer beliebigen räumlichen Position x_1 ein und erhalten

$$\langle x | \hat{U}(t) | y \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \int dx_1 \langle x | \hat{U}^{N-1}(\delta t) | x_1 \rangle \langle x_1 | \hat{U}(\delta t) | y \rangle. \quad (6.32)$$

Diese Gleichung besagt, dass das Teilchen zunächst innerhalb des Zeitintervalls δt von y nach x_1 gelangt, dann in der verbleibenden Zeit von x_1 nach x , wobei über alle Orte x_1 integriert wird, die das Teilchen ausgehend von y in der Zeit δt erreichen kann.

Wiederholen wir diesen Schritt noch $N - 2$ mal, erhalten wir

$$\begin{aligned} \langle x | \hat{U}(t) | y \rangle &= \lim_{N \rightarrow \infty} \int dx_1 \cdots dx_{N-1} \langle x | \hat{U}(\delta t) | x_{N-1} \rangle \cdots \langle x_1 | \hat{U}(\delta t) | y \rangle \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \int dx_1 \cdots dx_{N-1} \prod_{k=0}^N \langle x_{k+1} | \hat{U}(\delta t) | x_k \rangle, \end{aligned} \quad (6.33)$$

wobei $x_0 = y$ und $x_N = x$ gesetzt wurde. Wieder hat diese Gleichung eine anschauliche Bedeutung: Der Weg des Teilchens von y nach x wird in N kleine Abschnitte $[x_k, x_{k+1}]$ unterteilt, die jeweils so gewählt sind, dass das Teilchen sie in der Zeit δt zurücklegen kann.

6.2.2 Pfadintegral in diskreter Form

Dies ist bereits die Idee des *Pfadintegrals*, das durch R. P. Feynman in die Physik eingeführt wurde: In der klassischen Physik führt *genau eine* Bahn von einem Anfangs- und einem Endpunkt. Diese Bahn ist durch das Hamilton'sche Prinzip der extremalen Wirkung gegeben. In der Quantenmechanik kann ein Teilchen auf *beliebigen* Wegen vom Anfangs- zum Endpunkt gelangen. Diese beliebigen Wege werden in beliebig viele, beliebig kleine Abschnitte unterteilt, wobei die Stützstellen x_k beliebig variieren können. Der infinitesimale Zeitentwicklungsoperator gibt für jeden der Abschnitte $[x_k, x_{k+1}]$ die Wahrscheinlichkeit an, mit der das Teilchen ihn durchlaufen kann.

Der Ausdruck (6.33) gibt an, wie ein derartiges Integral über alle möglichen Pfade, *Pfadintegral* genannt, ausgeführt werden kann: Der Anfangs-

und der Endpunkt der Teilchenbahn liegen fest, aber dazwischen können alle möglichen Wege durchlaufen werden. Sie werden dafür in kleine Abschnitte zerlegt, deren Stützstellen beliebige Werte durchlaufen können.

Um den Ausdruck (6.33) auszuwerten, benötigen wir zunächst die Übergangswahrscheinlichkeit

$$\langle x_{k+1} | \hat{U}(\delta t) | x_k \rangle \quad (6.34)$$

zwischen zwei eng benachbarten Punkten. Wir setzen den Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(\delta t)$ für kleine Zeitintervalle δt aus (6.29) ein und bekommen

$$\langle x_{k+1} | \hat{U}(\delta t) | x_k \rangle = \langle x_{k+1} | e^{-ip^2\delta t/(2m\hbar)} | x_k \rangle e^{-iV(x_k)\delta t/\hbar}, \quad (6.35)$$

da der Zustand $|x_k\rangle$ ein Eigenzustand des Ortsoperators ist, der im Operator der potentiellen Energie auftritt. Für den verbleibenden Ausdruck stellen wir den Eigenzustand $|x_k\rangle$ für ein Teilchen am Ort x_k im Impulsraum dar,

$$\langle p | x_k \rangle = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \delta(x - x_k) e^{-ixp/\hbar} = \frac{e^{-ix_k p/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}, \quad (6.36)$$

und werten das verbliebene Skalarprodukt aus (6.35) im Impulsraum aus,

$$\langle x_{k+1} | e^{-ip^2\delta t/(2m\hbar)} | x_k \rangle = \int d^3 p e^{-ip^2\delta t/(2m\hbar) + i(x_{k+1} - x_k)p/\hbar}. \quad (6.37)$$

Dieses Integral ist ein Gauß-Integral, das leicht ausgeführt werden kann.

Es ergibt

$$\langle x_{k+1} | e^{-ip^2\delta t/(2m\hbar)} | x_k \rangle = C_{\delta t}^3 e^{im(x_{k+1} - x_k)^2/(2\hbar\delta t)} \quad (6.38)$$

mit der Konstanten

$$C_{\delta t} := \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \delta t} \right)^{1/2}. \quad (6.39)$$

Setzen wir dieses Ergebnis in (6.35) ein, folgt

$$\langle x_{k+1} | \hat{U}(\delta t) | x_k \rangle = C_{\delta t}^3 e^{i\delta S_k/\hbar} \quad (6.40)$$

mit

$$\delta S_k = \left[\frac{m}{2} \frac{(x_{k+1} - x_k)^2}{\delta t^2} - V(x_k) \right] \delta t. \quad (6.41)$$

Die Größe in eckigen Klammern ist eine alte Bekannte: Für beliebig kleine Zeiten δt liegt x_{k+1} beliebig dicht neben x_k , und daher gilt

$$\frac{x_{k+1} - x_k}{\delta t} \rightarrow \dot{x}_k. \quad (6.42)$$

Frage

Rechnen Sie selbst die nützliche Formel

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-p^2 x^2 \pm qx} dx = e^{q^2/(4p^2)} \frac{\sqrt{\pi}}{p}$$

nach.

Frage

Was könnte $\sqrt{i}$ sein?

Dann geht der Klammerausdruck in die *Lagrangefunktion* $L(t, x, \dot{x})$ über,

$$\left[\frac{m}{2} \frac{(x_{k+1} - x_k)^2}{\delta t^2} - V(x_k) \right] \rightarrow \frac{m}{2} \dot{x}^2 - V(x) = L(t, x, \dot{x}) , \quad (6.43)$$

und die Größe δS_k aus (6.41) erweist sich als der Beitrag zur *Wirkung* längs des Wegabschnitts $[x_k, x_{k+1}]$.

Übergangswahrscheinlichkeit und Wirkung

Damit wird die Übergangswahrscheinlichkeit (6.33) zu

$$\langle x | \hat{U}(t) | y \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} C_{\delta t}^{3N} \int dx_1 \cdots dx_{N-1} e^{iS/\hbar} \quad (6.44)$$

Darin ist

$$S := \sum_{k=0}^{N-1} \delta S_k = \sum_{k=0}^{N-1} \left[\frac{m}{2} \frac{(x_{k+1} - x_k)^2}{\delta t^2} - V(x_k) \right] \delta t \quad (6.45)$$

die diskretisierte Wirkung längs der Bahn von $y = x_0$ nach $x_N = x$, die durch die Stützstellen x_k angenähert wird.

Im Hinblick auf spätere Anwendungen der diskretisierten Wirkung (6.45) ist es zweckmäßig, den Ausdruck für die potentielle Energie in (6.45) symmetrisch in den beiden Stützstellen x_k und x_{k+1} auszudrücken,

$$V(x_k) \rightarrow \frac{1}{2} (V(x_{k+1}) + V(x_k)) , \quad (6.46)$$

und dementsprechend zu schreiben

$$S = \sum_{k=0}^{N-1} \left[\frac{m}{2} \frac{(x_{k+1} - x_k)^2}{\delta t^2} - \frac{V(x_{k+1}) + V(x_k)}{2} \right] \delta t \quad (6.47)$$

6.2.3 Pfadintegral in kontinuierlicher Form

Im kontinuierlichen Grenzfall geht die diskretisierte Wirkung in das *Wirkungsfunktional*

$$S[x] = \int_0^t dt' L[x(t')] \quad (6.48)$$

über, das der Bahn $x(t)$ zwischen den festen Punkten y und x eine reelle Zahl zuordnet. Im Grenzfall beliebig vieler Stützstellen wird die Integration über alle möglichen Bahnen zwischen dem Anfangs- und dem Endpunkt durch die kontinuierliche Form des Pfadintegrals

$$\lim_{N \rightarrow \infty} C_{\delta t}^{3N} \int dx_1 \cdots dx_{N-1} e^{iS[x]/\hbar} =: \int \mathcal{D}x e^{iS[x]/\hbar} \quad (6.49)$$

ausgedrückt. Da hier über einen Funktionenraum integriert wird, heißen solche Integrale auch *Funktionalintegrale*.

Kontinuierliche Form des Pfadintegrals

Damit nimmt die Übergangswahrscheinlichkeit (6.44) die kompakte Form

$$\langle x | \hat{U}(t) | y \rangle = \int_{x(0)=y}^{x(t)=x} \mathcal{D}x e^{iS[x]/\hbar} \quad (6.50)$$

an.

Diese Pfadintegraldarstellung hat eine höchst anschauliche Bedeutung. Integriert wird über alle möglichen Wege vom Anfangs- zum Endpunkt. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang längs eines Weges wird durch einen Phasenfaktor angegeben, der durch die Wirkung längs des Weges gegeben ist, wobei die Wirkung auf das Planck'sche Wirkungsquantum bezogen wird. Je größer die Wirkung ist, umso schneller oszilliert der Phasenfaktor, und umso stärker kann die Übergangswahrscheinlichkeit unterdrückt werden.

Das Prinzip der kleinsten Wirkung erfährt damit eine tiefere Begründung: Wie (6.50) zeigt, oszilliert der Phasenfaktor längs des Weges mit der kleinsten Wirkung am wenigsten und trägt deswegen am meisten zur Übergangswahrscheinlichkeit bei. Abweichungen von den klassisch möglichen Pfaden sind möglich. Das Wirkungsquantum erweitert die klassisch mögliche Bahn zu einem Schlauch auf, über den hinweg die Wirkung um das Planck'sche Wirkungsquantum variiert.

6.2.4 Pfadintegral für den harmonischen Oszillator

Für den harmonischen Oszillator kann das Pfadintegral direkt berechnet werden. Dazu kehren wir zu der diskreten Form der Wirkung (6.47) zurück und betrachten daraus einen Summanden, also einen Beitrag zwischen den Stützstellen x_k und x_{k+1} . Mit der potentiellen Energie $V(x) = m\omega^2 x^2/2$ lautet er

$$\begin{aligned} \delta S_k &= \frac{m}{2\delta t} \left[(x_{k+1} - x_k)^2 - \frac{\delta t^2 \omega^2}{2} (x_{k+1}^2 + x_k^2) \right] \\ &= \frac{m}{2\delta t} \begin{pmatrix} x_k \\ x_{k+1} \end{pmatrix}^\top \begin{pmatrix} 1 - \delta t^2 \omega^2/2 & -1 \\ -1 & 1 - \delta t^2 \omega^2/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_k \\ x_{k+1} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (6.51)$$

In der Summe über alle Beiträge δS_k zur Wirkung tritt jede Stützstelle x_k zweimal auf, abgesehen von den beiden Randwerten x_0^2 und x_N^2 . Die gesamte diskretisierte Wirkung kann deswegen in die Matrixform

$$S = \frac{m}{2\delta t} \left[\xi^\top A \xi - 2\eta \cdot \xi + \frac{\mu}{2} \eta \cdot \eta \right] \quad (6.52)$$

gebracht werden, worin die beiden $N - 1$ -dimensionalen Vektoren

$$\xi := \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{N-2} \\ x_{N-1} \end{pmatrix}, \quad \eta := \begin{pmatrix} x_0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ x_N \end{pmatrix} \quad (6.53)$$

und die Matrix

$$A := \begin{pmatrix} \mu & -1 & 0 & \cdots & 0 \\ -1 & \mu & -1 & \cdots & 0 \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ & & & \mu & -1 \\ 0 & & \cdots & -1 & \mu \end{pmatrix} \quad (6.54)$$

auftreten, in der die Abkürzung

$$\mu = 2 - \delta t^2 \omega^2 \quad (6.55)$$

bedeutet. Mit der weiteren Definition $\alpha := m/(i\hbar\delta t)$ geht das Pfadintegral in den Ausdruck

$$\langle x | \hat{U}(t) | y \rangle = C_{\delta t}^{3N} e^{-\alpha\mu\eta\cdot\eta/4} \int d^{N-1}\xi e^{-\alpha\xi^\top A\xi/2 + \alpha\xi\cdot\eta} \quad (6.56)$$

über. Das verbliebene $N - 1$ -dimensionale Gauß-Integral lässt sich erstaunlich einfach lösen. Es ergibt

$$\langle x | \hat{U}(t) | y \rangle = \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar \delta t \det A}} e^{\alpha\eta^\top A^{-1}\eta/2 - \alpha\mu\eta\cdot\eta/4}, \quad (6.57)$$

worin nun die inverse Matrix A^{-1} und die Determinante $\det A$ zu berechnen bleiben. Das Ergebnis dieser ebenfalls verblüffend einfachen Berechnung ist

$$\langle x | \hat{U}(t) | y \rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi i \hbar \sin \omega t}} e^{iS_\omega/\hbar} \quad (6.58)$$

mit

$$S_\omega := \frac{m\omega}{2} \left((x^2 + y^2) \cot \omega t - \frac{xy}{\sin \omega t} \right). \quad (6.59)$$

Kapitel 7

Symmetrie (I)

7.1 Kontinuierliche Symmetrien und Lie-Gruppen

7.1.1 Gruppen

Gruppen sind uns bereits kurz im Abschnitt 2.1 begegnet, als wir Vektorräume eingeführt haben. Von den Gruppen soll hier ausführlicher die Rede sein, weil sie für die moderne Physik außerordentlich wichtig geworden sind und weil sie für die Diskussion von Symmetrien unerlässlich sind. Die Gruppentheorie stellt die mathematischen Hilfsmittel zur Verfügung, mit denen Symmetrien untersucht werden können. Ein physikalisches System heißt *symmetrisch* bezüglich einer Transformation, wenn es sich durch die Anwendung der Transformation nicht ändert. Ein Beispiel dafür ist die Bewegung eines Massenpunkts im kugelsymmetrischen Potential, deren Beschreibung unabhängig von beliebigen Koordinatendrehungen um den Ursprung ist.

Wie wir bereits anhand der Noether-Theoreme in der klassischen Mechanik gesehen haben, kommt Symmetrien deswegen so große Bedeutung zu, weil sie Invarianzen und damit Erhaltungsgrößen nach sich ziehen. So führt die genannte Drehsymmetrie zur Erhaltung des Drehimpulses. Eine räumliche Translationssymmetrie, d.h. die Unveränderlichkeit eines physikalischen Systems unter räumlichen Verschiebungen, führt dagegen zur Erhaltung der Impulskomponente in Richtung der Translation.

Seit der Entdeckung dieses Zusammenhangs zwischen räumlichen und zeitlichen Transformationen und Erhaltungssätzen in der klassischen Mechanik haben sich Symmetriebetrachtungen für die theoretische Physik als fundamental erwiesen. Weitere Beispiele dafür sind die Eichsymmetrie der Elektrodynamik, die Isospin-Symmetrie der Nukleonen oder die lokalen Eichsymmetrien von Quantenfeldtheorien.

Fassen wir zunächst noch einmal die Gruppenaxiome zusammen.

Gruppen

Eine Gruppe G ist eine Menge mathematischer Objekte, zwischen denen eine Verknüpfung $\circ : G \times G \rightarrow G$ definiert ist, die folgende Eigenschaften hat:

- Die Verknüpfung ist *assoziativ*, d.h. für irgend drei Elemente a , b und c aus G gilt

$$a \circ (b \circ c) = (a \circ b) \circ c. \quad (7.1)$$

- Es existiert ein *neutrales Element* oder *Einselement* e so, dass für alle $g \in G$

$$e \circ g = g \circ e = g \quad (7.2)$$

gilt.

- Zu jedem $g \in G$ gibt es ein *inverses Element* g^{-1} so, dass

$$g^{-1} \circ g = g \circ g^{-1} = e \quad (7.3)$$

gilt.

- Zusätzlich heißt die Gruppe *kommutativ* oder *abelsch*, wenn für alle a, b aus G

$$a \circ b = b \circ a \quad (7.4)$$

gilt. Diese letzte Bedingung ist für eine Gruppe nicht notwendig.

Man unterscheidet *kontinuierliche* und *diskrete* Gruppen. Diskrete Gruppen bestehen aus einer endlichen Anzahl von Elementen, während die Elemente kontinuierlicher Gruppen von einem oder mehreren Parametern abhängen, die sich kontinuierlich ändern können. Ein Beispiel für eine diskrete Gruppe ist die Gruppe der Spiegelungen an den Koordinatenachsen, während die Drehungen im zweidimensionalen Raum eine kontinuierliche Gruppe sind, die von einem kontinuierlichen Parameter, dem Drehwinkel, abhängen.

Die Gruppe der Drehungen im N -dimensionalen Raum kann durch orthogonale $N \times N$ -Matrizen dargestellt werden. Sie wird als $O(N)$ bezeichnet. Haben diese Matrizen zusätzlich die Eigenschaft, dass ihre Determinante gleich $+1$ ist, stellen sie die spezielle orthogonale Gruppe in N Dimensionen dar, genannt $SO(N)$. Die in Abschnitt 2.2 eingeführten unitären Operatoren können insofern als Verallgemeinerung orthogonaler Transformationen aufgefasst werden, als sie das Skalarprodukt auf dem Hilbertraum invariant lassen. Die Gruppe der unitären Transformationen im N -dimensionalen Raum bilden die Gruppe $U(N)$ oder, wenn ihre Determinante gleich $+1$ ist, die Gruppe $SU(N)$ der speziellen unitären Transformationen.

Frage

Überlegen Sie sich selbst Beispiele für kontinuierliche bzw. diskrete Gruppen.

Zwischen Gruppen können Beziehungen bestehen, wie wir später an verschiedenen Beispielen sehen werden. Das bedeutet, dass Elemente aus einer Gruppe G_1 denen einer anderen Gruppe G_2 zugeordnet werden können,

$$f : G_1 \rightarrow G_2, \quad g \mapsto f(g). \quad (7.5)$$

Wenn dabei die Verknüpfung erhalten bleibt, d.h. wenn

$$f(g_1 \circ g_2) = f(g_1) \circ f(g_2) \quad (7.6)$$

gilt, wird die Beziehung *Homomorphismus* genannt; wenn sie eins-zu-eins ist, heißt sie *Isomorphismus*.

7.1.2 Darstellungen

Man sollte streng unterscheiden zwischen einer Gruppe und ihrer *Darstellung*, wie sie z.B. anhand der Drehungen offensichtlich wird. Zum Beispiel existieren Drehungen in zwei Dimensionen, d.h. Elemente der orthogonalen Gruppe $O(2)$, vor jeder konkreten Darstellung. Nach der Einführung eines Koordinatensystems können sie durch orthogonale 2×2 -Matrizen dargestellt werden.

Allgemein ist die Darstellung einer Gruppe G ein Homomorphismus in die Gruppe der Automorphismen einer Struktur V , wobei ein Automorphismus eine bijektive Abbildung einer Struktur auf sich selbst ist. Eine *lineare* Darstellung bildet eine Gruppe G in die Gruppe der Automorphismen eines Vektorraums V . Ist K der Körper, über dem ein N -dimensionaler Vektorraum V errichtet wurde, wird die Gruppe der Automorphismen von V als *allgemeine lineare Gruppe* in N Dimensionen $GL(N, K)$ bezeichnet. Sobald V mit einer Basis versehen wurde, entsprechen die Gruppenelemente von $GL(N, K)$ den $N \times N$ -Matrizen mit Koeffizienten aus K .

Darstellung einer Gruppe

Wenn wir hier von einer Darstellung einer Gruppe G sprechen, ist daher immer ein Homomorphismus

$$D : G \rightarrow GL(N, K), \quad g \mapsto D(g) \quad (7.7)$$

gemeint, wobei K in der Regel entweder $\mathbb{R}$ oder $\mathbb{C}$ ist.

Eine lineare Darstellung D einer Gruppe G durch Matrizen $M \in D(G) \subseteq GL(N)$ erlaubt es, die Gruppenoperationen durch die Multiplikation von Matrizen mit Vektoren $v \in V$ zu beschreiben, $v \rightarrow v' = Mv$. Eine Darstellung heißt *irreduzibel*, wenn ein *beliebiges* $v \in V$ durch Anwendung *aller* $M \in D(G)$ in *alle* $w \in V$ überführt werden kann. Anderenfalls heißt sie *reduzibel*. Dann ist eine Aufspaltung des Vektorraums V in Untervektorräume möglich, deren Elemente durch Anwendung beliebiger $M \in GL(N)$ erreichbar sind oder nicht.

Die spezielle unitäre Gruppe in zwei Dimensionen $SU(2)$ kann durch die Gruppe der unitären 2×2 -Matrizen U mit $\det U = 1$ dargestellt werden. Wegen der Bedingung

$$U^\dagger = U^{-1} \quad (7.8)$$

für unitäre Matrizen bestehen zwischen den Elementen von U die fünf Beziehungen

$$u_{22} = u_{11}^*, \quad u_{21} = -u_{12}^*, \quad |\det U| = 1. \quad (7.9)$$

Von den ursprünglich acht reellen Zahlen (je vier Real- und Imaginärteile), die die Elemente von U festlegen, sind also nur drei unabhängig.

Jede Matrix $U \in SU(2)$ kann durch Linearkombination der zweidimensionalen Einheitsmatrix I_2 und der drei Pauli-Matrizen

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (7.10)$$

dargestellt werden, die bereits in (3.12) zur Beschreibung des Spins eingeführt wurden.

7.1.3 Lie-Gruppen und Generatoren

Lie-Gruppen

Eine sehr wichtige Klasse kontinuierlicher Gruppen sind die *Lie-Gruppen*, bei denen die Parameter von Produktgruppen analytische Funktionen der Parameter der Faktoren sind. Analytisch heißen Funktionen, die lokal durch eine konvergente Potenzreihe darstellbar sind. Sie sind insbesondere beliebig oft differenzierbar.

Seien also zwei Elemente $g_1(\phi_1)$ und $g_2(\phi_2)$ einer Lie-Gruppe G gegeben, dann ist die Produktgruppe $g_1(\phi_1) \circ g_2(\phi_2) = g(\phi)$ nach Voraussetzung wieder eine Gruppe aus G , und ihr Parameter ϕ ist eine analytische Funktion von ϕ_1 und ϕ_2 . Für uns ist hier entscheidend, dass die Gruppenelemente unter dieser Voraussetzung nach ihren Parametern differenziert werden können.

Dadurch wird es möglich, Gruppenelemente zu betrachten, die infinitesimal benachbart sind,

$$g(\phi + d\phi) = g(\phi) + \frac{dg}{d\phi} d\phi. \quad (7.11)$$

Insbesondere kann man Gruppenelemente einführen, die sich vom Einselement nur infinitesimal unterscheiden, und damit das Konzept der *Generatoren* oder *Erzeugenden* entwickeln.

Als Beispiel sehen wir uns die Gruppe $SO(2)$ an, die durch reelle, orthogonale 2×2 -Matrizen

$$R = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \quad (7.12)$$

dargestellt werden kann, die von einem einzigen Parameter φ abhängen. Mithilfe der Pauli-Matrix σ_2 kann R in die Form

$$R = I_2 \cos \varphi + i\sigma_2 \sin \varphi = e^{i\sigma_2 \varphi} \quad (7.13)$$

gebracht werden. Um das zu sehen, benutzen wir zunächst, dass $\sigma_2^2 = I_2$ ist, wie sich durch Einsetzen unmittelbar zeigen lässt. Also gilt

$$\begin{aligned} e^{i\sigma_2 \varphi} &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(i\varphi)^{2j} \sigma_2^{2j}}{(2j)!} + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(i\varphi)^{2k+1} \sigma_2^{2k+1}}{(2k+1)!} \\ &= I_2 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(i\varphi)^{2j}}{(2j)!} + \sigma_2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(i\varphi)^{2k+1}}{(2k+1)!} \\ &= I_2 \cos \varphi + i\sigma_2 \sin \varphi, \end{aligned} \quad (7.14)$$

wobei die bereits aus (4.28) bekannten Reihendarstellungen des Cosinus und des Sinus verwendet wurden.

Das Produkt zweier Matrizen $R(\varphi_1)$ und $R(\varphi_2)$ aus $SO(2)$ lässt sich dann einfach als

$$R(\varphi_1)R(\varphi_2) = e^{i\sigma_2(\varphi_1+\varphi_2)} =: R(\varphi) \quad (7.15)$$

schreiben, so dass $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$ eine denkbar schlichte analytische Funktion der Parameter φ_1 und φ_2 ist.

Diese Überlegung legt es nahe, allgemein nach einer exponentiellen Darstellung

$$R = e^{i\varepsilon S} \quad (7.16)$$

der Elemente $R \in G$ zu suchen, so dass R für $\varepsilon \rightarrow 0$ in das Einselement übergeht. Für kleine ε ist dann $R = 1 + i\varepsilon S$, d.h. S stellt eine *infinitesimale* Transformation dar. Sie heißt *Generator* oder *Erzeugende* der Gruppe.

Zu jedem kontinuierlichen Gruppenparameter gehört offenbar ein Generator. Die Generatoren bilden selbst wieder einen linearen Vektorraum, durch den die Gruppe dargestellt werden kann, weil jede Linearkombination der Generatoren zu einer entsprechenden Multiplikation der Gruppenelemente gehört,

$$S = \lambda_i S_i \quad \Rightarrow \quad R = e^{i\varepsilon \lambda_i S_i} = \prod_i R(\varepsilon_i) \quad (7.17)$$

mit $\varepsilon_i := \varepsilon \lambda_i$.

Wir untersuchen nun zwei beliebige infinitesimale Transformationen R_1 und R_2 aus G , die jeweils bis zur zweiten Ordnung durch ihre Generatoren dargestellt seien, und ihre Inversen R_1^{-1} und R_2^{-1} . Für beide gilt

$$\begin{aligned} R_j &= I + i\varepsilon_j S_j - \frac{\varepsilon_j^2}{2} S_j^2 + \dots, \\ R_j^{-1} &= I - i\varepsilon_j S_j - \frac{\varepsilon_j^2}{2} S_j^2 + \dots, \end{aligned} \quad (7.18)$$

denn $R_j^{-1} = e^{-i\varepsilon_j S_j}$. In dem Produkt aus vier Faktoren

$$\begin{aligned} R_1^{-1} R_2^{-1} R_1 R_2 &= I + \varepsilon_1 \varepsilon_2 (S_2 S_1 - S_1 S_2) + \dots \\ &= I + \varepsilon_1 \varepsilon_2 [S_2, S_1] + \dots \end{aligned} \quad (7.19)$$

fallen alle Terme heraus, die linear in den $\varepsilon_{1,2}$ sind oder die Form $\varepsilon_j^2 S_j^2/2$ haben, und der Kommutator

$$[S_2, S_1] := S_2 S_1 - S_1 S_2 \quad (7.20)$$

tritt auf. Nun muss aber das Produkt aus (7.19) selbst wieder ein Element von G sein, das nahe am Einselement liegt. Daher muss es möglich sein, es ebenfalls durch Linearkombinationen der Generatoren darzustellen, weshalb

$$I + \varepsilon_1 \varepsilon_2 [S_2, S_1] = I + \varepsilon_1 \varepsilon_2 \sum_k c_{21k} S_k \quad (7.21)$$

oder allgemein

$$[S_i, S_j] = \sum_k c_{ijk} S_k \quad (7.22)$$

gelten muss. Dieser Zusammenhang zwischen den Generatoren einer Lie-Gruppe G definiert deren *Strukturkonstanten* c_{ijk} . Wegen der Antisymmetrie des Kommutators in seinen beiden Argumenten müssen die Strukturkonstanten ebenfalls antisymmetrisch in ihrem ersten Indexpaar sein,

$$c_{ijk} = -c_{jik} . \quad (7.23)$$

Lie-Algebra

Fasst man den Kommutator als (antisymmetrisches) Produkt der Generatoren auf, wird durch (7.22) eine Verknüpfung aus dem Vektorraum der Generatoren in sich selbst definiert, die diesem Vektorraum die zusätzliche Struktur einer *Algebra* gibt. Sie heißt *Lie-Algebra*.

Aufgrund der Definition (7.16) erhalten wir die Generatoren einer Gruppe zu einem Parameter φ_i durch

$$S_i = -i \left. \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_i} \right|_{\varepsilon_i=0} . \quad (7.24)$$

Demnach hat die Gruppe $SO(2)$ den einzigen Generator

$$-i \frac{d}{d\varphi} \begin{pmatrix} -\sin \varphi & \cos \varphi \\ -\cos \varphi & -\sin \varphi \end{pmatrix} \Big|_{\varphi=0} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \sigma_2 . \quad (7.25)$$

Um eine weitere Eigenschaft der Generatoren näher zu untersuchen, brauchen wir die Beziehung

$$\det e^A = e^{\text{tr} A} , \quad (7.26)$$

die für hermitesche Matrizen A gilt. In ihrem Beweis verwenden wir, dass mit unitären Matrizen U

$$UA^i U^\dagger = (UAU^\dagger)^i \quad (7.27)$$

gilt. Für $i = 1$ ist dies offensichtlich. Nehmen wir an, die Aussage gelte für i , dann gilt sie wegen

$$\begin{aligned} UA^{i+1} U^\dagger &= UA^i A U^\dagger = UA^i U^\dagger U A U^\dagger \\ &= (UAU^\dagger)^i (UAU^\dagger) = (UAU^\dagger)^{i+1} \end{aligned} \quad (7.28)$$

auch für $i + 1$, und damit ist die Behauptung durch vollständige Induktion bewiesen. Nun können wir (7.27) benutzen, um

$$U e^A U^\dagger = e^{UAU^\dagger} \quad (7.29)$$

zu schreiben, indem wir die Potenzreihe

$$e^{UAU^\dagger} = I + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(UAU^\dagger)^n}{n!} \quad (7.30)$$

verwenden und darin auf jedes Glied das Ergebnis (7.27) anwenden. Nun benutzen wir nur noch, dass sich jede Matrix A durch unitäre Matrizen U in Diagonalform bringen lässt,

$$UAU^\dagger = \text{diag}(a_1, \dots, a_N), \quad (7.31)$$

um (7.26) zu sehen, denn

$$\begin{aligned} \det e^A &= \det U e^A U^\dagger = \det e^{UAU^\dagger} \\ &= \det e^{\text{diag}(a_1, \dots, a_N)} \\ &= \prod_{i=1}^N e^{a_i} = e^{\sum a_i} = e^{\text{tr} A}. \end{aligned} \quad (7.32)$$

Mit (7.26) sehen wir, dass für Matrizen R mit $\det R = 1$

$$1 = \det R = \det e^{i\epsilon S} = e^{i\epsilon \text{tr} S} \quad (7.33)$$

gelten muss, so dass ihre Generatoren *spurfrei* sein müssen, $\text{tr} S = 0$.

7.2 Symmetrie und Erhaltungsgrößen

7.2.1 Noether-Theorem

Die Kopenhagener Deutung der Quantentheorie weist quantenmechanischen Zuständen Strahlen $|\psi\rangle$ im Hilbertraum zu. In der Quantenmechanik sind *Symmetrien* solche Abbildungen dieser Strahlen, die die

Übergangswahrscheinlichkeiten von einem Zustand in einen anderen unverändert lassen. Sei konkreter G eine Gruppe, unter der ein quantenmechanisches System symmetrisch sein soll, und sei $g \in G$ ein Element dieser Gruppe, das den Zustand $|\psi\rangle$ in den Zustand $|\psi_g\rangle$ überführt. Wenn die beteiligten Zustände normiert sind, bedeutet die Symmetrie

$$|\langle\phi|\psi\rangle|^2 = |\langle\phi_g|\psi_g\rangle|^2 . \quad (7.34)$$

Einem Satz von Eugene Wigner zufolge können Gruppenoperationen g in der Quantenmechanik entweder durch unitäre oder antiunitäre Operatoren $\hat{U}(g)$ dargestellt werden,

$$|\psi\rangle \rightarrow |\psi_g\rangle , \quad |\psi_g\rangle = \hat{U}(g)|\psi\rangle . \quad (7.35)$$

In der Regel sind diese Operatoren unitär. Einige Beispiele werden wir gleich besprechen. Unitäre und antiunitäre Operatoren erfüllen die Bedingung (7.34) schon aufgrund ihrer Definition, falls $\hat{U}(g)|\phi\rangle$ und $\hat{U}(g)|\psi\rangle$ Lösungen der Schrödingergleichung sind.

Sei nun ein solcher zeitunabhängiger, unitärer Symmetriepoperator $\hat{U}$ gegeben. Dann besagt die Schrödingergleichung, dass mit $|\psi\rangle$ auch $\hat{U}|\psi\rangle$ eine Lösung der Schrödingergleichung ist,

$$i\hbar \frac{d}{dt} (\hat{U}|\psi\rangle) = i\hbar \hat{U} \frac{d}{dt} |\psi\rangle = \hat{U} \hat{H} |\psi\rangle = \hat{U} \hat{H} \hat{U}^{-1} (\hat{U}|\psi\rangle) , \quad (7.36)$$

wenn

$$\hat{U} \hat{H} \hat{U}^{-1} = \hat{H} \quad \Leftrightarrow \quad [\hat{U}, \hat{H}] = 0 \quad (7.37)$$

gilt, wenn also die Symmetriepoperation mit dem Hamiltonoperator vertauscht.

Wie wir bereits nach (2.69) erwähnt haben, kann jede unitäre Transformation $\hat{U}$ in der Form

$$\hat{U} = e^{i\varepsilon \hat{G}} \quad (7.38)$$

dargestellt werden, wobei $\hat{G}$ ein hermitescher Operator ist, der als *Generator* oder *Erzeugender* des Operators $\hat{U}$ bezeichnet wird. Anhand der ersten Glieder einer Reihenentwicklung der Exponentialfunktion ist diese Aussage schnell gezeigt. Wenn $\hat{U}$ unitär ist, gilt

$$\langle\phi|\psi\rangle = \langle\hat{U}\phi|\hat{U}\psi\rangle . \quad (7.39)$$

Setzen wir hier $\hat{U} = \hat{I} + i\varepsilon \hat{G} + O(\varepsilon^2)$ ein, folgt

$$\langle\hat{U}\phi|\hat{U}\psi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle + i\varepsilon \langle\phi|(\hat{G} - \hat{G}^\dagger)|\psi\rangle + O(\varepsilon^2) \quad (7.40)$$

und daraus $\hat{G} = \hat{G}^\dagger$ bereits in erster Ordnung in ε .

Wenn $\hat{U}$ mit dem Hamiltonoperator vertauscht, tut dies auch $\hat{G}$,

$$[\hat{U}, \hat{H}] = 0 = [\hat{G}, \hat{H}] . \quad (7.41)$$

Dies ist ebenfalls bereits durch die lineare Ordnung der Reihenentwicklung von $\hat{U}$ ersichtlich, denn

$$\begin{aligned} 0 &= e^{i\varepsilon\hat{G}}\hat{H} - \hat{H}e^{i\varepsilon\hat{G}} = (\hat{I} + i\varepsilon\hat{G})\hat{H} - \hat{H}(\hat{I} + i\varepsilon\hat{G}) + O(\varepsilon^2) \\ &= i\varepsilon[\hat{G}, \hat{H}] + O(\varepsilon^2) . \end{aligned} \quad (7.42)$$

Der Heisenberg'schen Bewegungsgleichung (4.59) zufolge ist $\hat{G}$ eine Erhaltungsgröße, wenn $\hat{H}$ nicht explizit zeitabhängig ist, und da der Operator $\hat{G}$ hermitesch ist, hat er reelle Eigenwerte und kann einer Beobachtungsgröße zugeordnet werden. Diese Aussage begründet das *Noether-Theorem* in der Quantenmechanik.

Noether-Theorem

Zu jeder kontinuierlichen Symmetrioperation $\hat{U}$ gehören Erhaltungsgrößen $\hat{G}$, die durch die Generatoren von $\hat{U}$ ausgedrückt werden.

7.2.2 Parität

Die *Paritätsoperation* P kehrt die Vorzeichen sämtlicher räumlicher Koordinaten um,

$$P : \vec{x} \rightarrow -\vec{x} , \quad (7.43)$$

und führt damit eine vollständige räumliche Spiegelung durch. Sie wird durch den unitären Operator $\hat{U}(P)$ dargestellt, der im Hilbertraum durch

$$\hat{U}(P)|\psi\rangle = |\psi_P\rangle , \quad \langle x | \psi_P \rangle = \psi(-x_1, \dots, -x_N) \quad (7.44)$$

dargestellt wird. Die Eigenwerte von $\hat{U}(P)$ sind ± 1 . Zustände mit $\hat{U}(P)|\psi\rangle = |\psi\rangle$ haben *gerade*, solche mit $\hat{U}(P)|\psi\rangle = -|\psi\rangle$ *ungerade Parität*.

Da der kinetische Anteil des Hamiltonoperators durch die Paritätsoperation unverändert bleibt, ist der Hamiltonoperator genau dann unter der Paritätsoperation $\hat{U}(P)$ invariant,

$$\hat{U}(P)\hat{H}\hat{U}^{-1}(P) = \hat{H}(-\hat{x}, -\hat{p}) = \hat{H}(\hat{x}, \hat{p}) , \quad (7.45)$$

wenn das Potential gerade ist,

$$\hat{V}(\vec{x}) = \hat{V}(-\vec{x}) . \quad (7.46)$$

Dann sind Eigenzustände von $\hat{H}$ auch solche von $\hat{U}(P)$ und haben deswegen entweder gerade oder ungerade Parität.

Frage
Warum hat $\hat{p}^2$ gerade Parität?

7.2.3 Translation

Translationen T im Raum verschieben sämtliche räumliche Koordinaten um einen konstanten Betrag $\vec{a}$,

$$T : \vec{x} \rightarrow \vec{x} + \vec{a} . \quad (7.47)$$

Im Hilbertraum werden sie durch den unitären Operator $\hat{U}(\vec{a})$ dargestellt, der diese Verschiebung bewirkt:

$$\hat{U}(\vec{a})|\psi\rangle = |\psi_{\vec{a}}\rangle, \quad \psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \rightarrow \psi(\vec{x}_1 + \vec{a}, \dots, \vec{x}_N + \vec{a}). \quad (7.48)$$

Die Unitarität des Operators $\hat{U}(\vec{a})$ folgt daraus, dass das Skalarprodukt (5.6) in der Ortsdarstellung translationsinvariant ist.

Beachten Sie, dass die Eigenvektoren $|\vec{x}\rangle$ des Ortsoperators durch $\hat{U}(\vec{a})$ gemäß

$$\hat{U}(\vec{a})|\vec{x}\rangle = |\vec{x} - \vec{a}\rangle \quad (7.49)$$

transformiert werden müssen, denn dann ist

$$\langle \vec{x} | \hat{U}(\vec{a}) | \psi \rangle = \langle \vec{x} + \vec{a} | \psi \rangle = \psi(\vec{x} + \vec{a}). \quad (7.50)$$

Der Operator $\hat{U}(\vec{a})$ stellt die Gruppe räumlicher Translationen auf dem Hilbertraum dar. Der Generator räumlicher Translationen ist mithilfe des Taylor'schen Satzes leicht gefunden, denn

$$\begin{aligned} \psi(\vec{x} + d\vec{x}) &= \psi(\vec{x}) + d\vec{x} \cdot \vec{\nabla} \psi(\vec{x}) = \left(1 + d\vec{x} \cdot \vec{\nabla}\right) \psi(\vec{x}) \\ &= \left(1 + d\vec{x} \cdot \frac{i}{\hbar} \hat{p}\right) \psi(\vec{x}), \end{aligned} \quad (7.51)$$

wobei wir die Ortsdarstellung des Impulsoperators $\hat{p}$ eingesetzt haben. Durch Vergleich mit (7.38) folgt sofort

$$\hat{G} = \hbar^{-1} \hat{p}, \quad (7.52)$$

d.h. der Generator der räumlichen Translationen ist der Impulsoperator. Völlig analog zur klassischen Mechanik folgt daraus mithilfe des Noether-Theorems die Aussage:

Impulserhaltung

In quantenmechanischen Systemen, die gegenüber kontinuierlichen räumlichen Translationen invariant sind, ist der Impuls erhalten.

Ein besonders naheliegendes Beispiel für solche Systeme ist eines, in dem die potentielle Energie nur von den relativen Abständen aller beteiligten Systemkomponenten abhängt,

$$\hat{V}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \sum_{i \neq j=1}^N \hat{V}(\vec{x}_i - \vec{x}_j). \quad (7.53)$$

Kapitel 8

Symmetrie (II)

8.1 Drehungen und Drehimpulsoperator

8.1.1 Räumliche Drehungen

Räumliche Drehungen und ihre Darstellung durch 3×3 -Matrizen wurden bereits recht ausführlich in der Theoretischen Physik I (Kapitel 8, Abschnitte 9.1 und 10.1) behandelt. Drehungen transformieren Ortsvektoren durch Drehmatrizen R ,

$$\vec{x} \rightarrow \vec{x}' = R\vec{x}, \quad (8.1)$$

wobei die Drehmatrizen Darstellungen der dreidimensionalen orthogonalen Gruppe $O(3)$ sind,

$$O(3) := \{R \in GL(3, \mathbb{R}) \mid R^T R = 1\}. \quad (8.2)$$

Aufgrund dieser Definition ist die Determinante der Drehmatrizen $\det R = \pm 1$. Schränkt man die Gruppe $O(3)$ auf Drehungen mit positiver Determinante ein, entsteht die Untergruppe $SO(3)$ der speziellen orthogonalen Transformationen in drei Dimensionen,

$$SO(3) := \{R \in O(3) \mid \det R = 1\}. \quad (8.3)$$

In der Theoretischen Physik I wurde im Abschnitt 9.1 in Gl. (9.26) insbesondere gezeigt, dass infinitesimale Drehungen um den Winkel $d\varphi$ durch eine schiefsymmetrische Matrix dR mit den Komponenten

$$(dR)_{ij} = -d\varphi \varepsilon_{ijk} e_k \quad (8.4)$$

dargestellt werden können, wobei e_k die kartesischen Komponenten desjenigen Einheitsvektors $\vec{e}$ sind, der in Richtung der Drehachse zeigt. Wie üblich ist ε_{ijk} das Levi-Civita-Symbol in drei Dimensionen. Wir drücken (8.4) in Matrixform durch

$$dR = d\varphi \Omega_e \quad \text{mit} \quad (\Omega_e)_{ij} = -\varepsilon_{ijk} e_k \quad (8.5)$$

aus.

Im Hilbertraum werden die räumliche Drehungen durch eine unitäre Transformation $\hat{U}(R)$ dargestellt, die Wellenfunktionen gemäß

$$(\hat{U}(R)\psi)(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \psi(R^{-1}\vec{x}_1, \dots, R^{-1}\vec{x}_N) \quad (8.6)$$

transformieren muss. Ist R eine infinitesimale Drehung, gilt wegen (8.5)

$$R^{-1} = 1 - d\varphi \Omega_e. \quad (8.7)$$

Mithilfe des Taylor'schen Satzes können wir daher schreiben

$$\begin{aligned} \psi(R^{-1}\vec{x}) &= \psi(\vec{x}) - d\varphi \Omega_e \vec{x} \cdot \vec{\nabla} \psi(\vec{x}) + O(d\varphi^2) \\ &= \left(1 - d\varphi \Omega_e \vec{x} \cdot \vec{\nabla}\right) \psi(\vec{x}) + O(d\varphi^2). \end{aligned} \quad (8.8)$$

Daran können wir durch Vergleich mit (7.38) den Generator der räumlichen Drehungen

$$\hat{G} = i\Omega_e \vec{x} \cdot \vec{\nabla} = -\hbar^{-1} \Omega_e \hat{x} \cdot \hat{p} \quad (8.9)$$

ablesen, wobei wir wieder den Impulsoperator $\hat{p}$ in Ortsdarstellung eingesetzt haben. In Komponenten ausgeschrieben ist

$$-\Omega_e \hat{x} \cdot \hat{p} = \varepsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{p}_k = (\hat{x} \times \hat{p})_{ij}, \quad (8.10)$$

d.h. dieser Operator entspricht gerade dem klassischen Drehimpuls $\vec{L} = \vec{x} \times \vec{p}$. Wir bezeichnen ihn daher als *Drehimpulsoperator*

$$\hat{L} := \hat{x} \times \hat{p}, \quad (8.11)$$

können (8.9) als

$$\hat{G} = \hbar^{-1} \hat{L} \quad (8.12)$$

und erhalten daraus zusammen mit dem Noether-Theorem die Aussage:

Drehimpulserhaltung

In quantenmechanischen Systemen, die gegenüber räumlichen Drehungen invariant sind, ist der Drehimpuls erhalten.

8.1.2 Drehimpulsoperatoren

Aufgrund seiner Definition (8.11) genügt der Drehimpulsoperator den Vertauschungsregeln

$$\begin{aligned} [\hat{L}_i, \hat{x}_j] &= \varepsilon_{ikl} [\hat{x}_k \hat{p}_l, \hat{x}_j] = \varepsilon_{ikl} \hat{x}_k [\hat{p}_l, \hat{x}_j] \\ &= -i\hbar \varepsilon_{ikl} \delta_{lj} \hat{x}_k = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{x}_k \end{aligned} \quad (8.13)$$

mit dem Ortsoperator, wobei die Produktregel (2.38) für den Kommutator zusammen mit $[\hat{x}_k, \hat{x}_j] = 0$ verwendet wurde.

Auf ganz analoge Weise erhalten wir die Vertauschungsregeln

$$\begin{aligned} [\hat{L}_i, \hat{p}_j] &= \varepsilon_{ilk} [\hat{x}_l \hat{p}_k, \hat{p}_j] = \varepsilon_{ilk} [\hat{x}_l, \hat{p}_j] \hat{p}_k \\ &= i\hbar \varepsilon_{ilk} \delta_{lj} \hat{p}_k = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{p}_k . \end{aligned} \quad (8.14)$$

Etwas aufwändiger ist es, die Vertauschungsregeln für die Komponenten des Drehimpulsoperators selbst auszurechnen. Sie ergeben

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k . \quad (8.15)$$

Vertauschungsregeln

Der durch klassische Analogie eingeführte Drehimpulsoperator (8.11) erfüllt die Vertauschungsregeln

$$\begin{aligned} [\hat{L}_i, \hat{x}_j] &= i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{x}_k , \\ [\hat{L}_i, \hat{p}_j] &= i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{p}_k , \\ [\hat{L}_i, \hat{L}_j] &= i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k \end{aligned} \quad (8.16)$$

mit dem Orts-, dem Impuls- und dem Drehimpulsoperator.

Ein Vergleich mit (7.22) zeigt, dass die Vertauschungsregel (8.15) die Lie-Algebra des Drehimpulsoperators definiert, deren Strukturkonstanten durch

$$c_{ijk} = i\hbar \varepsilon_{ijk} \quad (8.17)$$

gegeben sind. Der zunächst durch klassische Analogie definierte Drehimpulsoperator $\hat{L}$ ist nur einer von verschiedenen Drehimpulsoperatoren, die in der Quantenmechanik auftreten und für die der Spin ein weiteres Beispiel gibt. Deswegen werden quantenmechanische Drehimpulsoperatoren allgemein anhand ihrer Lie-Algebra *definiert*.

Drehimpulsoperatoren

Allgemein in der Quantenmechanik *alle* Operatoren $\hat{J}$ als Drehimpulsoperatoren bezeichnet, die hermitesch sind, $\hat{J}^\dagger = \hat{J}$, und deren Lie-Algebra durch

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{J}_k \quad (8.18)$$

gegeben ist.

Als Vektor ist der Drehimpuls keine Messgröße, weil seine drei Komponenten nicht zugleich angegeben werden können.

8.1.3 Leiteroperatoren

Wir greifen nun eine Achse heraus, nennen sie 3-Achse und stellen Zustände durch eine Eigenbasis von $\hat{J}_3$ dar. Die Komponenten $\hat{J}_{1,2}$ kombinieren wir zu den beiden nicht-hermiteschen Operatoren

$$\hat{J}_\pm := \hat{J}_1 \pm i\hat{J}_2 . \quad (8.19)$$

Frage

Rechnen Sie (8.15) nach.

Offenbar gilt

$$\hat{J}_\pm^\dagger = \hat{J}_\mp . \quad (8.20)$$

Der Kommutator des Drehimpulsoperators $\hat{J}_3$ mit diesen Operatoren beträgt

$$\begin{aligned} [\hat{J}_3, \hat{J}_\pm] &= [\hat{J}_3, \hat{J}_1] \pm i[\hat{J}_3, \hat{J}_2] = i\hbar\hat{J}_2 \pm \hbar\hat{J}_1 \\ &= \pm\hbar\hat{J}_\pm , \end{aligned} \quad (8.21)$$

während der Kommutator zwischen den beiden Operatoren $\hat{J}_\pm$

$$[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = i[\hat{J}_2, \hat{J}_1] - i[\hat{J}_1, \hat{J}_2] = 2\hbar\hat{J}_3 \quad (8.22)$$

lautet.

Weiterhin bilden wir den skalaren Operator $\hat{J}^2 := \hat{J} \cdot \hat{J}$. Sein Kommutator mit $\hat{J}_1$ ergibt

$$\begin{aligned} [\hat{J}^2, \hat{J}_1] &= [\hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_3^2, \hat{J}_1] \\ &= \hat{J}_2[\hat{J}_2, \hat{J}_1] + [\hat{J}_2, \hat{J}_1]\hat{J}_2 + \hat{J}_3[\hat{J}_3, \hat{J}_1] + [\hat{J}_3, \hat{J}_1]\hat{J}_3 \\ &= -i\hbar(\hat{J}_2\hat{J}_3 + \hat{J}_3\hat{J}_2 - \hat{J}_3\hat{J}_2 - \hat{J}_2\hat{J}_3) \\ &= 0 , \end{aligned} \quad (8.23)$$

und dies gilt natürlich für $\hat{J}_2$ und $\hat{J}_3$ gleichermaßen, also

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_i] = 0 \quad (i = 1, 2, 3) . \quad (8.24)$$

Der Operator des Drehimpulsquadrats kann also zugleich mit jeder Komponente des Drehimpulses gemessen werden.

Die Eigenfunktionen von $\hat{J}_3$ sind zugleich Eigenfunktionen des Betragsquadrats des Drehimpulses, $\hat{J}^2$. Wir bezeichnen sie mit $|jj_3\rangle$ und schreiben die Eigenwerte von $\hat{J}^2$ und $\hat{J}_3$ als

$$\hat{J}_3|jj_3\rangle = \hbar j_3|jj_3\rangle , \quad \hat{J}^2|jj_3\rangle = \hbar^2 j(j+1)|jj_3\rangle . \quad (8.25)$$

Warum diese Bezeichnung für die Eigenwerte von $\hat{J}^2$ sinnvoll ist, wird weiter unten klar werden. Der Eigenwert j_3 der Drehimpulskomponente in 3-Richtung heißt *magnetische Quantenzahl*.

Leiteroperatoren

Wenden wir zunächst $\hat{J}_\pm$ auf einen Eigenzustand $|jj_3\rangle$ an und dann $\hat{J}_3$, erhalten wir mithilfe des Kommutators (8.23)

$$\hat{J}_3\hat{J}_\pm|jj_3\rangle = (\hat{J}_\pm\hat{J}_3 + [\hat{J}_3, \hat{J}_\pm])|jj_3\rangle = \hbar(j_3 \pm 1)\hat{J}_\pm|jj_3\rangle . \quad (8.26)$$

Der Zustand $\hat{J}_\pm|jj_3\rangle$ ist also ein Eigenzustand des Operators $\hat{J}_3$ mit der um eins erhöhten oder erniedrigten magnetischen Quantenzahl j_3 .

Darum werden die Operatoren $\hat{J}_\pm$ auch als *Leiteroperatoren* bezeichnet, weil Zustände mit ihrer Hilfe die „Leiter“ der magnetischen Quantenzahlen auf- und absteigen.

8.1.4 Eigenwertspektrum

Nun betrachten wir das Eigenwertspektrum der Operatoren $\hat{J}_3$ und $\hat{J}^2$, d.h. wir möchten die Menge der möglichen Werte herausfinden, die j_3 und j annehmen können. Dazu berechnen wir zunächst das Produkt $\hat{J}_\pm \hat{J}_\mp$ und drücken es durch $\hat{J}^2$ und $\hat{J}_3$ aus,

$$\begin{aligned}\hat{J}_\pm \hat{J}_\mp &= (\hat{J}_1 \pm i\hat{J}_2)(\hat{J}_1 \mp i\hat{J}_2) = \\ &= \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 \mp i[\hat{J}_1, \hat{J}_2] \\ &= \hat{J}^2 - \hat{J}_3^2 \pm \hbar \hat{J}_3.\end{aligned}\quad (8.27)$$

Nun wissen wir einerseits aus (8.22), dass

$$\langle jj_3 | \hat{J}_\pm \hat{J}_\mp | jj_3 \rangle = \| \hat{J}_\mp | jj_3 \rangle \|^2 \geq 0 \quad (8.28)$$

sein muss, andererseits erhalten wir mithilfe von (8.27)

$$\langle jj_3 | \hat{J}_\pm \hat{J}_\mp | jj_3 \rangle = \hbar^2 c_\pm^2(j, j_3) \quad (8.29)$$

mit der Definition

$$c_\pm^2(j, j_3) := j(j+1) - j_3(j_3 \pm 1). \quad (8.30)$$

Die aus (8.28) und (8.29) kombinierte Bedingung $c_\pm^2(j, j_3) \geq 0$ bedeutet bei festgehaltenem j

$$j_3^2 \pm j_3 - j(j+1) \leq 0. \quad (8.31)$$

Als Funktion von j_3 aufgefasst, beschreibt die Funktion auf der linken Seite eine nach oben geöffnete Parabel. Deswegen ist die Ungleichung in einem Intervall erfüllt, das durch die Lösungen der Gleichung $c_\pm^2(j, j_3) = 0$ begrenzt wird. Da diese Lösungen

$$j_3 = \frac{1}{2} \left[\mp 1 \pm \sqrt{1 + 4j(j+1)} \right] = \pm j \quad (8.32)$$

lauten, folgt aus (8.30) die Bedingung

$$-j \leq j_3 \leq j \quad (8.33)$$

für die magnetische Quantenzahl bei vorgegebener Quantenzahl j für den Gesamtdrehimpuls.

Ausgehend vom Zustand $|j, -j\rangle$ mit der niedrigsten magnetischen Quantenzahl gelangen wir durch fortgesetzte Anwendung des Leiteroperators $\hat{J}_+$ zu höheren magnetischen Quantenzahlen, bis schließlich $j_3 = j$ erreicht ist. Da der Unterschied zwischen zwei magnetischen Quantenzahlen eine ganze Zahl sein muss, muss $j - (-j) = 2j$ eine natürliche Zahl sein. Damit erhalten wir als abschließendes Ergebnis für die Quantenzahlen j_3 und j :

Drehimpulsquantenzahlen

Die magnetische Quantenzahl, d.h. der Eigenwert des Operators $\hat{J}_3$, kann die $(2j + 1)$ Werte

$$-j \leq j_3 \leq j \quad \text{mit} \quad 2j \in \mathbb{N}_0 \quad (8.34)$$

annehmen.

Der Gesamtdrehimpuls kann also ganz- oder halbzahlige Eigenwerte $j \geq 0$ annehmen. Bei vorgegebenem Gesamtdrehimpuls stehen einer der Drehimpulskomponenten die $(2j + 1)$ Einstellungen $-j \leq j_3 \leq j$ zur Verfügung, während die anderen beiden Drehimpulskomponenten unbestimmt sind. Die Unbestimmtheitsrelation (3.11) ergibt für $\hat{J}_1$ und $\hat{J}_2$ mit dem Kommutator (8.18)

$$\langle (\Delta J_1)^2 \rangle \langle (\Delta J_2)^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2 j_3^2}{4}. \quad (8.35)$$

8.2 Darstellung des Drehimpulses; Supersymmetrie

8.2.1 Eigenfunktionen im Ortsraum

Die Eigenfunktionen des Drehimpulses im Ortsraum können wir nun auf eine ganz ähnliche Weise konstruieren, wie wir die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators abgeleitet haben. Wir betrachten zu diesem Zweck einen reinen Bahndrehimpuls $\hat{L}$, dem wir die Eigenwerte (m, ℓ) geben. Dabei bezeichnet m die magnetische Quantenzahl und ℓ den Betrag des Drehimpulses.

Aus der Darstellung (8.11) des Drehimpulsoperators geht hervor, dass wir den Operator $\vec{x} \times \vec{\nabla}$ brauchen werden. Wegen des Zusammenhangs zwischen dem Drehimpuls und räumlichen Drehungen liegt es nahe, Kugelkoordinaten (r, ϑ, φ) zu verwenden. Dafür greifen wir auf Ergebnisse aus der Theoretischen Physik I zurück. Die Basisvektoren der Kugelkoordinaten haben die kartesischen Komponenten

$$\vec{e}_r = \begin{pmatrix} \sin \vartheta \cos \varphi \\ \sin \vartheta \sin \varphi \\ \cos \vartheta \end{pmatrix}, \quad \vec{e}_\vartheta = \begin{pmatrix} \cos \varphi \cos \vartheta \\ \sin \varphi \cos \vartheta \\ -\sin \vartheta \end{pmatrix}, \quad \vec{e}_\varphi = \begin{pmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \\ 0 \end{pmatrix}; \quad (8.36)$$

vgl. dazu Gl. (6.9) aus Theoretischer Physik I; beachten Sie aber, dass die Vektoren hier so orientiert sind, dass $(\vec{e}_r, \vec{e}_\vartheta, \vec{e}_\varphi)$ in dieser Reihenfolge ein Rechtssystem bilden. Der Gradient lautet

$$\vec{\nabla} = \vec{e}_r \partial_r + r^{-1} \vec{e}_\vartheta \partial_\vartheta + (r \sin \vartheta)^{-1} \vec{e}_\varphi \partial_\varphi, \quad (8.37)$$

vgl. Gl. (6.13) aus Theoretischer Physik I, und das Kreuzprodukt von $\vec{x} = r\vec{e}_r$ mit ihm ist

$$\begin{aligned}\vec{x} \times \vec{\nabla} &= \vec{e}_r \times \vec{e}_\vartheta \partial_\vartheta + \sin^{-1} \vartheta \vec{e}_r \times \vec{e}_\varphi \partial_\varphi \\ &= \vec{e}_\varphi \partial_\vartheta - \sin^{-1} \vartheta \vec{e}_\vartheta \partial_\varphi .\end{aligned}\quad (8.38)$$

Daraus ergeben sich die drei Komponenten des Drehimpulsoperators $\hat{L} = -i\hbar \vec{x} \times \vec{\nabla}$ in Ortsdarstellung,

$$\begin{aligned}\hat{L}_1 &= i\hbar \left(\sin \varphi \partial_\vartheta + \cot \vartheta \cos \varphi \partial_\varphi \right) , \\ \hat{L}_2 &= i\hbar \left(-\cos \varphi \partial_\vartheta + \cot \vartheta \sin \varphi \partial_\varphi \right) , \\ \hat{L}_3 &= -i\hbar \partial_\varphi .\end{aligned}\quad (8.39)$$

Wir bezeichnen nun die gemeinsamen Eigenfunktionen von $\hat{L}^2$ und $\hat{L}_3$ im Ortsraum durch

$$\langle x | \ell m \rangle =: f_m(\varphi) g_{\ell m}(\vartheta) \quad (8.40)$$

und führen die beiden Funktionen $f_m(\varphi)$ und $g_{\ell m}(\vartheta)$ auf alte Bekannte zurück.

Mit diesem Ansatz ergibt die Eigenwertgleichung für $\hat{L}_3$ zunächst

$$-i\hbar f'_m(\varphi) = \hbar m f_m(\varphi) , \quad (8.41)$$

wobei der Strich wie üblich die Ableitung nach dem einen verbliebenen Argument bedeutet. Daraus folgt sofort

$$f_m(\varphi) = e^{im\varphi} . \quad (8.42)$$

Da $f_m(2n\pi) = f_m(0)$ sein muss, können wir daraus gleich schließen, dass die magnetische Quantenzahl des Bahndrehimpulses ganzzahlig sein muss. Dann muss auch der Gesamtdrehimpuls ℓ (und nicht 2ℓ) eine natürliche Zahl sein.

Nun setzen wir $\ell = m$ und machen Gebrauch davon, dass der Leiteroperator $\hat{L}_+$, angewandt auf den Zustand $|\ell\ell\rangle$ Null ergeben muss. Mit

$$\hat{L}_+ = \hbar e^{i\varphi} \left(\partial_\vartheta + i \cot \vartheta \partial_\varphi \right) \quad (8.43)$$

erhalten wir die Bedingung

$$\hbar e^{i\varphi} \left(\partial_\vartheta + i \cot \vartheta \partial_\varphi \right) e^{i\ell\varphi} g_{\ell\ell}(\vartheta) = 0 \quad (8.44)$$

für die Funktion $g_{\ell\ell}(\vartheta)$ und daraus sofort

$$g'_{\ell\ell}(\vartheta) - \ell \cot \vartheta g_{\ell\ell}(\vartheta) = 0 . \quad (8.45)$$

Trennung der Variablen ergibt

$$\frac{dg_{\ell\ell}}{g_{\ell\ell}} = \ell \frac{\cos \vartheta d\vartheta}{\sin \vartheta} = \ell \frac{d \sin \vartheta}{\sin \vartheta} \quad (8.46)$$

oder, nach Integration auf beiden Seiten,

$$g_{\ell\ell}(\vartheta) = \sin^\ell(\vartheta) . \quad (8.47)$$

Die Integrationskonstante ergibt sich später durch Normierung. Damit erhalten wir zunächst die Eigenfunktion

$$f_\ell(\varphi)g_{\ell\ell}(\vartheta) = e^{i\ell\varphi} \sin^\ell(\vartheta) , \quad (8.48)$$

die vor Gebrauch noch normiert werden muss.

Die Eigenfunktionen zu magnetischen Quantenzahlen $-\ell \leq m < \ell$ erhalten wir durch fortgesetzte Anwendung des Leiteroperators $\hat{L}_-$. Normieren wir die Ergebnisse, erhalten wir die *Kugelflächenfunktionen*

$$Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = N_{\ell m} P_\ell^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi} , \quad (8.49)$$

wobei

$$P_\ell^m(u) := \frac{(-1)^\ell (\ell + m)!}{2^\ell \ell! (\ell - m)!} (1 - u^2)^{-m/2} \frac{d^{\ell-m}}{du^{\ell-m}} (1 - u^2)^\ell \quad (8.50)$$

die zugeordneten *Legendre-Funktionen* sind.

Für $m = 0$ gehen diese Funktionen in die *Legendre-Polynome*

$$P_\ell(u) = \frac{(-1)^\ell}{2^\ell \ell!} \left(\frac{d}{du} \right)^\ell (1 - u^2)^\ell \quad (8.51)$$

über, aus denen sie wiederum durch

$$P_\ell^m(u) = (-1)^m (1 - u^2)^{m/2} \frac{d^m}{du^m} P_\ell(u) \quad (8.52)$$

gewonnen werden können.

Der Normierungsfaktor ist schließlich

$$N_{\ell m} = \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} . \quad (8.53)$$

Eigenwerte und Eigenfunktionen des Bahndrehimpulses

Der Betrag des Bahndrehimpulses ist durch ganzzahlige Eigenwerte $\ell \in \mathbb{N}_0$ gegeben. Die gemeinsamen Eigenfunktionen der Drehimpuls-komponente $\hat{L}_3$ und des Drehimpulsquadrats $\hat{L}^2$ in Ortsdarstellung sind die Kugelflächenfunktionen

$$\langle \vec{x} | \ell m \rangle = Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) . \quad (8.54)$$

8.2.2 Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen

Aus der Definition (8.50) der zugeordneten Legendre-Funktionen folgt, dass sie in

$$P_{\ell}^{-m}(u) = (-1)^m \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!} P_{\ell}^m(u) \quad (8.55)$$

übergehen, wenn die magnetische Quantenzahl m das Vorzeichen wechselt. Für die Kugelflächenfunktionen hat dies zur Folge, dass sie sich bei einem Vorzeichenwechsel von m wie

$$Y_{\ell-m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^m Y_{\ell m}^*(\vartheta, \varphi) \quad (8.56)$$

transformieren.

Da die zugeordneten Legendre-Funktionen die Orthonormalitätsbeziehung

$$\int_{-1}^1 du P_{\ell}^m(u) P_{\ell'}^m(u) = \frac{2}{2\ell + 1} \frac{(\ell + m)!}{(\ell - m)!} \delta_{\ell\ell'} \quad (8.57)$$

erfüllen, bilden die Kugelflächenfunktionen ein orthonormales Funktionensystem auf der Einheitskugel,

$$\int d\Omega Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) Y_{\ell' m'}^*(\vartheta, \varphi) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}, \quad (8.58)$$

wobei $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = d \cos \vartheta d\varphi$ das übliche Raumwinkelement ist. Zudem gilt die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\vartheta, \varphi) Y_{\ell m}(\vartheta', \varphi') = \delta(\varphi - \varphi') \delta(\cos \vartheta - \cos \vartheta'). \quad (8.59)$$

Funktionen $f(\vartheta, \varphi)$ auf der Kugel können mithilfe dieser Beziehungen in Kugelflächenfunktionen aufgespannt werden. Mit den Koeffizienten

$$a_{\ell m} = \int d\Omega Y_{\ell m}^*(\vartheta, \varphi) f(\vartheta, \varphi) \quad (8.60)$$

folgt mithilfe der Orthonormalitätsbeziehung (8.57) und der Vollständigkeitsrelation (8.59)

$$f(\vartheta, \varphi) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} a_{\ell m} Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi). \quad (8.61)$$

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Kugelflächenfunktionen ergibt sich schließlich noch daraus, dass der Operator $\hat{L}^2$ für das Quadrat des Bahndrehimpulses gerade durch den negativen Winkelanteil des Laplaceoperators in Kugelkoordinaten gegeben ist,

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\vartheta, \varphi} = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \partial_{\vartheta} (\sin \vartheta \partial_{\vartheta}) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \partial_{\varphi}^2 \right). \quad (8.62)$$

Darauf kommen wir später gewinnbringend zurück. Insbesondere stellt dies eine Beziehung zwischen der Fouriertransformation und der Transformation auf Kugelflächenfunktionen her, denn im $\mathbb{R}^d$ sind die Fouriermoden $e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}$ Eigenfunktionen des Laplaceoperators mit den Eigenwerten $-\vec{k}^2$, während die Kugelflächenfunktionen Eigenfunktionen des zweidimensionalen Laplaceoperators $\Delta_{\vartheta,\varphi}$ auf der Kugeloberfläche mit den Eigenwerten $-\ell(\ell+1)$ sind,

$$\Delta_{\vartheta,\varphi} Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = -\ell(\ell+1) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) . \quad (8.63)$$

8.2.3 Addition von Drehimpulsen

Bei festem Drehimpuls j spannen die Eigenzustände $|jm\rangle$ eines Teilchens einen $(2j+1)$ -dimensionalen Hilbertraum $\mathcal{H}_j \subset \mathcal{H}$ auf, der beispielsweise für $j = 0, 1, 2$ als Singlett, Dublett und Triplet bezeichnet wird. Für ein Zweiteilchensystem liegen die Produktzustände aus $|j_1 m_1\rangle$ und $|j_2 m_2\rangle$ in einem $(2j_1+1)(2j_2+1)$ -dimensionalen Hilbertraum,

$$|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle := |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle = \mathcal{H}_{j_1} \otimes \mathcal{H}_{j_2} , \quad (8.64)$$

und die Frage liegt nahe, welche Zustände nun mit einem festen *Gesamtdrehimpuls* j der beiden Teilchen vereinbar sind.

Um dies zu untersuchen, führen wir den Operator $\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$ des Gesamtdrehimpulses beider Teilchen ein, wobei die Indizes in diesem Unterabschnitt der Einfachheit halber die beiden Teilchen bezeichnen sollen. Verschiedene räumliche Komponenten bezeichnen wir hier mit $\hat{J}_{x,y,z}$. Da auch der Gesamtdrehimpuls $\hat{J}$ wieder ein Drehimpuls ist, genügt auch er der Drehimpulsalgebra (8.18). Die gemeinsamen Eigenzustände von $\hat{J}^2$ und $\hat{J}_z$ sind auch Eigenzustände der beiden einzelnen Drehimpulse $\hat{J}_1^2$ und $\hat{J}_2^2$. Wir bezeichnen sie durch $|j_1 j_2 jm\rangle$. Sie erfüllen die Eigenwertgleichungen

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |j_1 j_2 jm\rangle &= \hbar^2 j(j+1) |j_1 j_2 jm\rangle , \\ \hat{J}_z |j_1 j_2 jm\rangle &= \hbar m |j_1 j_2 jm\rangle , \\ \hat{J}_1^2 |j_1 j_2 jm\rangle &= \hbar^2 j_1(j_1+1) |j_1 j_2 jm\rangle , \\ \hat{J}_2^2 |j_1 j_2 jm\rangle &= \hbar^2 j_2(j_2+1) |j_1 j_2 jm\rangle . \end{aligned} \quad (8.65)$$

Mit den Produktzuständen $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ der beiden einzelnen Drehimpulse und den gemeinsamen Eigenzuständen $|j_1 j_2 jm\rangle$ der einzelnen Drehimpulse und des Gesamtdrehimpulses haben wir zwei Basen des Hilbertraums $\mathcal{H}_{j_1} \otimes \mathcal{H}_{j_2}$ zur Verfügung.

Clebsch-Gordan-Koeffizienten

Diese verschiedenen Basisvektoren können gemäß

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1 m_2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m\rangle |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \quad (8.66)$$

ineinander umgerechnet werden. Die Zahlen

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m\rangle =: C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j m} \quad (8.67)$$

werden als *Clebsch-Gordan-Koeffizienten* bezeichnet.

Für gängige Kombinationen der beteiligten Quantenzahlen sind sie tabelliert.

Da $\hat{J}_z$ hermitesch ist, müssen die beiden Gleichungen

$$\begin{aligned} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | \hat{J}_z | j_1 j_2 j m\rangle &= \hbar m \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m\rangle \quad \text{und} \\ \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | \hat{J}_z | j_1 j_2 j m\rangle &= \hbar (m_1 + m_2) \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m\rangle \end{aligned} \quad (8.68)$$

gelten, woraus die Auswahlregel $m = m_1 + m_2$ für die magnetischen Quantenzahlen folgt.

Drehimpulsaddition

Die magnetische Quantenzahl m des Gesamtdrehimpulses erfüllt die Auswahlregel $m = m_1 + m_2$. Aufgrund der Drehimpulsalgebra muss zudem die Bedingung

$$-j \leq m \leq j \quad (8.69)$$

gelten, wobei die Quantenzahl j des Gesamtdrehimpulses vom kleinsten bis zum größten Wert läuft, der bei vorgegebenem j_1 und j_2 angenommen werden kann,

$$j_{\min} \leq j \leq j_{\max}, \quad j_{\min} = |j_1 - j_2|, \quad j_{\max} = j_1 + j_2. \quad (8.70)$$

8.2.4 Supersymmetrie

Subtrahiert man die Grundzustandsenergie $E_0 = \hbar\omega/2$ vom Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators, ist der Operator $\hat{H}_+ := \hat{H} - E_0$ faktorisierbar,

$$\hat{H}_+ = \hbar\omega \hat{a}^\dagger \hat{a}. \quad (8.71)$$

Dies legt zunächst die Frage nahe, wann nicht-negative Hamiltonoperatoren $\hat{H}_+$ faktorisierbar sein könnten, sodass allgemein

$$\hat{H}_+ = \hat{A}^\dagger \hat{A} \quad (8.72)$$

geschrieben werden könnte. Bezeichnen wir die Energie-Eigenwerte des Hamiltonoperators $\hat{H}_+$ mit E , gilt im einfachsten, eindimensionalen Fall

die Eigenwertgleichung

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}V(x)\right)\psi = \frac{2m}{\hbar^2}E\psi, \quad (8.73)$$

und der Ansatz

$$\hat{A} := \frac{d}{dx} + W, \quad \hat{A}^\dagger = -\frac{d}{dx} + W \quad (8.74)$$

führt auf

$$\hat{A}^\dagger \hat{A} = -\frac{d^2}{dx^2} + W^2 - W'. \quad (8.75)$$

Die Faktorisierungsbedingung (8.72) ist also dann erfüllt, wenn

$$\frac{2m}{\hbar^2}V = W^2 - W' \quad (8.76)$$

gilt. Diese (Riccati'sche) Differentialgleichung für W wird durch den Ansatz

$$W := -\frac{\psi'_0}{\psi_0} \quad (8.77)$$

gelöst, wenn ψ_0 die Lösung der Schrödingergleichung (8.73) zum Energie-Eigenwert 0 ist,

$$-\psi''_0 + \frac{2m}{\hbar^2}V\psi_0 = 0. \quad (8.78)$$

Zusätzlich zum Hamiltonoperator $\hat{H}_+$ führen wir noch den adjungierten Operator

$$\hat{H}_- := \hat{A}\hat{A}^\dagger \quad (8.79)$$

ein. Sei nun ψ_+ eine Eigenfunktion von $\hat{H}_+$ zum Energie-Eigenwert E , dann ist $\hat{A}\psi_+$ eine Eigenfunktion von $\hat{H}_-$ zum selben Energie-Eigenwert, denn

$$\hat{H}_-(\hat{A}\psi_+) = \hat{A}\hat{H}_+\psi_+ = E(\hat{A}\psi_+), \quad (8.80)$$

und umgekehrt ist $\hat{A}^\dagger\psi_-$ eine Eigenfunktion von $\hat{H}_+$ zum Energie-Eigenwert E , wenn ψ_- eine Eigenfunktion von $\hat{H}_-$ zum selben Energie-Eigenwert ist,

$$\hat{H}_+(\hat{A}^\dagger\psi_-) = \hat{A}^\dagger\hat{H}_-\psi_- = E(\hat{A}^\dagger\psi_-). \quad (8.81)$$

Dies ermöglicht die einfachste Realisierung einer *Supersymmetrie*, in der Zustände ψ_+ und ψ_- zu einem Zustand

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} \quad (8.82)$$

kombiniert werden, wobei $\psi_\pm \in \mathcal{H}_\pm$ liegt. In der Theorie der Supersymmetrie entsprechen die Wellenfunktionen ψ Kombinationen aus fermionischen und bosonischen Wellenfunktionen. Die Begriffe „bosonisch“

und „fermionisch“ werden in Kapitel 12 anhand der Symmetrie von Mehrteilchen-Wellenfunktionen erklärt. Die beiden *Superladungen*

$$\hat{Q} : \mathcal{H}_+ \rightarrow \mathcal{H}_- , \quad \hat{Q}^\dagger : \mathcal{H}_- \rightarrow \mathcal{H}_+ , \quad (8.83)$$

dargestellt durch

$$\hat{Q} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \hat{A} & 0 \end{pmatrix} , \quad \hat{Q}^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & \hat{A}^\dagger \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (8.84)$$

überführen ψ in

$$\hat{Q}\psi = \begin{pmatrix} 0 \\ \hat{A}\psi_+ \end{pmatrix} , \quad \hat{Q}^\dagger\psi = \begin{pmatrix} \hat{A}^\dagger\psi_- \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8.85)$$

und wandeln Fermionen ψ_+ in Bosonen $\hat{A}\psi_+$ und umgekehrt Bosonen ψ_- in Fermionen $\hat{A}^\dagger\psi_-$ um. Die Operatoren $\hat{Q}$ und $\hat{Q}^\dagger$ sind *nilpotent*,

$$\hat{Q}^2 = 0 = \hat{Q}^{\dagger 2} , \quad (8.86)$$

und ihr Antikommutator ergibt gerade den gemeinsamen, faktorisierten Hamiltonoperator,

$$\{\hat{Q}, \hat{Q}^\dagger\} = \begin{pmatrix} \hat{A}^\dagger\hat{A} & 0 \\ 0 & \hat{A}\hat{A}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{H}_+ & 0 \\ 0 & \hat{H}_- \end{pmatrix} =: \hat{H} . \quad (8.87)$$

Aufgrund von (8.80) und (8.81) erfüllen die Zustände $\hat{Q}\psi$ und $\hat{Q}^\dagger\psi$ aus (8.85) die Eigenwertgleichungen

$$\hat{H}(\hat{Q}\psi) = E(\hat{Q}\psi) , \quad \hat{H}(\hat{Q}^\dagger\psi) = E(\hat{Q}^\dagger\psi) . \quad (8.88)$$

Der supersymmetrische Zustand ψ enthält also zugleich Fermionen und Bosonen zur selben Energie.

Kapitel 9

Das Wasserstoffatom

9.1 Bewegung im kugelsymmetrischen Potential

9.1.1 Zweiteilchensystem

Wir gehen nun dazu über, einfache Systeme aus zwei Teilchen zu behandeln, wobei wir insbesondere das Wasserstoffatom betrachten. Die beiden Teilchen mögen die Positionen $\vec{x}_1$ und $\vec{x}_2$ haben, und ihre Wellenfunktion hängt von diesen beiden Positionen und der Zeit ab,

$$\psi(t, \vec{x}_1, \vec{x}_2) = \langle \vec{x}_1, \vec{x}_2 | \psi(t) \rangle . \quad (9.1)$$

Dieser Wellenfunktion wird die übliche Bedeutung zugeordnet, dass ihr Betragsquadrat die Aufenthaltswahrscheinlichkeit angibt, aber nun diejenige für *beide* Teilchen. Das Betragsquadrat $|\psi(t, \vec{x}_1, \vec{x}_2)|^2$ ist demnach die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen 1 an der Position $\vec{x}_1$ und das Teilchen 2 an der Position $\vec{x}_2$ zu finden. Beachten Sie, dass wir bei dieser Interpretation schon vorausgesetzt haben, dass wir die Teilchen unterscheiden können, denn anderenfalls könnten wir die Teilchen nicht eindeutig nummerieren.

Der Hamiltonoperator für beide Teilchen ist

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + V(\hat{x}_1 - \hat{x}_2) , \quad (9.2)$$

wenn wir annehmen, dass die potentielle Energie nur vom Abstand der beiden Teilchen voneinander abhängt. Die Massen der beiden Teilchen sind in der Regel verschieden, $m_1 \neq m_2$.

9.1.2 Abspaltung der Relativbewegung

Wir gehen nun vor wie bei der Behandlung des Zweikörperproblems in der klassischen Mechanik; vgl. Theoretische Physik I, Unterabschnitt 5.2.3: Wir führen die *Schwerpunktskoordinate* $\hat{X}$ (bzw. den Operator dafür) durch

$$M\hat{X} = m_1\hat{x}_1 + m_2\hat{x}_2 \quad (9.3)$$

ein, wobei $M = m_1 + m_2$ die Gesamtmasse ist, und führen als weitere Ortskoordinate den Abstand $\hat{x} := \hat{x}_1 - \hat{x}_2$ der beiden Teilchen ein. Weiterhin sei $\hat{P} := \hat{p}_1 + \hat{p}_2$ der *Gesamtimpuls*, und durch

$$M\hat{p} := m_2\hat{p}_1 - m_1\hat{p}_2 \quad (9.4)$$

der *Relativimpuls* definiert. Aufgrund ihrer Definition erfüllen diese neuen Koordinaten die Kommutatorbeziehungen

$$[\hat{X}_i, \hat{P}_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad [\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}. \quad (9.5)$$

Durch die neuen Koordinaten ausgedrückt, lautet der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \left(\frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{x}) \right) = \hat{H}_{\text{sp}} + \hat{H}_{\text{rel}}, \quad (9.6)$$

wobei der erste Teil die reine Trägheitsbewegung des Schwerpunkts beschreibt, während der zweite Teil für die Relativbewegung zuständig ist. Die reduzierte Masse μ ist Ihnen sicher noch aus der Theoretischen Physik I vertraut. Da diese beiden Teile des Hamiltonoperators von verschiedenen konjugierten Koordinatenpaaren abhängen, kommutieren sie,

$$[\hat{H}_{\text{sp}}, \hat{H}_{\text{rel}}] = 0. \quad (9.7)$$

Wir können daher verträgliche Eigenzustände $|\psi_{\text{sp}}\rangle$ und $|\psi_{\text{rel}}\rangle$ für die beiden Hamiltonoperatoren voraussetzen und aus ihnen durch den Produktansatz

$$|\psi\rangle = |\psi_{\text{sp}}\rangle \otimes |\psi_{\text{rel}}\rangle \quad (9.8)$$

einen Gesamtzustand zusammensetzen. Die Eigenzustände erfüllen die Eigenwertgleichungen

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{sp}}|\psi_{\text{sp}}\rangle &= E_{\text{sp}}|\psi_{\text{sp}}\rangle, \\ \hat{H}_{\text{rel}}|\psi_{\text{rel}}\rangle &= E_{\text{rel}}|\psi_{\text{rel}}\rangle, \end{aligned} \quad (9.9)$$

wobei $E_{\text{tot}} = E_{\text{sp}} + E_{\text{rel}}$ die Gesamtenergie ist.

In der Ortsdarstellung, in der sowohl die Schwerpunktsposition $\hat{X}$ als auch die Relativkoordinate $\hat{x}$ diagonalisiert werden können, weil die zugehörigen Operatoren vertauschen, werden die Impulse durch

$$\hat{P} = -i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{X}} \quad \text{und} \quad \hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{x}} \quad (9.10)$$

vertreten. Die Schrödingergleichungen für die freie Bewegung des Schwerpunkts und für die Relativbewegung lauten

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M} \vec{\nabla}_{\vec{X}}^2 \psi_{\text{sp}}(\vec{X}) &= E_{\text{sp}} \psi_{\text{sp}}(\vec{X}) , \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_{\vec{x}}^2 + V(\vec{x}) \right) \psi_{\text{rel}}(\vec{x}) &= E_{\text{rel}} \psi_{\text{rel}}(\vec{x}) . \end{aligned} \quad (9.11)$$

Die Gleichung für die freie Bewegung wird durch ebene Wellen gelöst. Wir betrachten sie von nun an nicht mehr, widmen uns allein der Relativbewegung und lassen der Kürze halber die Kennzeichnung „rel“ entfallen.

9.1.3 Kugelsymmetrische Potentiale

Wenn das Potential nun nicht mehr nur vom Abstand $\vec{x}$ abhängt, sondern allein vom Betrag des Abstands, ist es kugelsymmetrisch (um den Schwerpunkt). Dann ist der Drehimpuls erhalten, d.h. der Drehimpulsoperator vertauscht mit dem Hamiltonoperator,

$$[\hat{L}, \hat{H}] = 0 . \quad (9.12)$$

Dementsprechend gibt es dann gemeinsame Eigenfunktionen beider Operatoren. Nun kommt es uns zugute, dass das Quadrat des Drehimpulsoperators $\hat{L}^2$ gerade proportional zum Winkelanteil des Laplaceoperators ist; vgl. (8.62). Deswegen kann der Hamiltonoperator in die Form

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\partial_r^2 + \frac{2}{r} \partial_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\vartheta, \varphi} \right) + V(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\partial_r^2 + \frac{2}{r} \partial_r \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \end{aligned} \quad (9.13)$$

gebracht werden.

Die Lösungen der Schrödingergleichung mit kugelsymmetrischem Potential können zugleich als Eigenfunktionen des Hamiltonoperators $\hat{H}$, des Drehimpulsquadrats $\hat{L}^2$ und der Komponente $\hat{L}_3$ des Drehimpulses gewählt werden. Wir bezeichnen sie mit $|E\ell m\rangle$. Sie erfüllen die Eigenwertgleichungen

$$\begin{aligned} \hat{H}|E\ell m\rangle &= E|E\ell m\rangle , \\ \hat{L}^2|E\ell m\rangle &= \hbar^2 \ell(\ell+1)|E\ell m\rangle , \\ \hat{L}_3|E\ell m\rangle &= \hbar m|E\ell m\rangle . \end{aligned} \quad (9.14)$$

Wegen der Symmetrie des Potentials sind sie zugleich noch Eigenfunktionen des Paritätsoperators.

In Ortsdarstellung wählen wir einen Produktansatz,

$$\psi_{E\ell m}(\vec{x}) = \langle \vec{x} | E\ell m \rangle = R_{E\ell}(r) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) , \quad (9.15)$$

in dem natürlich die Kugelflächenfunktionen auftreten müssen. Mit dem Hamiltonoperator (9.13) lautet die Schrödingergleichung dann

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(R''_{E\ell}(r) + \frac{2}{r} R'_{E\ell}(r) \right) + (V_{\text{eff}}(r) - E) R_{E\ell}(r) = 0 \quad (9.16)$$

mit dem *effektiven Potential*

$$V_{\text{eff}}(r) := \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r), \quad (9.17)$$

in dem wie in der klassischen Mechanik auch ein Drehimpulsbeitrag auftritt.

Frage
Rechnen Sie (9.16) selbst nach
und bestätigen Sie (9.17).

9.1.4 Radiale Schrödingergleichung

Führen wir anstelle von $R_{E\ell}(r)$ die radiale Funktion $u_{E\ell}(r)$ durch

$$u_{E\ell}(r) := r R_{E\ell}(r) \quad (9.18)$$

ein, verschwindet die einfache Ableitung aus der radialen Schrödingergleichung (9.16). Sie lautet dann

$$u''_{E\ell}(r) - \frac{2\mu}{\hbar^2} (V_{\text{eff}}(r) - E) u_{E\ell}(r) = 0. \quad (9.19)$$

In dieser Form werden wir sie nun lösen. Zuvor lohnt es sich aber, ein stark vereinfachtes kugelsymmetrische Potential anzunehmen, nämlich einen kugelsymmetrischen, unendlich tiefen Potentialtopf,

$$V(r) = \begin{cases} 0 & (r \leq a) \\ \infty & (r > a) \end{cases}. \quad (9.20)$$

Wegen der unendlichen Höhe des Potentialtopfs muss $u_{E\ell}(r)$ bei $r = a$ auf Null fallen. Der Einfachheit halber lassen wir ab jetzt den Index E an der radialen Eigenfunktion weg und schreiben R_ℓ statt $R_{E\ell}$. Innerhalb des Potentialtopfs, also bei $r \leq a$, wird die Schrödingergleichung in der Form (9.16) auf

$$R''_\ell + \frac{2}{r} R'_\ell - \left(\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - k^2 \right) R_\ell = 0 \quad (9.21)$$

reduziert, wenn wir die Energie mittels

$$E := \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad (9.22)$$

durch die Wellenzahl k ausdrücken. Führen wir hier $x = kr$ als dimensionslose radiale Koordinate ein, wird die Gleichung (9.21) zu einer *Bessel'schen Differentialgleichung*,

$$x^2 R''_\ell + 2x R'_\ell + [x^2 - \ell(\ell+1)] R_\ell = 0. \quad (9.23)$$

Ihre Lösungen sind die sphärischen Besselfunktionen erster und zweiter Art, $j_\ell(x)$ und $y_\ell(x)$, von denen wir verlangen müssen, dass $j_\ell(ka) = 0 = y_\ell(ka)$ ist. Diese Bedingung bedeutet, dass k nur bestimmte, diskrete Werte annehmen kann, was zur Quantisierung der Energie der Zustände im Potentialtopf führt.

9.2 Radiale Eigenfunktionen

Kehren wir nun zum Wasserstoffatom zurück und setzen als potentielle Energie

$$V(r) = \frac{q_1 q_2}{r} = -\frac{Ze^2}{r} \quad (9.24)$$

ein. Von den radialen Eigenfunktionen müssen wir zunächst verlangen, dass sie quadratintegrabel sind, d.h. dass sie die *Integrabilitätsbedingung*

$$\int d^3x |\psi(t, \vec{x})|^2 < \infty \quad (9.25)$$

erfüllen. Mit Konsequenzen daraus werden wir uns zunächst befassen.

9.2.1 Verhalten an den Rändern

Wir setzen dazu

$$\psi(t, \vec{x}) = R_{E\ell} Y_{\ell m} = \frac{u_{E\ell}}{r} Y_{\ell m} \quad (9.26)$$

in die Integrabilitätsbedingung (9.25) ein und verwenden, dass die Kugelflächenfunktionen gerade so normiert sind, dass

$$\int d\Omega |Y_{\ell m}|^2 = 1 \quad (9.27)$$

ist; vgl. dazu (8.58). Dies führt in (9.25) zu

$$\int_0^\infty r^2 dr |R_{E\ell}|^2 = \int_0^\infty dr |u_{E\ell}|^2 < \infty. \quad (9.28)$$

Das Betragsquadrat der radialen Funktion $u_{E\ell}$ darf also bei $r \rightarrow 0$ nicht zu stark divergieren und muss für $r \rightarrow \infty$ genügend schnell abfallen. Nähern wir das Verhalten von $|u_{E\ell}|^2$ für $r \rightarrow 0$ und für $r \rightarrow \infty$ jeweils durch Potenzgesetze an, muss sowohl

$$|u_{E\ell}|^2 < \frac{c}{r^{1-\varepsilon}} \quad \text{für } r \rightarrow 0 \quad (9.29)$$

mit $\varepsilon > 0$ als auch

$$|u_{E\ell}|^2 < \frac{d}{r^{1+\delta}} \quad (9.30)$$

mit $\delta > 0$ gelten, wobei c und d positive Konstanten sind.

Zudem muss die potentielle Energie $V(r)$ für $r \rightarrow \infty$ schnell genug abfallen und für $r \rightarrow 0$ höchstens langsam genug divergieren. Geht $V(r)$ für $r \rightarrow \infty$ gegen null, geht die radiale Gleichung (9.19) für große r gegen

$$u_{E\ell}'' + \frac{2\mu}{\hbar^2} E u_{E\ell} \rightarrow 0. \quad (9.31)$$

Für positive Energien E gehen die Lösungen dann in ebene Wellen über, während sie für negative Energien exponentiell abfallen,

$$u_{E\ell} \rightarrow e^{-kr}, \quad (9.32)$$

wobei k durch (9.22) mit E zusammenhängt.

Für kleine r setzen wir

$$u_{E\ell}(r) = r^\alpha \sum_{s=0}^{\infty} a_s r^s \quad (9.33)$$

an und gehen damit und mit

$$u_{E\ell}''(r) = \sum_{s=0}^{\infty} (\alpha + s)(\alpha + s - 1) a_s r^{\alpha+s-2} \quad (9.34)$$

zurück nach (9.19). Wenn wir voraussetzen, dass $r^2 V(r) \rightarrow 0$ für $r \rightarrow 0$ geht, wie dies z.B. beim Coulomb-Potential der Fall ist, dominiert für kleine r das Zentrifugalpotential,

$$V_{\text{eff}}(r) \rightarrow \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2}. \quad (9.35)$$

Die Terme führender Ordnung sind dann proportional zu $r^{\alpha-2}$, und wir können uns darauf beschränken. Die Gleichung (9.19) liefert dann die Bedingung

$$\alpha(\alpha - 1) = \ell(\ell + 1) \quad (9.36)$$

für den Exponenten α , die für

$$\alpha = \ell + 1 \quad (9.37)$$

erfüllt wird. In niedrigster Ordnung in r nähert sich die radiale Funktion $R_{E\ell}$ daher dem Verhalten

$$R_{E\ell}(r) = \frac{u_{E\ell}}{r} = r^\ell (1 + a_1 r + \dots) \quad (9.38)$$

an. Nur für $\ell = 0$ bleibt sie bei $r = 0$ endlich, sonst fällt sie auf Null ab. Wie in der klassischen Mechanik verhindert der Drehimpuls, dass das Teilchen im kugelsymmetrischen Potential ins Zentrum gelangt.

9.2.2 Schrödingergleichung in dimensionsloser Form

Wir setzen nun (9.24) in (9.19) ein und erhalten zunächst

$$u_{E\ell}'' - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} u_{E\ell} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{r} + E \right) u_{E\ell} = 0. \quad (9.39)$$

Nun drücken wir den Radius durch den Bohr'schen Radius (1.37) aus,

$$a_B = \frac{\lambda_e}{\alpha} = \frac{\hbar}{\alpha m_e c}, \quad (9.40)$$

wobei α die in (1.32) eingeführte Feinstrukturkonstante ist,

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}. \quad (9.41)$$

Hier verwenden wir, dass wegen der geringen Masse des Elektrons in sehr guter Näherung $\mu \approx m_e$ ist. Ebenso drücken wir die Energie durch die Rydberg-Energie aus,

$$\text{Ry} = \frac{\alpha^2}{2} m_e c^2, \quad (9.42)$$

die in (1.36) definiert wurde.

Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom

Mit dem dimensionslosen Radius $\rho := r/a_B$ und der dimensionslosen Energie $\varepsilon := E/\text{Ry}$ geht die radiale Schrödingergleichung (9.39) in die dimensionslose Form

$$u_{E\ell}'' - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} u_{E\ell} + \left(\varepsilon + \frac{2Z}{\rho} \right) u_{E\ell} = 0 \quad (9.43)$$

über, worin jetzt der Strich die Ableitung nach ρ statt nach r bezeichnet.

Frage

Vollziehen Sie die Skalierung der radialen Schrödingergleichung nach, die von (9.39) auf (9.43) führt.

9.2.3 Radiale Eigenfunktionen für gebundene Zustände

Für gebundene Zustände muss $\varepsilon < 0$ sein, sodass wir dann $\varepsilon = -\kappa^2$ setzen können. Um sowohl dem exponentiellen Verhalten (9.32) fern vom Ursprung als auch dem Verhalten (9.38) nahe des Ursprungs gerecht zu werden, setzen wir

$$u_{E\ell}(r) = e^{-\kappa\rho} \rho^{\ell+1} \sum_{s=0}^{\infty} a_s \rho^s \quad (9.44)$$

an und kehren damit zur dimensionslosen Schrödingergleichung (9.43) zurück. Dies führt nach einer langen Rechnung, die mit dem Vergleich

der Vorfaktoren von Termen gleicher Potenzen von ρ endet, auf die Rekursionsrelation

$$a_{s+1} = \frac{2}{s+1} \frac{\kappa(s+\ell+1) - Z}{s+2\ell+2} a_s \quad (9.45)$$

Frage
Können sie die Rekursionsrelation (9.45) bestätigen?

für die Koeffizienten a_s . Sobald a_0 festgelegt ist, stehen also alle anderen Koeffizienten ebenfalls fest.

Für große s geht (9.45) in

$$a_{s+1} \approx \frac{2\kappa}{s} a_s \approx \frac{(2\kappa)^{s+1}}{s!} a_0 \quad (9.46)$$

über, weshalb sich die Funktion $u_{E\ell}$ aus (9.44) dem Ausdruck

$$u_{E\ell} \approx e^{-\kappa\rho} \rho^{\ell+1} (2\kappa a_0) \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(2\kappa\rho)^s}{s!} = 2\kappa a_0 e^{\kappa\rho} \rho^{\ell+1} \quad (9.47)$$

annähert. Um dieses exponentielle Anwachsen zu verhindern, muss die Summe bei irgendeinem endlichen $s = s_* \in \mathbb{N}_0$ abbrechen. Aufgrund von (9.45) geschieht dies dann, wenn für dieses s_*

$$\kappa(s_* + \ell + 1) = Z \quad (9.48)$$

gilt, woraus für die Energie

$$\frac{E}{\text{Ry}} = \varepsilon = -\kappa^2 = -\frac{Z^2}{(s_* + \ell + 1)^2} \quad (9.49)$$

folgt.

Energienstufen im Wasserstoffatom

Gebundene Zustände im Wasserstoffatom treten bei den Energien

$$E = -\frac{Z^2 \text{Ry}}{n^2} \quad (9.50)$$

auf, wobei $s_* + \ell + 1 =: n \in \mathbb{N}$ *Hauptquantenzahl* heißt.

Alle Zustände mit gleicher Hauptquantenzahl haben dieselbe Energie. Bei festem n kann die Drehimpulsquantenzahl ℓ die n Werte

$$0 \leq \ell \leq n-1 \quad (9.51)$$

durchlaufen, da $s_* \geq 0$ und $\ell \geq 0$ erfüllt sein müssen. Da es für jede Drehimpulsquantenzahl $(2\ell+1)$ Einstellungen der magnetischen Quantenzahl m gibt, gibt es für die Energie E mit der Hauptquantenzahl n

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2 \quad (9.52)$$

Einstellungen, d.h. die Energie E ist n^2 -fach entartet.

Um die radialen Eigenfunktionen $R_{E\ell}$ noch genauer zu charakterisieren, kehren wir noch einmal zu (9.43) zurück, skalieren $\rho := x/(2\kappa)$, verwenden $\varepsilon = -\kappa^2$ und verwenden (9.49) in der Form $Z = n\kappa$. Dann geht (9.43) in die Gleichung

$$u_{E\ell}'' + \left(\frac{n}{x} - \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} - \frac{1}{4} \right) u_{E\ell} = 0 \quad (9.53)$$

über. Hier setzen wir

$$u_{E\ell}(x) = e^{-x/2} x^{\ell+1} G_{n\ell}(x) \quad (9.54)$$

und erhalten nach etlichen Umformungsschritten

$$xG_{n\ell}'' + (2\ell + 2 - x)G_{n\ell}' + (n - \ell - 1)G_{n\ell} = 0. \quad (9.55)$$

Die Lösungen dieser *Laguerre'schen Differentialgleichung* sind die *zugeordneten Laguerre-Polynome*

$$G_{n\ell}(x) = L_{n+\ell}^{(2\ell+1)}(x). \quad (9.56)$$

Setzen wir $x_n := 2\kappa\rho = 2Z\rho/n$, erhalten wir das folgende Ergebnis:

Radiale Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

Die radialen Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms mit den Quantenzahlen (n, ℓ) lauten

$$R_{n\ell}(x_n) = -N_{n\ell} e^{-x_n/2} x_n^\ell L_{n+\ell}^{(2\ell+1)}(x_n), \quad (9.57)$$

wobei der Normierungsfaktor

$$N_{n\ell} := \left(\frac{2Z}{n} \right)^3 \frac{(n - \ell - 1)!}{2n[(n + \ell)!]^3} \quad (9.58)$$

auftritt.

Frage

Vollziehen Sie die Umformung von (9.53) zu (9.55) im Detail nach.

9.2.4 Algebraische Lösung

Auf Wolfgang Pauli geht eine algebraische Bestimmung der Energie-Eigenwerte des Wasserstoffatoms zurück, die hier noch skizziert werden soll. Ausgangspunkt ist der aus der Behandlung des Kepler-Problems in der klassischen Mechanik bekannte Laplace-Runge-Lenz-Vektor

$$\vec{Q} := \frac{1}{\mu\gamma} \vec{p} \times \vec{L} - \frac{\vec{x}}{r}, \quad (9.59)$$

wobei γ die Amplitude der potentiellen Energie

$$V(r) = -\frac{\gamma}{r} \quad (9.60)$$

ist. Beim Kepler-Problem ist $\gamma = Gm_1m_2$, beim Wasserstoffatom ist $\gamma = -Ze^2$ (vgl. Theoretische Physik I, Unterabschnitt 6.2.7). Wenn die potentielle Energie wie r^{-1} abfällt, ist $\vec{Q}$ eine weitere Erhaltungsgröße.

Wir übertragen $\vec{Q}$ in die Quantenmechanik, indem wir den hermiteschen Operator

$$\hat{Q} := \frac{1}{2\mu\gamma} (\hat{p} \times \hat{L} - \hat{L} \times \hat{p}) - \frac{\hat{x}}{r} \quad (9.61)$$

definieren. Da $\hat{Q}$ für ein r^{-1} -Potential erhalten ist, vertauscht er mit dem Hamiltonoperator, $[\hat{Q}, \hat{H}] = 0$. Weiterhin führen wir den Operator

$$\hat{K} := \sqrt{-\frac{\mu\gamma^2}{2\hat{H}}} \hat{Q} \quad (9.62)$$

ein, der die Dimension eines Drehimpulses hat, und kombinieren ihn mit dem Drehimpuls selbst in den beiden Operatoren

$$\hat{U} := \frac{1}{2} (\hat{L} + \hat{K}), \quad \hat{V} := \frac{1}{2} (\hat{L} - \hat{K}). \quad (9.63)$$

Der Hamiltonoperator kann nach großer Mühe durch $\hat{L}$ und $\hat{K}$ bzw. durch $\hat{U}$ und $\hat{V}$ ausgedrückt werden,

$$\hat{H} = -\frac{\mu\gamma^2}{2} \frac{1}{\hat{L}^2 + \hat{K}^2 + \hbar^2} = -\frac{\mu\gamma^2}{2} \frac{1}{2\hat{U}^2 + 2\hat{V}^2 + \hbar^2}. \quad (9.64)$$

Da $\hat{L}$ und $\hat{K}$ aufeinander senkrecht stehen, $\hat{L} \cdot \hat{K} = 0$, gilt $\hat{U}^2 = \hat{V}^2$, d.h. die Quadrate dieser beiden Operatoren haben dieselben Eigenwerte. Außerdem erfüllen sie dieselbe Lie-Algebra (8.18) wie Drehimpulsoperatoren und sind daher selbst welche,

$$[\hat{U}_i, \hat{U}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{U}_k, \quad [\hat{V}_i, \hat{V}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{V}_k. \quad (9.65)$$

Ihre Eigenwerte müssen daher wie bei jedem Drehimpuls durch $\hbar^2 j(j+1)$ mit $j \in \mathbb{N}_0/2$ gegeben sein, woraus für die Eigenwerte des Hamiltonoperators (9.65) folgt

$$E_j = -\frac{\mu\gamma^2}{2\hbar^2} \frac{1}{4j(j+1)+1} = -\frac{\mu\gamma^2}{2\hbar^2} \frac{1}{(2j+1)^2}. \quad (9.66)$$

Für $j \in \mathbb{N}_0/2$ ist $(2j+1) \in \mathbb{N}$ eine natürliche Zahl, die wir mit n bezeichnen. Mit

$$\frac{\mu\gamma^2}{2\hbar^2} = \frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2} = Z^2 \text{Ry} \quad (9.67)$$

erhalten wir das Ergebnis (9.50) zurück.

Kapitel 10

Elektromagnetische Felder und Spin

10.1 Teilchen in Feldern

10.1.1 Hamiltonoperator in elektromagnetischen Feldern

Um zu untersuchen, wie sich quantenmechanische Teilchen in elektromagnetischen Feldern verhalten, beginnen wir mit der Wirkung eines freien Teilchens, allerdings in speziell-relativistischer Form. Sie lautet schlicht

$$S = -mc^2 \int_1^2 ds, \quad (10.1)$$

wobei ds die infinitesimale Eigenzeit ist, die für das Teilchen vergeht, wenn es sich um ein infinitesimales Stück $d\vec{x}$ längs des Weges von 1 nach 2 weiterbewegt. Die Eigenzeit ist

$$ds = \sqrt{1 - \vec{\beta}^2} dt, \quad (10.2)$$

wenn $\vec{\beta} = \vec{v}/c$ die Geschwindigkeit in Einheiten der Lichtgeschwindigkeit ist. Die Lagrangefunktion ist also

$$L = -mc^2 \sqrt{1 - \vec{\beta}^2}, \quad (10.3)$$

woraus der kanonisch-konjugierte Impuls

$$\vec{p} = \frac{1}{c} \frac{\partial L}{\partial \vec{\beta}} = \frac{mc\vec{\beta}}{\sqrt{1 - \vec{\beta}^2}} = \gamma m\vec{v} \quad (10.4)$$

folgt. Dabei ist $\gamma := (1 - \vec{\beta}^2)^{-1/2}$ der relativistische Lorentz-Faktor. Im nichtrelativistischen Grenzfall ist $\gamma \approx 1$, und wir erhalten aus (10.4) den üblichen Ausdruck $\vec{p} = m\vec{v}$ für den Impuls zurück.

In einem elektromagnetischen Feld kommt ein Term zur Wirkung hinzu, der die Kopplung geladener Teilchen an das Feld beschreibt. In kovarianter Schreibweise, ausgedrückt durch die Viererstromdichte j^μ und das Viererpotential A^μ , lautet die Wirkung dann

$$S = -mc^2 \int_1^2 \sqrt{1 - \vec{\beta}^2} dt + \frac{1}{c} \int d^4x j^\mu A_\mu. \quad (10.5)$$

Die Viererstromdichte und das Viererpotential haben die Komponenten

$$j^\mu = \begin{pmatrix} \rho c \\ \rho \vec{v} \end{pmatrix}, \quad A^\mu = \begin{pmatrix} \Phi \\ \vec{A} \end{pmatrix}, \quad (10.6)$$

wenn ρ die räumliche Ladungsdichte, $\vec{v}$ deren Geschwindigkeit, Φ das elektrostatische Potential und $\vec{A}$ das Vektorpotential sind. Damit ist

$$j^\mu A_\mu = -\rho c \Phi + \rho \vec{v} \cdot \vec{A}. \quad (10.7)$$

Frage
Begründen Sie das Minuszeichen in (10.7).

Für ein Punktteilchen wie z.B. ein Elektron mit der Ladung q am Ort $\vec{y}$ ist die Ladungsdichte

$$\rho(\vec{x}) = q \delta(\vec{x} - \vec{y}) \quad (10.8)$$

durch eine Delta-Distribution gegeben. Der räumliche Anteil des Integrals über d^4x in der Wirkung (10.5) ersetzt dann einfach die Ladungsdichte ρ durch die Ladung q , und die Wirkung nimmt die Form

$$S = -mc^2 \int_1^2 \sqrt{1 - \vec{\beta}^2} dt + \frac{q}{c} \int_1^2 (\vec{v} \cdot \vec{A} - c\Phi) dt \quad (10.9)$$

an. Die Lagrangefunktion eines geladenen Teilchens in einem elektromagnetischen Feld lautet also

$$L = -mc^2 \sqrt{1 - \vec{\beta}^2} - q\Phi + q\vec{\beta} \cdot \vec{A}, \quad (10.10)$$

und wir erhalten daraus den kanonisch-konjugierten Impuls

$$\vec{p} = \frac{1}{c} \frac{\partial L}{\partial \vec{\beta}} = \gamma m \vec{v} + \frac{q}{c} \vec{A}. \quad (10.11)$$

Hamiltonfunktion im elektromagnetischen Feld

Die übliche Legendre-Transformation überführt die Lagrange- und die Hamiltonfunktion

$$H = \vec{v} \cdot \vec{p} - L = \gamma mc^2 + q\Phi, \quad (10.12)$$

wobei der Lorentz-Faktor γ nun durch den Impuls $\vec{p}$ aus (10.11) anstelle der Geschwindigkeit $\vec{\beta}$ geschrieben werden muss.

In niedrigster nichtrelativistischer Näherung sind

$$\vec{p} \approx m\vec{v} + \frac{q}{c} \vec{A} \quad \Rightarrow \quad \vec{v} \approx \frac{1}{m} \left(\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right) \quad (10.13)$$

und

$$\begin{aligned} H &\approx mc^2 + \frac{m}{2} \vec{v}^2 + q\Phi \\ &= mc^2 + \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 + q\Phi . \end{aligned} \quad (10.14)$$

Für unsere nichtrelativistische Quantenmechanik übernehmen wir diese Hamiltonfunktion ohne die Ruheenergie mc^2 als Hamiltonoperator, indem wir den Impuls durch den Impulsoperator und die Ortskoordinaten in den elektromagnetischen Potentialen durch den Ortsoperator ersetzen. Außerdem ersetzen wir noch die Masse m durch die reduzierte Masse μ , um späteren Verwechslungen mit der magnetischen Quantenzahl vorzubeugen.

Hamiltonoperator eines geladenen Teilchens im elektromagnetischen Feld

Der nichtrelativistische Hamiltonoperator für ein Punktteilchen der Masse μ und der Ladung q in einem elektromagnetischen Feld mit den Potentialen Φ und $\vec{A}$ lautet

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \left(\hat{p}^2 - \frac{q}{c} \vec{A}(\hat{x}) \right)^2 + q\Phi(\hat{x}) \quad (10.15)$$

Der Ausdruck

$$\hat{\pi} := \hat{p} - \frac{q}{c} \vec{A}(\hat{x}) \quad (10.16)$$

heißt *kinetischer Impuls*.

10.1.2 Aharonov-Bohm-Effekt

Es mag merkwürdig erscheinen, dass statt der elektromagnetischen Felder die Potentiale in der Hamiltonfunktion bzw. im Hamiltonoperator auftauchen, weil die Potentiale nicht eindeutig sind, sondern durch Eichtransformationen der Form

$$(\Phi, \vec{A}) \rightarrow \left(\Phi + \frac{1}{c} \dot{f}, \vec{A} + \vec{\nabla} f \right) \quad (10.17)$$

mit beliebigen Funktionen $f(t, \vec{x})$ verändert werden können. Und in der Tat sieht es zunächst so aus, als hingen die Wellenfunktionen geladener Teilchen in Magnetfeldern vom Vektorpotential $\vec{A}$ ab.

Betrachten wir ein positiv geladenes Teilchen, $q > 0$, in einem Vektorpotential $\vec{A}$ außerhalb eines Magnetfeldes, $\vec{B} = 0$. Eine solche Situation ist möglich, weil das Vektorpotential eines Magnetfeldes auch in solchen Raumbereichen nicht verschwindet, wo $\vec{B} = 0$ ist. Der Stokes'sche Satz, angewandt auf die Beziehung $\vec{\nabla} \times \vec{A} = \vec{B}$, ergibt

$$\oint_{\partial D} \vec{A} \cdot d\vec{x} = \int_D \vec{B} \cdot d\vec{a} , \quad (10.18)$$

wobei D eine Fläche im dreidimensionalen Raum und ∂D ihr Rand sind. Wenn der Rand ∂D durch einen Bereich verläuft, in dem $\vec{B} = 0$ ist, ist die rechte Seite der konstante magnetische Fluss durch die Fläche D , unabhängig davon, wie die Randkurve aussieht.

Wenn $\vec{B} = 0$, aber $\vec{A} \neq 0$ sind, vertauschen die Komponenten des kinetischen Impulses $\hat{p} - q\vec{A}/c$,

$$\left[\hat{p}_i - \frac{q}{c}A_i, \hat{p}_j - \frac{q}{c}A_j \right] = 0. \quad (10.19)$$

Dies wird sofort klar, wenn wir zunächst berücksichtigen, dass sowohl die Komponenten des Impulses $\hat{p}$ als auch diejenigen des Vektorpotentials $\vec{A}$ vertauschen, sodass von dem Kommutator (10.19) nur die Summe

$$[\partial_i, A_j] + [A_i, \partial_j] \quad (10.20)$$

zu bestimmen bleibt. Sie ergibt aber

$$[\partial_i, A_j] + [A_i, \partial_j] = \partial_i A_j - \partial_j A_i, \quad (10.21)$$

was für alle Kombinationen aus i und $j \neq i$ eine Komponente des Magnetfeldes $\vec{B}$ ergibt, das nach Voraussetzung verschwindet.

Damit vertauscht auch der Hamiltonoperator mit allen Komponenten des kinetischen Impulses,

$$\left[\hat{H}, \hat{p} - \frac{q}{c}\vec{A} \right] = 0. \quad (10.22)$$

Eigenfunktionen des Hamiltonoperators sind als zugleich Eigenfunktionen des kinetischen Impulses, sodass es zur Lösung der Schrödingergleichung ausreicht, Lösungen der Gleichung

$$\left(\hat{p} - \frac{q}{c}\vec{A} \right) \psi = \vec{p}_0 \psi \quad (10.23)$$

oder, in Ortsdarstellung,

$$-i\hbar \vec{\nabla} \psi = \left(\vec{p}_0 + \frac{q}{c}\vec{A} \right) \psi \quad (10.24)$$

zu suchen. Sie lauten

$$\psi = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\vec{p}_0 \cdot \vec{x}\right) \exp\left(\frac{iq}{\hbar c} \int_{\vec{x}_0}^{\vec{x}} \vec{A} \cdot d\vec{x}'\right), \quad (10.25)$$

wobei über das Vektorpotential $\vec{A}$ von einem beliebigen Anfangspunkt längs eines beliebigen Wegs nach $\vec{x}$ integriert werden muss. In der Tat erhält also die Wellenfunktion ψ einen Phasenfaktor, der vom Vektorpotential abhängt! Dies wird als *Aharonov-Bohm-Effekt* bezeichnet.

Phasenfaktoren allein sind aber nicht messbar, weil allein das Betragsquadrat der Wellenfunktion über die Wahrscheinlichkeit von Messungen

entscheidet. *Phasendifferenzen* dagegen könnten durch Interferenz zweier Teilchenstrahlen beobachtbar werden. Betrachten wir deswegen zwei Teilchen, die vom selben Anfangspunkt $\vec{x}_0$ ausgehen, längs verschiedener Bahnen durch ein Vektorpotential laufen und am Punkt $\vec{x}$ zur Interferenz gebracht werden. Die Phasendifferenz zwischen den beiden Teilchen beträgt dann

$$\int_{\vec{x}_0}^{\vec{x}} \vec{A} \cdot d\vec{x}_1 - \int_{\vec{x}_0}^{\vec{x}} \vec{A} \cdot d\vec{x}_2 = \oint \vec{A} \cdot d\vec{x}, \quad (10.26)$$

wobei der Index an $d\vec{x}_1$ und $d\vec{x}_2$ die beiden Wege kennzeichnet. Das geschlossene Wegintegral über $\vec{A}$ ergibt aber, wie wir bereits gesehen haben, den von der Eichung des Vektorpotentials unabhängigen magnetischen Fluss, den die beiden Wege einschließen. In allen bisher konstruierten Beispielen ebenso wie in allen Messungen hat sich der Aharonov-Bohm-Effekt als abwesend erwiesen.

10.1.3 Geladene Teilchen im homogenen Magnetfeld

Für homogene Magnetfelder, $\vec{B} = \text{const}$, kann das Vektorpotential $\vec{A}$ durch

$$\vec{A} = -\frac{1}{2} \vec{x} \times \vec{B} \quad (10.27)$$

geschrieben werden. Wenden wir nämlich die Rotation auf (10.27) an, folgt

$$\begin{aligned} (\vec{\nabla} \times \vec{A})_i &= -\frac{1}{2} \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{klm} \partial_j x_l B_m = -\frac{1}{2} (\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) \delta_{jl} B_m \\ &= -\frac{1}{2} (\delta_{ij} \delta_{jm} - 3\delta_{im}) B_m = \delta_{im} B_m = B_i. \end{aligned} \quad (10.28)$$

Zudem verschwindet offenbar die Divergenz von $\vec{A}$, d.h. das Vektorpotential aus (10.27) ist Coulomb-geeicht.

Nun schreiben wir zunächst das Quadrat des kinetischen Impulses aus dem Hamiltonoperator (10.15) aus. Dabei müssen wir beachten, dass der Impuls $\hat{p}$ in der Regel nicht mit dem Vektorpotential vertauscht, weil das Vektorpotential vom Ort abhängt. Wir erhalten zunächst

$$\left(\hat{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 = \hat{p}^2 - \frac{q}{c} \vec{A} \cdot \hat{p} - \frac{q}{c} \hat{p} \cdot \vec{A} + \frac{q^2}{c^2} \vec{A}^2. \quad (10.29)$$

In dem Beitrag $\hat{p} \cdot \vec{A}$ wirkt $\hat{p}$ zunächst auf $\vec{A}$, dann auf die danach folgende Wellenfunktion,

$$\hat{p} \cdot \vec{A} = -i\hbar \vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \hat{p}. \quad (10.30)$$

In Coulomb-Eichung ist aber $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, sodass der erste Beitrag auf der rechten Seite verschwindet. Damit lautet das kinetische Impulsquadrat (10.29)

$$\left(\hat{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 = \hat{p}^2 - \frac{2q}{c} \vec{A} \cdot \hat{p} + \frac{q^2}{c^2} \vec{A}^2. \quad (10.31)$$

Wegen der zyklischen Vertauschbarkeit unter dem Spatprodukt gilt

$$\vec{A} \cdot \hat{p} = -\frac{1}{2} (\vec{x} \times \vec{B}) \cdot \hat{p} = -\frac{1}{2} (\hat{p} \times \vec{x}) \cdot \vec{B} = \frac{1}{2} \vec{B} \cdot \hat{L}, \quad (10.32)$$

wobei wir im letzten Schritt den Drehimpulsoperator $\hat{L}$ identifiziert haben. Für das Quadrat des Vektorpotentials erhalten wir

$$\vec{A}^2 = \frac{1}{4} r^2 B^2 \sin^2 \alpha, \quad (10.33)$$

wenn α der Winkel zwischen dem Ortsvektor $\vec{x}$ und dem Magnetfeld $\vec{B}$ und $r = |\vec{x}|$ sind.

Schließlich orientieren wir das Koordinatensystem so, dass $\vec{B}$ in Richtung der z -Achse zeigt, $\vec{B} = B\vec{e}_z$, und führen Zylinderkoordinaten ein, sodass der Zylinderradius

$$\rho = r \sin \alpha \quad (10.34)$$

an die Stelle des Radius r tritt. Damit können wir das kinetische Impulsquadrat aus (10.31) in die Form

$$\left(\hat{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 = \hat{p}^2 - \frac{q}{c} B \hat{L}_3 + \frac{q^2}{4c^2} B^2 \rho^2 \quad (10.35)$$

gebracht werden kann.

Darin ersetzen wir noch das Magnetfeld durch die *Zyklotronfrequenz*

$$\omega_B = \frac{qB}{\mu c}, \quad (10.36)$$

setzen das Ergebnis (10.35) in den Hamiltonoperator (10.15) ein und erhalten

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}^2 - \frac{\omega_B}{2} \hat{L}_3 + \frac{\mu\omega_B^2}{8} \rho^2 + q\Phi. \quad (10.37)$$

Das elektrostatische Potential werden wir nun zunächst vernachlässigen, $\Phi = 0$. Es liegt natürlich nahe, den Laplaceoperator ebenfalls in Zylinderkoordinaten auszudrücken,

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{1}{\rho} \partial_\rho (\rho \partial_\rho) + \frac{1}{\rho^2} \partial_\varphi^2 + \partial_z^2, \quad (10.38)$$

und für die Wellenfunktion den Separationsansatz

$$\psi(\rho, \varphi, z) = \psi_0 R(\rho) e^{im\varphi} e^{ik_z z} \quad (10.39)$$

mit der hier unerheblichen Amplitude ψ_0 zu wählen. Dann gilt

$$\hat{L}_3 \psi = \hbar m \psi, \quad \partial_\varphi^2 \psi = -m^2 \psi, \quad \partial_z^2 \psi = -k_z^2 \psi, \quad (10.40)$$

und die zeitunabhängige Schrödingergleichung lautet

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\partial_\rho^2 + \frac{\partial_\rho}{\rho} - \frac{m^2}{\rho^2} - k_z^2 \right) - \frac{m\hbar\omega_B}{2} + \frac{\mu\omega_B^2}{8} \rho^2 \right] \psi = E\psi. \quad (10.41)$$

Die von φ und z abhängigen Faktoren von ψ fallen ebenso heraus wie die Amplitude ψ_0 , und übrig bleibt eine gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung für die radiale Funktion $R(\rho)$,

$$R'' + \frac{R'}{\rho} - \left(\frac{m^2}{\rho^2} + \frac{\mu^2 \omega_B^2 \rho^2}{4\hbar^2} \right) R = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2\mu} + \frac{m\hbar\omega_B}{2} \right) R. \quad (10.42)$$

Diese Differentialgleichung ist nicht schwierig, aber langwierig zu lösen. Sie führt auf die sogenannten *Landau-Niveaus* bzw. *Landau-Orbitale*.

10.1.4 Zeeman-Effekt

Oft kann derjenige Term im Hamiltonoperator vernachlässigt werden, der quadratisch im Vektorpotential ist. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn sichtbares Licht mit einem Atom wechselwirkt: Dann ist die Bindungsenergie der Elektronen erheblich größer als die Feldenergie des Lichts. Dann vereinfacht sich der Hamiltonoperator (10.37) mit konstantem, aber schwachem Magnetfeld zu

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 - \frac{\omega_B}{2} \hat{L}_3 + q\Phi. \quad (10.43)$$

Ihn wenden wir nun auf ein Wasserstoffatom an, d.h. wir setzen $\Phi = q/r$ und $q = -e$. Dann ist der Hamiltonoperator (10.43) gleich demjenigen des ungestörten Wasserstoffatoms, ergänzt durch einen Beitrag des Magnetfeldes,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{\omega_B}{2} \hat{L}_3. \quad (10.44)$$

Die Eigenzustände des ungestörten Hamiltonoperators des Wasserstoffatoms kennen wir. Wir hatten sie mit $|n\ell m\rangle$ angegeben, wobei n die Hauptquantenzahl, ℓ die Drehimpuls-Quantenzahl und m die magnetische Quantenzahl waren. Diese Zustände sind zugleich Eigenzustände des Drehimpulsoperators $\hat{L}_3$. Deswegen ergibt der Hamiltonoperator (10.44), angewandt auf $|n\ell m\rangle$,

$$\hat{H}|n\ell m\rangle = E|n\ell m\rangle = \left(E_n - \frac{m\hbar\omega_B}{2} \right) |n\ell m\rangle, \quad (10.45)$$

wobei E_n die Energieeigenwerte (9.50) des ungestörten Hamiltonoperators sind.

Zeeman-Effekt

Das Magnetfeld ändert also diese Energieeigenwerte des Wasserstoffatoms um den Betrag

$$\Delta E = -\frac{m\hbar\omega_B}{2} = B\mu_B m, \quad (10.46)$$

der offensichtlich von der magnetischen Quantenzahl abhängt und damit die Entartung der Eigenzustände teilweise aufhebt. Die Energieverschiebung (10.46) wird als *Zeeman-Effekt* bezeichnet.

Im zweiten Schritt in (10.46) wurde das *Bohr'sche Magneton*

$$\mu_B := \frac{e\hbar}{2\mu c} \quad (10.47)$$

eingeführt.

10.2 Spin

10.2.1 Experimente zum Spin

Experimente zeigen, dass Elektronen einen weiteren inneren Freiheitsgrad haben, den Spin. Er zeigt sich z.B. im *Einstein-de Haas-Effekt* und im *Stern-Gerlach-Versuch*.

Hängt man einen zylindrischen Eisenstab längs seiner Symmetrieachse an einem Torsionsfaden zentral in eine gleichfalls zylindrische Spule und legt dann plötzlich eine Spannung an die Spule an, dreht sich der Eisenstab um die Spulenachse, obwohl das rotationssymmetrische Magnetfeld kein makroskopisches Drehmoment auf den Eisenstab ausüben kann. Der Grund für die Drehung kann nur ein Drehmoment sein, das durch die Wechselwirkung des Magnetfeldes mit mikroskopischen magnetischen Momenten im Eisenstab hervorgerufen wird. Diesen Effekt sagte Albert Einstein 1915 vorher und wies ihn im selben Jahr zusammen mit Wander Johannes de Haas nach.

Otto Stern und Walter Gerlach schickten 1922 einen Strahl von Silberatomen durch ein Magnetfeld, das quer zur Strahlrichtung stark inhomogen war, und fingen die Silberatome hinter dem Magnetfeld auf einem Schirm auf. Sie wiesen zwei gleich starke Flecken statt eines Fleckens nach und zeigten damit, dass das Magnetfeld den Strahl senkrecht zu seiner Bewegungsrichtung aufspalten konnte. Sie führten dies darauf zurück, dass Silberatomen ein magnetisches Moment zugeordnet werden muss. Klassisch sollte sich aber eine kontinuierliche *Aufweitung* des Strahls ergeben statt einer *Aufspaltung* in zwei Teile, weil die magnetischen Momente der Silberatome in klassischer Betrachtung beliebig relativ zum Magnetfeld ausgerichtet sein sollten. Die Aufspaltung in zwei Teilstrahlen zeigte dagegen, dass es für die magnetischen Momente der Silberatome nur zwei Möglichkeiten geben kann, sich im Magnetfeld auszurichten. Diese zweifache Richtungsquantelung entspricht einem halbzahligen Drehimpuls, der aufgrund der Quantenmechanik des Bahndrehimpulses nicht zu erwarten war. Die Besonderheit der Silberatome besteht darin, dass ihr Spin allein durch den Spin des äußersten Elektrons bestimmt ist und dass sie natürlich, weil sie neutral sind, nicht der Lorentzkraft im Magnetfeld unterliegen.

Spin

Wir müssen quantenmechanischen Teilchen also einen weiteren Freiheitsgrad geben, den *Spin*, der die Eigenschaften eines Drehimpulses mit halbzahligen Eigenwerten hat.

10.2.2 Mathematische Darstellung

Aus der Behandlung des Drehimpulses wissen wir bereits, dass ein Operator mit der Lie-Algebra (8.18) des Bahndrehimpulses ganz- und halbzahlige Eigenwerte haben kann, während dem Bahndrehimpuls allein nur ganzzahlige Eigenwerte zukommen. Aus dieser Perspektive ist der experimentelle Befund, dass in der Quantenmechanik auch halbzahlige Drehimpulse auftreten, nicht überraschend. Dennoch träge die Vorstellung nicht zu, dass das magnetische Moment, das sowohl im Einstein-de Haas- als auch im Stern-Gerlach-Versuch nachgewiesen wurde, durch die einfache Rotation einer kleinen geladenen Kugel zustande käme.

Landé-Faktor

Es stellt sich nämlich heraus, dass das magnetische Moment $\vec{m}$ eines Teilchens mit Drehimpuls $\vec{J}$ gegenüber dieser Erwartung durch den sogenannten Landé-Faktor g erhöht ist,

$$|\vec{m}| = \frac{ge}{2\mu c} |\vec{J}|. \quad (10.48)$$

In einer Näherung, die für unsere Zwecke genügt, ist für das Elektron $g = 2$.

Abstrakt beschreiben wir den Spin entsprechend der zweifachen Richtungsquantelung durch zwei Eigenzustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ und kombinieren daraus allgemeine Spinzustände

$$|s\rangle = \alpha |\uparrow\rangle + \beta |\downarrow\rangle, \quad \alpha, \beta \in \mathbb{C}, \quad (10.49)$$

wobei α und β die Bedingung $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ erfüllen müssen. Der Spinoperator $\hat{S}$ muss die Lie-Algebra (8.18) eines Drehimpulsoperators erfüllen,

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{S}_k. \quad (10.50)$$

Wie jeder Drehimpuls muss er die Eigenwertgleichungen $\hat{S}^2 |jm\rangle = \hbar^2 j(j+1) |jm\rangle$ und $\hat{S}_3 |jm\rangle = \hbar m |jm\rangle$ erfüllen. Wegen $j = 1/2$ müssen demnach

$$\hat{S}^2 |\uparrow\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\uparrow\rangle = \hat{S}^2 |\downarrow\rangle \quad (10.51)$$

und

$$\hat{S}_3 |\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle, \quad \hat{S}_3 |\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle \quad (10.52)$$

gelten. Ebenso können wir entsprechende Leiteroperatoren $\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_1 \pm i\hat{S}_2$ einführen, deren Auswirkungen

$$\hat{S}_-|\uparrow\rangle = \hbar|\downarrow\rangle, \quad \hat{S}_+|\downarrow\rangle = \hbar|\uparrow\rangle \quad (10.53)$$

sind; vgl. dazu (8.26) und (8.27).

Konkret können die beiden Eigenzustände durch Vektoren aus $\mathbb{C}^2$ dargestellt werden,

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (10.54)$$

aus denen sich *Spinoren*

$$|s\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (10.55)$$

bilden lassen. Der Spinoperator $\hat{S}$ kann dann durch die Pauli-Matrizen dargestellt werden, die uns bereits in (3.12) und (7.10) begegnet sind,

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}. \quad (10.56)$$

Spinoren

Beachten Sie, dass die Spinoren zwar Vektoren aus $\mathbb{C}^2$ sind, aber keine Vektoren im Ortsraum, weil sie sich bei Koordinatendrehungen anders transformieren.

Drehungen der Spinoren werden durch den Spinoperator $\hat{S}_3$ erzeugt, transformieren also den Spinor (10.55) gemäß

$$\begin{pmatrix} \alpha' \\ \beta' \end{pmatrix} = \exp\left(\frac{i\varphi}{\hbar} \hat{S}_3\right) \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \exp\left(\frac{i\varphi}{2} \sigma_3\right) \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}. \quad (10.57)$$

Unter Verwendung von $\sigma_3^2 = I$ und mit Rückgriff auf (4.28) oder (7.14) lässt sich leicht zeigen, dass dieses Transformationsverhalten in der Form

$$\begin{pmatrix} \alpha' \\ \beta' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (10.58)$$

geschrieben werden kann, während Drehungen im zweidimensionalen Ortsraum der Transformation

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \quad (10.59)$$

entsprechen.

Ein magnetisches Moment $\vec{m}$ in einem Magnetfeld $\vec{B}$ hat klassisch die potentielle Energie $-\vec{m} \cdot \vec{B}$. Entsprechend lautet der Hamiltonoperator für einen einzelnen Spin in einem Magnetfeld, das wir lokal in Richtung der z -Achse ausrichten,

$$\hat{H} = -\hat{m} \cdot \vec{B} = \frac{g}{2} \mu_B B \sigma_3, \quad (10.60)$$

wobei wir die Definitionen des Landé-Faktors in (10.48) und des Bohr'schen Magnetons in (10.48) bemüht haben.

Spinpräzession

Mit dem Zeitentwicklungsoperator (4.15) können wir die Zeitentwicklung eines Spins im Magnetfeld gleich

$$|s(t)\rangle = \exp(i\omega_L t \sigma_3) |s(0)\rangle \quad (10.61)$$

angeben, wobei die *Larmorfrequenz*

$$\omega_L := \frac{g}{2\hbar} \mu_B B \quad (10.62)$$

auftritt.

Gleichung (10.61) beschreibt die *Spinpräzession* im Magnetfeld.

10.2.3 Elektronenzustände im Ortsraum

Da der Spin ein unabhängiger weiterer Freiheitsgrad ist, kommutiert der Spinoperator $\hat{S}$ mit dem Orts-, dem Impuls- und dem Bahndrehimpulsoperator,

$$[\hat{S}, \hat{x}] = 0 = [\hat{S}, \hat{p}] = [\hat{S}, \hat{L}]. \quad (10.63)$$

Deswegen können wir Spinzustände aus Ortsraumzuständen $|\vec{x}\rangle$ einfach durch das Tensorprodukt

$$|\vec{x} \uparrow\rangle = |\vec{x}\rangle \otimes |\uparrow\rangle \quad (10.64)$$

darstellen. In Ortsdarstellung erhalten wir dann eine *Spinor-Wellenfunktion*

$$\psi(\vec{x}) = \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(\vec{x}) \\ \psi_{\downarrow}(\vec{x}) \end{pmatrix}. \quad (10.65)$$

Während der Bahndrehimpulsoperator $\hat{L}$ nur auf den ersten Faktor in (10.64) wirken darf, wirkt der Spinoperator $\hat{S}$ nur auf den zweiten. Wir drücken dies anhand des Operatorprodukts durch

$$\hat{L} \rightarrow \hat{L} \otimes \hat{I}, \quad \hat{S} \rightarrow \hat{I} \otimes \hat{S} \quad (10.66)$$

aus.

Der Hamiltonoperator (10.43) für ein Teilchen mit Ladung q in einem homogenen Magnetfeld in z -Richtung lautet dann

$$\hat{H} = \left(\frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{\omega_B}{2} \hat{L}_3 + q\Phi \right) \otimes \hat{I} + \hat{I} \otimes \mu_B B \sigma_3. \quad (10.67)$$

Nehmen wir nun ein Elektron in einem Wasserstoffatom an, dessen Landé-Faktor (mit ausreichender Genauigkeit) $g = 2$ ist, dann können

wir den Hamiltonoperator zu

$$\hat{H} = \hat{H}_0 \otimes \hat{I} + \mu_B \left(\frac{\hat{L}_3}{\hbar} \otimes \hat{I} + \hat{I} \otimes \sigma_3 \right) B \quad (10.68)$$

umschreiben, wobei wiederum $\hat{H}_0$ der Hamiltonoperator des ungestörten Wasserstoffatoms ist.

Paschen-Back-Effekt

Wenden wir den Störoperator

$$\Delta \hat{H} := \mu_B \left(\frac{\hat{L}_3}{\hbar} \otimes \hat{I} + \hat{I} \otimes \sigma_3 \right) B \quad (10.69)$$

auf die Spinor-Wellenfunktionen

$$\psi_{n\ell m\uparrow} = \begin{pmatrix} \psi_{n\ell m} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \psi_{n\ell m\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{n\ell m} \end{pmatrix} \quad (10.70)$$

an, erhalten wir die Ergebnisse

$$\begin{aligned} \Delta \hat{H} \psi_{n\ell m\uparrow} &= \mu_B (m+1) B \psi_{n\ell m\uparrow}, \\ \Delta \hat{H} \psi_{n\ell m\downarrow} &= \mu_B (m-1) B \psi_{n\ell m\downarrow}. \end{aligned} \quad (10.71)$$

Diese von der magnetischen Quantenzahl und vom Spin abhängige Aufspaltung der Energieniveaus im Wasserstoffatom wird als *Paschen-Back-Effekt* bezeichnet.

10.2.4 Spin-Bahn-Kopplung

Für eine vollständige Behandlung der Wechselwirkung des Spins mit einem äußeren Magnetfeld muss allerdings noch berücksichtigt werden, dass aus der Sicht des Elektrons das Proton nicht nur ein elektrisches Feld

$$\vec{E} = -\frac{Ze}{r^3} \vec{x}, \quad (10.72)$$

sondern auch ein Magnetfeld

$$\vec{B} = \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{E} = \frac{Ze}{\mu c r^3} \vec{L} \quad (10.73)$$

erzeugt, das sich durch Lorentztransformation in das Ruhesystem des Elektrons ergibt. Auch dieses Magnetfeld liefert einen Beitrag zum Hamiltonoperator, der durch

$$-\hat{m} \cdot \vec{B} = \frac{Ze^2}{\mu^2 c^2 r^3} \hat{S} \cdot \hat{L} \quad (10.74)$$

gegeben ist. Dieser Beitrag wird als *Spin-Bahn-Kopplung* bezeichnet. Nur dann, wenn das äußere Magnetfeld so stark ist, dass es die Spin-Bahn-Kopplung dominiert, wird der Paschen-Back-Effekt anhand der

Energieaufspaltung (10.71) messbar. Anderenfalls muss die Spin-Bahn-Kopplung mit berücksichtigt werden.

Kapitel 11

Störungstheorie

11.1 Zeitunabhängige Störungen

Häufig kann ein Hamiltonoperator so in einen ungestörten Anteil und eine Störung aufgespalten werden, dass die Energie-Eigenwerte und -Eigenzustände des ungestörten Anteils bekannt sind und die Störung eine kleine Änderung sowohl der Eigenwerte als auch der Zustände bewirkt. Was in diesem Zusammenhang als „klein“ zu bezeichnen sei, werden wir später klären. Zunächst sei aber noch warnend angemerkt, dass eine kleine Störung des Hamiltonoperators nicht notwendigerweise kleine Änderungen der Eigenwerte und -zustände bewirken muss, sondern durchaus auch große Änderungen hervorrufen kann. Wir wollen hier davon ausgehen, dass die Abweichungen von den ungestörten Größen klein seien.

11.1.1 Energieverschiebung in erster Ordnung

Sei also $\hat{H}^{(0)}$ ein zunächst ungestörter Hamiltonoperator, beispielsweise derjenige des Wasserstoffatoms. Ihn verändern wir durch eine Störung $\hat{H}^{(1)}$, die durch einen kleinen Parameter ε quantifiziert wird,

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \varepsilon \hat{H}^{(1)} . \quad (11.1)$$

Die Störung des Hamiltonoperators bewirke kleine Veränderungen der Energie-Eigenzustände, die wir durch eine Potenzreihe in ε annähern,

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \varepsilon |\psi_n^{(1)}\rangle + O(\varepsilon^2) , \quad (11.2)$$

wobei $|\psi_n^{(0)}\rangle$ die Eigenzustände des ungestörten Hamiltonoperators zum Energie-Eigenwert E_n seien. Ebenso verfahren wir mit den Energie-Eigenwerten selbst,

$$E_n = E_n^{(0)} + \varepsilon E_n^{(1)} + O(\varepsilon^2) . \quad (11.3)$$

Die Normierung der Eigenzustände denken wir uns so gewählt, dass sowohl die gestörten als auch die ungestörten Eigenzustände orthonormal zu den ungestörten Eigenzuständen sind,

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = 1 = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle . \quad (11.4)$$

Diese Normierungsbedingungen ziehen es sofort nach sich, dass die Störungen beliebiger Ordnung der Eigenzustände senkrecht auf den ungestörten Eigenzuständen stehen müssen,

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(k)} \rangle = 0 \quad \text{für} \quad k \neq 0 . \quad (11.5)$$

Nun wenden wir die Schrödingergleichung mit dem gestörten Hamiltonoperator (11.1) auf den Ansatz (11.2) für die Eigenzustände an, schreiben die Energie-Eigenwerte in der Form (11.3),

$$\begin{aligned} (\hat{H}^{(0)} + \varepsilon \hat{H}^{(1)}) (|\psi_n^{(0)}\rangle + \varepsilon |\psi_n^{(1)}\rangle + \dots) = \\ (E_n^{(0)} + \varepsilon E_n^{(1)}) (|\psi_n^{(0)}\rangle + \varepsilon |\psi_n^{(1)}\rangle + \dots) \end{aligned} \quad (11.6)$$

und identifizieren die Terme nach ihrer Ordnung in ε . In niedrigster Ordnung ε^0 erhalten wir die ungestörte Schrödingergleichung zurück. In erster Ordnung in ε folgt

$$\hat{H}^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle . \quad (11.7)$$

Diese Gleichung multiplizieren wir nun zunächst von links mit $\langle \psi_n^{(0)} |$. Die jeweils ersten Terme auf beiden Seiten entfallen dann wegen (11.5), und es bleibt ein einfaches, aber wichtiges Ergebnis übrig.

Energieverschiebung erster Ordnung

Die *Energieverschiebung in erster Ordnung* der Störungstheorie ergibt sich als Erwartungswert des Störoperators, ausgewertet mit den ungestörten Energie-Eigenzuständen,

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle . \quad (11.8)$$

11.1.2 Verschiebung von Zuständen

Multiplizieren wir (11.7) stattdessen von links mit einem anderen Energie-Eigenzustand $\langle \psi_k^{(0)} |$ des ungestörten Hamiltonoperators, erhalten wir

$$\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle . \quad (11.9)$$

Aus Gründen, die später klarer werden, heißt der Ausdruck auf der linken Seite *Übergangs-Matrixelement*. Wenn die Energie-Eigenzustände $E_k^{(0)}$ und $E_n^{(0)}$ des ungestörten Hamiltonoperators nicht gleich sind, können wir aus (11.9) die Projektionen

$$\langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (11.10)$$

gewinnen. Mithilfe des Einsoperators erhalten wir

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_k |\psi_k^{(0)}\rangle \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle. \quad (11.11)$$

Energie-Eigenzustände erster Ordnung

Daraus folgt mit (11.10) der Ausdruck

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle \quad (11.12)$$

für die *Energie-Eigenzustände in erster Ordnung*.

Damit die Störungen klein sind, muss also der Ausdruck (11.10) wesentlich kleiner als eins sein.

Entnehmen wir der Entwicklung (11.6) der Schrödingergleichung die Terme zweiter Ordnung in ε , erhalten wir

$$\hat{H}^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle. \quad (11.13)$$

Wieder multiplizieren wir mit $\langle \psi_n^{(0)} |$ von links und finden aufgrund der Normierungsbedingungen (11.4) und (11.5) den schlichten Ausdruck

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (11.14)$$

für die Energieverschiebung in zweiter Ordnung. Den Zustand $|\psi_n^{(1)}\rangle$ kennen wir aber aus (11.12).

Energieverschiebung zweiter Ordnung

Setzen wir den in erster Ordnung gestörten Zustand $|\psi_n^{(1)}\rangle$ in (11.14) ein, folgt für die *Energieverschiebung in zweiter Ordnung*

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle \\ &= \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \end{aligned} \quad (11.15)$$

Der Zähler aller Summanden auf der rechten Seite ist positiv-semidefinit. Für den ungestörten Grundzustand ist $E_n^{(0)} - E_k^{(0)} < 0$ für alle k , sodass die Energieverschiebung dann immer negativ ist: In zweiter Ordnung der Störungstheorie wird die Grundzustandsenergie immer abgesenkt.

11.1.3 Entartete Zustände

Wenn die Zustände $|\psi_n^{(0)}\rangle$ und $|\psi_k^{(0)}\rangle$ entartet sind, gilt $E_n^{(0)} - E_k^{(0)} = 0$, während der Nenner in den Störungsausdrücken (11.12) und (11.15)

aber in der Regel nicht verschwindet. Es sieht dann so aus, als ob die Ergebnisse der Störungstheorie nicht mehr anwendbar wären. Man geht dann den Ausweg, die Eigenzustände $|\psi_n^{(0)}\rangle$ im Unterraum der entarteten Zustände so zu wählen, dass der Störoperator $\hat{H}^{(1)}$ *diagonal* wird.

Als *Beispiel* betrachten wir ein Atom in einem konstanten elektrischen Feld $\vec{E}$, das wir uns längs der z -Achse orientiert denken. Dann ist der Störoperator

$$\hat{H}^{(1)} = e|\vec{E}|\hat{z}. \quad (11.16)$$

Er hat offenbar die Parität -1 , weil er sein Vorzeichen wechselt, wenn die Raumrichtungen gespiegelt werden.

Der Grundzustand des Wasserstoffatoms $|n\ell m\rangle = |100\rangle$ hat wegen der Parität

$$\hat{P} Y_{\ell m} = (-1)^\ell Y_{\ell m} \quad (11.17)$$

der Kugelflächenfunktionen gerade Parität. Deswegen hat der Ausdruck

$$\langle 100 | \hat{H}^{(1)} | 100 \rangle \quad (11.18)$$

insgesamt ungerade Parität. Er ist aber ein Skalar und kann deswegen nur gerade Parität haben. Die einzige Zahl, die ihr eigenes Negatives ist, ist aber die Null. Also folgt, dass die Störung mit $\hat{H}^{(1)}$ in erster Ordnung der Störungstheorie gar keine Auswirkung auf die Grundzustandsenergie hat.

Anders ist dies z.B. im angeregten Zustand mit $n = 2$, der vierfach entartet ist,

$$|200\rangle, \quad |21-1\rangle, \quad |210\rangle, \quad |211\rangle. \quad (11.19)$$

Zunächst treten im Skalarprodukt, das für das Übergangs-Matrixelement ausgewertet werden muss, Integrale der Form

$$\int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m-m')\varphi} \quad (11.20)$$

auf, die nur dann nicht verschwinden, wenn $m = m'$ ist. Weiterhin ist wegen der Parität der Kugelflächenfunktionen (11.17) die Parität des Übergangs-Matrixelements gleich

$$\hat{P} \langle 2\ell m | \hat{H}^{(1)} | 2\ell' m \rangle = (-1)^{\ell+\ell'+1} \langle 2\ell m | \hat{H}^{(1)} | 2\ell' m \rangle. \quad (11.21)$$

Da das Übergangs-Matrixelement als Skalar aber wiederum gerade Parität haben muss, folgt daraus, dass $\ell + \ell' + 1$ eine gerade Zahl sein muss. Deswegen kommen für die Drehimpuls-Quantenzahlen ℓ und ℓ' nur die beiden Kombinationen

$$(\ell, \ell') = (0, 1) \quad \text{und} \quad (\ell, \ell') = (1, 0) \quad (11.22)$$

in Frage. Die einzigen nicht verschwindenden Übergangs-Matrixelemente sind also

$$\langle 200 | \hat{H}^{(1)} | 210 \rangle \quad \text{und} \quad \langle 210 | \hat{H}^{(1)} | 200 \rangle, \quad (11.23)$$

die aber wegen der Hermitezität von $\hat{H}^{(1)}$ gleich sind. Zu berechnen bleibt als ein einziges Übergangs-Matrixelement, das sich auf die einfache Form

$$\langle 200 | \hat{H}^{(1)} | 210 \rangle = -3e|\vec{E}|a_B \quad (11.24)$$

bringen lässt, worin a_B der Bohr'sche Radius ist.

Die Übergangsmatrix $(H_{ij}^{(1)})$ mit $i, j = 1, 2$ hat also die einfache Form

$$(H_{ij}^{(1)}) = -3e|\vec{E}|a_B \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (11.25)$$

Ihre Eigenwerte ergeben sich aus den Nullstellen des charakteristischen Polynoms

$$\det \left(\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - \lambda I \right) = \lambda^2 - 1 \quad (11.26)$$

zu $\lambda = \pm 1$.

Linearer Stark-Effekt

Damit beträgt die Energieverschiebung durch ein äußeres elektrisches Feld in erster Ordnung der Störungstheorie

$$E_2^{(1)} = \pm 3e|\vec{E}|a_B, \quad (11.27)$$

und die Eigenzustände zu diesen beiden Energieverschiebungen sind

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle \pm |210\rangle). \quad (11.28)$$

Dieser Effekt wird *linearer Stark-Effekt* genannt.

11.1.4 Virialsatz

Wie in der klassischen Mechanik gilt auch in der Quantenmechanik der Virialsatz. Um ihn zu beweisen, betrachten wir den allgemeinen Hamiltonoperator

$$\hat{H} = T(\hat{p}) + V(\hat{x}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) \quad (11.29)$$

und den Kommutator $[\hat{H}, \hat{x} \cdot \hat{p}]$:

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{x} \cdot \hat{p}] &= \left[\frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{x} \cdot \hat{p} \right] + [V(\hat{x}), \hat{x} \cdot \hat{p}] \\ &= \frac{1}{2m} [\hat{p}^2, \hat{x}] \hat{p} + \hat{x} [V(\hat{x}), \hat{p}]. \end{aligned} \quad (11.30)$$

Für den ersten Ausdruck auf der linken Seite können wir weiter schreiben

$$[\hat{p}^2, \hat{x}] = \hat{p}[\hat{p}, \hat{x}] + [\hat{p}, \hat{x}]\hat{p} = -2i\hbar\hat{p}, \quad (11.31)$$

Frage

Führen Sie die Rechnung selbst durch, die zu dem Ergebnis (11.24) führt.

Frage

Bestätigen Sie, dass die Eigenvektoren der Matrix

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

zu den beiden Eigenwerten $\lambda = \pm 1$ die beiden Vektoren

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right)$$

sind.

denn

$$\hat{p}_i[\hat{p}_i, \hat{x}_j] = -i\hbar\hat{p}_i\epsilon_{ij} = -i\hbar\hat{p}_j . \quad (11.32)$$

Weiterhin können wir den zweiten Ausdruck auf der rechten Seite von (11.30) durch

$$[V(\hat{x}), \hat{p}] = -i\hbar[V(\hat{x}), \vec{\nabla}] = i\hbar\vec{\nabla}V(\hat{x}) \quad (11.33)$$

ausdrücken. Mit (11.32) und (11.33) folgt aber aus (11.30)

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{x} \cdot \hat{p}] &= -\frac{i\hbar}{m}\hat{p}^2 + i\hbar\hat{x} \cdot \vec{\nabla}V(\hat{x}) \\ &= -i\hbar[2T(\hat{p}) - \hat{x} \cdot \vec{\nabla}V(\hat{x})] . \end{aligned} \quad (11.34)$$

Wegen der Hermitezität von $\hat{H}$ muss aber der Erwartungswert von $[\hat{H}, \hat{x} \cdot \hat{p}]$ verschwinden,

$$\langle\psi|[\hat{H}, \hat{x} \cdot \hat{p}]|\psi\rangle = E(\langle\psi|\hat{x} \cdot \hat{p}|\psi\rangle - \langle\psi|\hat{x} \cdot \hat{p}|\psi\rangle) = 0 , \quad (11.35)$$

weshalb aus (11.34) folgt:

Virialsatz

Wie in der klassischen Mechanik gilt in der Quantenmechanik der *Virialsatz*

$$2\langle T \rangle = \langle \hat{x} \cdot \vec{\nabla}V(\hat{x}) \rangle . \quad (11.36)$$

Ist die potentielle Energie V homogen vom Grad k in $\vec{x}$,

$$V(a\vec{x}) = a^k V(\vec{x}) , \quad (11.37)$$

gilt wegen des Euler'schen Satzes für homogene Funktionen $\vec{x} \cdot \vec{\nabla}V = kV$, und der Virialsatz vereinfacht sich zu

$$2\langle T \rangle = k\langle V \rangle . \quad (11.38)$$

11.2 Zeitabhängige Störungen

Bei zeitabhängigen Störungen,

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}(t) , \quad (11.39)$$

kann die zeitunabhängige Schrödingergleichung nicht mehr verwendet werden, sodass von Energie-Eigenwerten und -Eigenzuständen nicht mehr sinnvoll gesprochen werden kann. Wir müssen deswegen dann andere Wege gehen.

11.2.1 Plötzliche Störungen

Nehmen wir zunächst an, dass eine Störung so schnell eingeschaltet wird, dass die Zeitskala, auf der die Störung auftritt, wesentlich kürzer als die Zeit ist, die das System braucht, um sich auf die Störung einzustellen. Danach soll der Störoperator $\hat{H}^{(1)}$ auf dem plötzlich erreichten Wert bleiben. Dann kann das System vor dem Einschalten durch Eigenzustände $|\psi_m^{(0)}\rangle$ des ungestörten Hamiltonoperators beschrieben werden, nach dem Einschalten durch Eigenzustände $|\psi_n\rangle$ des gestörten Hamiltonoperators. Die Übergangswahrscheinlichkeit von den alten in die neuen Eigenzustände ist dann

$$P_{mn} = |\langle \psi_n | \psi_m^{(0)} \rangle|^2. \quad (11.40)$$

11.2.2 Zeitentwicklung gestörter Zustände

Wichtige Übergänge finden jedoch insbesondere dann sehr schnell statt, wenn sie in ein kontinuierliches Spektrum übergehen. Dann ist die Annahme einer plötzlichen Störung nicht mehr gerechtfertigt. Wir stellen die zeitabhängigen Zustände $|\psi_n(t)\rangle$ dann durch eine Linearkombination aus ungestörten Energie-Eigenzuständen dar,

$$|\psi_n(t)\rangle = \sum_k c_{nk} |\psi_k^{(0)}(t)\rangle = \sum_k c_{nk} |\psi_k^{(0)}\rangle e^{-iE_k^{(0)}t/\hbar}, \quad (11.41)$$

wobei $|\psi_k^{(0)}\rangle = |\psi_k^{(0)}(t=0)\rangle$ abgekürzt wurde. Nun setzen wir diese Entwicklung in die Schrödingergleichung ein. Auf ihrer linken Seite steht

$$i\hbar \partial_t |\psi_n(t)\rangle = \sum_k (i\hbar \dot{c}_{nk} + E_k^{(0)}) |\psi_k^{(0)}(t)\rangle, \quad (11.42)$$

auf ihrer rechten Seite dagegen

$$(\hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}) |\psi_n(t)\rangle = \sum_k c_{nk} (E_k^{(0)} + \hat{H}^{(1)}) |\psi_k^{(0)}(t)\rangle, \quad (11.43)$$

sodass die Schrödingergleichung insgesamt

$$\sum_k (i\hbar \dot{c}_{nk} + E_k^{(0)}) |\psi_k^{(0)}(t)\rangle = \sum_k c_{nk} (E_k^{(0)} + \hat{H}^{(1)}) |\psi_k^{(0)}(t)\rangle \quad (11.44)$$

lautet. Multiplizieren wir mit $\langle \psi_m^{(0)} |$ von links und führen diejenigen Summen aus, die dann durch die auftretenden Kronecker-Symbole ausgeführt werden können, erhalten wir das System

$$i\hbar \dot{c}_{nm} = \sum_k c_{nk} \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle e^{i\omega_{mk}t} \quad (11.45)$$

aus gekoppelten Differentialgleichungen für die Entwicklungskoeffizienten $c_{nm}(t)$, in dem wir die Übergangsfrequenz

$$\omega_{mk} := \frac{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}{\hbar} \quad (11.46)$$

eingeführt haben. Diese Gleichungen sind exakt, aber im Allgemeinen nicht mehr analytisch lösbar.

Wenn eine schwache Störung bei $t = 0$ eingeschaltet wird, sind zum Zeitpunkt $t = 0$ die Koeffizienten $c_{nn}(0) = 1$ und $c_{nk} = 0$ für $n \neq k$. Für Zeiten $t > 0$, die hinreichend klein gegenüber der Zeitskala sind, die das System für Übergänge von $|\psi_n^{(0)}\rangle$ nach $|\psi_k^{(0)}\rangle$ braucht, werden die c_{nk} für $n \neq k$ immer noch klein gegenüber c_{nn} bleiben. Dann können wir in erster Ordnung der Störungstheorie

$$i\hbar\dot{c}_{nm}^{(1)} = \langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle e^{i\omega_{mn}t} \quad (11.47)$$

schreiben. Solange die Bedingung $|c_{nk}| \ll |c_{nn}|$ für $k \neq n$ erhalten bleibt, können wir aufintegrieren, um $c_{nm}(t)$ zu erhalten,

$$c_{nm}^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^{(1)}(t')|\psi_n^{(0)}\rangle e^{i\omega_{mn}t'}. \quad (11.48)$$

11.2.3 Fermis Goldene Regel

In dem häufig verwendbaren Spezialfall, dass die Störung instantan eingeschaltet wird und dann auf konstantem Niveau verbleibt, $H^{(1)}(t) = \hat{H}^{(1)}\theta(t)$, kann das Zeitintegral in (11.48) einfach ausgeführt werden und ergibt

$$c_{nm}^{(1)}(t) = \langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle \frac{1 - e^{i\omega_{mn}t}}{\hbar\omega_{mn}}. \quad (11.49)$$

Die *Übergangswahrscheinlichkeit* ist das Betragsquadrat davon,

$$\begin{aligned} P_{nm}(t) &= |c_{nm}^{(1)}(t)|^2 = |\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle|^2 \frac{2 - 2\cos\omega_{mn}t}{\hbar^2\omega_{mn}^2} \\ &= \frac{|\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle|^2}{\hbar^2} \left(\frac{\sin(\omega_{mn}t/2)}{\omega_{mn}/2} \right)^2. \end{aligned} \quad (11.50)$$

Die *Übergangsrate* ist die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit,

$$\Gamma_{nm} = \frac{P_{nm}}{t} = \frac{t}{\hbar^2} |\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle|^2 \left(\frac{\sin(\omega_{mn}t/2)}{\omega_{mn}t/2} \right)^2. \quad (11.51)$$

Für späte Zeiten, $t \rightarrow \infty$, können wir den Grenzübergang

$$\lim_{a \rightarrow \infty} a \left(\frac{\sin ax}{ax} \right)^2 = \pi \varepsilon(x) \quad (11.52)$$

zu einer Delta-Distribution verwenden, wobei wir hier $a = t/2$ setzen. Dann nimmt die Übergangsrate die einfache Form

$$\Gamma_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle|^2 \varepsilon(\omega_{mn}) \quad (11.53)$$

an. Bei Übergängen in ein Kontinuum muss zudem berücksichtigt werden, dass die Übergangswahrscheinlichkeit noch mit der Zustandsdichte $\rho(E_m)$ derjenigen Zustände mit Energie-Eigenwert E_m multipliziert werden,

$$\Gamma_{nm} \rightarrow \Gamma = \int dE_m \Gamma_{nm} \rho(E_m) . \quad (11.54)$$

Fermis Goldene Regel

Damit folgt aus (11.53) *Fermis Goldene Regel*,

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2 \rho(E_n) . \quad (11.55)$$

Dabei stammt die Regel eigentlich von Wolfgang Pauli, das Gold aber von Enrico Fermi, der sie wegen ihrer weiten Verwendbarkeit so nannte.

Frage

Wohin könnte einer der Faktoren $\hbar$ im Nenner von (11.53) verschwunden sein, während (11.55) hergeleitet wurde?

11.2.4 Periodische Störungen und Strahlungsübergänge

Nun betrachten wir noch den wichtigen Fall periodischer Störungen, indem wir einen Störoperator der Form

$$\hat{H}^{(1)} = \theta(t) (\hat{V} e^{-i\omega t} + \hat{V}^\dagger e^{i\omega t}) \quad (11.56)$$

einsetzen. Die Stufenfunktion $\theta(t)$ drückt aus, dass die Störung bei $t = 0$ einsetzt. Der konstante Operator $\hat{V}$ ist beliebig, und die symmetrisierte Form (11.56) stellt sicher, dass $\hat{H}^{(1)}$ hermitesch ist.

Die Näherung (11.48) ergibt damit

$$\begin{aligned} c_{nm}^{(1)}(t) = & -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_{mn}-\omega)t'} \\ & - \frac{i}{\hbar} \langle \psi_m^{(0)} | \hat{V}^\dagger | \psi_n^{(0)} \rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_{mn}+\omega)t'} . \end{aligned} \quad (11.57)$$

Nun bilden wir wieder das Betragsquadrat, um auf die Übergangswahrscheinlichkeit zu kommen, teilen dann durch t , um die Übergangsrate zu erhalten, und wenden den Grenzübergang (11.52) an.

Übergangsrate bei harmonischen Störungen

Das Ergebnis dieser Rechnung ist die *Übergangsrate bei einer harmonischen Störung* mit der Frequenz ω ,

$$\begin{aligned} \Gamma_{nm} = & \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2 \varepsilon(\omega_{nm} - \omega) \\ & + \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle \psi_m^{(0)} | \hat{V}^\dagger | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2 \varepsilon(\omega_{nm} + \omega) . \end{aligned} \quad (11.58)$$

Übergänge sind also langfristig nur dann möglich, wenn die Frequenz der Störung mit der Übergangsfrequenz übereinstimmt.

Nun können wir *Strahlungsübergänge* in Atomen betrachten, z.B. in Wasserstoffatomen, indem wir als Störoperator den Ausdruck

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{e}{\mu c} \vec{A} \cdot \hat{p} \quad (11.59)$$

verwenden und Terme der Ordnung $\vec{A}^2$ vernachlässigen. Für das Vektorpotential $\vec{A}$ setzen wir die konstante Amplitude $\vec{a}$ und eine periodische Zeitabhängigkeit fest,

$$\vec{A} = \frac{\vec{a}c}{\omega} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} + \text{c.c.} , \quad (11.60)$$

wobei „c.c.“ für die komplexe Konjugation steht: Sie ist notwendig, damit $\hat{H}^{(1)}$ hermitesch wird.

Wenn die Störungstheorie überhaupt anwendbar ist, muss die Wellenlänge der einfallenden Strahlung wesentlich größer als die typische Ausdehnung eines Atoms sein. Dann ist aber auch $\vec{k} \cdot \vec{x} \ll 1$ überall dort, wo die Zustände $|\psi_n^{(0)}\rangle$ nicht verschwinden, und der entsprechende Phasenfaktor kann gleich eins gesetzt werden,

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \approx 1 . \quad (11.61)$$

Der Störoperator lautet also

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{e}{\mu \omega} \vec{a} \cdot \hat{p} e^{-i\omega t} + \text{c.c.} . \quad (11.62)$$

Eingesetzt in (11.58) ergibt er direkt die Übergangsrate

$$\Gamma_{nm} = \frac{2\pi e^2}{\mu^2 \hbar^2 \omega^2} \left| \langle \psi_m^{(0)} | \vec{a} \cdot \hat{p} | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2 \varepsilon(\omega_{mn} \pm \omega) , \quad (11.63)$$

wobei wir berücksichtigt haben, dass entweder der Fall $\omega = \omega_{mn}$ oder der Fall $\omega = -\omega_{mn}$ auftreten kann, aber nicht beide Fälle zugleich. Dies bedeutet insbesondere, dass *Absorption* und *stimulierte Emission* mit denselben Raten auftreten.

Für das verbleibende Übergangs-Matrixelement verwenden wir einen Trick, der auf dem Ergebnis (11.31) beruht. Indem wir dieses von rechts nach links lesen, können wir

$$\hat{p} = \frac{i}{2\hbar} [\hat{p}^2, \hat{x}] = \frac{i\mu}{\hbar} [\hat{H}^{(0)}, \hat{x}] \quad (11.64)$$

ersetzen, zurück nach (11.63) gehen und die Übergangsrate

$$\begin{aligned} \Gamma_{nm} &= \frac{2\pi e^2}{\hbar^4 \omega^2} \left| \langle \psi_m^{(0)} | [\hat{H}^{(0)}, \vec{a} \cdot \hat{x}] | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2 \varepsilon(\omega_{mn} \pm \omega) \\ &= \frac{2\pi e^2}{\hbar^4 \omega^2} \left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)} \right)^2 \left| \langle \psi_m^{(0)} | \vec{a} \cdot \hat{x} | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2 \varepsilon(\omega_{mn} \pm \omega) \\ &= \frac{2\pi e^2 \omega_{mn}^2}{\hbar^2 \omega^2} \left| \langle \psi_m^{(0)} | \vec{a} \cdot \hat{x} | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2 \varepsilon(\omega_{mn} \pm \omega) \end{aligned} \quad (11.65)$$

bestimmen. Da die Delta-Distribution ohnehin dafür sorgen wird, dass $\omega_{mn} = \pm\omega$ erfüllt ist, können wir das Verhältnis der Frequenzquadrate gleich eins setzen.

Um das verbleibende Matrixelement in (11.65) näherungsweise zu bestimmen, setzen wir etwas grob

$$|\langle \psi_m^{(0)} | \vec{d} \cdot \hat{x} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2 \approx \vec{d}^2 a_B^2, \quad (11.66)$$

d.h. wir setzen für den Erwartungswert des Ortsvektors im Atom einfach den Bohr'schen Radius a_B ein und ignorieren die Orientierung von $\vec{d}$ bezüglich $\hat{x}$. Damit folgt schließlich die Abschätzung

$$\Gamma_{nm} \approx \frac{2\pi e^2}{\hbar^2} \vec{d}^2 a_B^2 \varepsilon(\omega_{mn} \pm \omega) = \frac{2\pi\alpha c}{\hbar} \vec{d}^2 a_B^2 \varepsilon(\omega_{mn} \pm \omega), \quad (11.67)$$

wobei wir im letzten Schritt die Feinstrukturkonstante α aus (1.32) identifiziert haben.

Abschließend können wir noch eine Beziehung zwischen $\vec{d}^2$ und dem *Poynting-Vektor* der einfallenden elektromagnetischen Welle herstellen. Der Betrag des Poynting-Vektors ist

$$|\vec{S}| = \frac{c}{4\pi} |\vec{E} \times \vec{B}| = \frac{c}{4\pi} \vec{B}^2, \quad (11.68)$$

denn das elektrische und das magnetische Feld stehen in elektromagnetischen Wellen (im Vakuum) senkrecht aufeinander und haben denselben Betrag. Die Beziehung

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (11.69)$$

führt wegen (11.60) auf

$$\vec{B}^2 = \frac{c^2 \vec{k}^2}{\omega^2} \vec{d}^2. \quad (11.70)$$

Die *Dispersionsrelation elektromagnetischer Wellen* besagt aber $ck = \omega$. Also ist

$$\vec{d}^2 = \vec{B}^2 = \frac{4\pi}{c} |\vec{S}|, \quad (11.71)$$

und wir können die Übergangsrate durch

$$\Gamma_{nm} = 8\pi^2 \alpha \frac{|\vec{S}|}{\hbar} a_B^2 \varepsilon(\omega_{mn} \pm \omega). \quad (11.72)$$

Der Poynting-Vektor ist die Energiestromdichte pro Zeit und Fläche. Diese können wir auch durch eine Photonenstromdichte $\vec{n}$ ausdrücken, denn jedes Photon transportiert die Energie $\hbar\omega$,

$$|\vec{S}| = |\vec{n}| \hbar\omega. \quad (11.73)$$

Das führt uns schließlich auf die anschauliche Beziehung

$$\Gamma_{nm} = 8\pi^2 \alpha |\vec{n}| a_B^2 \omega \varepsilon(\omega_{mn} \pm \omega). \quad (11.74)$$

Kapitel 12

Mehrteilchensysteme

12.1 Fermionen und Bosonen

12.1.1 Hilbertraum für Mehrteilchensysteme

Für Systeme aus mehreren Komponenten, die wir hier etwas vereinfachend als *Mehrteilchensysteme* bezeichnen, muss der Hilbertraum als direktes Produkt der Hilberträume aller Komponenten bzw. Einzelteilchen aufgebaut werden,

$$\mathcal{H}^{(N)} = \bigotimes_{i=1}^N \mathcal{H}_i . \quad (12.1)$$

Die Elemente dieses Hilbertraums sind dann Tensorprodukte aus Zuständen der Einzelteilchen,

$$|\psi\rangle = |\psi_1, \dots, \psi_N\rangle = |\psi_1\rangle \otimes \dots \otimes |\psi_N\rangle . \quad (12.2)$$

Wie bereits in (2.27) angegeben, ist das Skalarprodukt auf solchen Produktzuständen faktorweise definiert,

$$\langle\phi|\psi\rangle = \langle\phi_1|\psi_1\rangle \cdot \dots \cdot \langle\phi_N|\psi_N\rangle . \quad (12.3)$$

Ein Beispiel ist der Zustand $|\psi\rangle$ eines Systems aus N Teilchen mit Ortskoordinaten $\vec{x}_i$ und Spins s_i , der aus den Eigenvektoren $|\vec{x}_i, s_i\rangle$ der Orts- und Impulsoperatoren in den Teilräumen $\mathcal{H}_i$ aufgebaut werden kann,

$$|\vec{x}_1, s_1, \dots, \vec{x}_N, s_N\rangle = |\vec{x}_1, s_1\rangle \otimes \dots \otimes |\vec{x}_N, s_N\rangle . \quad (12.4)$$

Mittels der Orts- und Spin-Wellenfunktionen

$$\psi(\vec{x}_1, s_1, \dots, \vec{x}_N, s_N) = \langle\vec{x}_1, s_1, \dots, \vec{x}_N, s_N|\psi\rangle \quad (12.5)$$

eines beliebigen solchen N -Teilchen-Zustands $|\psi\rangle$ können wir diesen Zustand durch

$$|\psi\rangle = \sum_{s_1, \dots, s_N} \int d^3x_1 \cdots d^3x_N \psi(\vec{x}_1, s_1, \dots, \vec{x}_N, s_N) |\vec{x}_1, s_1, \dots, \vec{x}_N, s_N\rangle \quad (12.6)$$

ausdrücken.

Das Produkt von Operatoren kann ebenfalls einfach faktorweise definiert werden,

$$(\hat{A}_1 \otimes \dots \otimes \hat{A}_N) |\psi_1, \dots, \psi_N\rangle = \hat{A}_1 |\psi_1\rangle \otimes \dots \otimes \hat{A}_N |\psi_N\rangle, \quad (12.7)$$

aber für die *Summe von Operatoren* müssen wir eine weitere Verabredung treffen, denn wir müssen noch klären, was es bedeuten soll, dass ein Operator $\hat{A}_i$ auf einen Zustand $|\psi_j\rangle$ mit $j \neq i$ wirkt. Wir vereinbaren, dass jeder Summand in einer Summe von Operatoren jeweils nur auf „seinen“ Unterraum des Hilbertraums $\mathcal{H}$ und auf alle anderen Unterräume wie der Einheitsoperator $\hat{I}$ wirkt,

$$\hat{A}_i = \hat{I} \otimes \dots \otimes \hat{I} \otimes \hat{A}_i \otimes \hat{I} \otimes \dots \otimes \hat{I}. \quad (12.8)$$

Der Hilbertraum $\mathcal{H}^{(N)}$ von N Teilchen ohne Spin ist

$$\mathcal{H}^{(N)} = L_2(\mathbb{R}^3) \otimes \dots \otimes L_2(\mathbb{R}^3) = L_2(\mathbb{R}^{3N}), \quad (12.9)$$

während der Hilbertraum von N Teilchen mit Spin 1/2 durch

$$\mathcal{H}^{(N)} = L_2(\mathbb{R}^{3N}) \otimes \mathbb{C}^2 \otimes \dots \otimes \mathbb{C}^2 \quad (12.10)$$

gegeben ist.

12.1.2 Hamilton-Operator

Mit diesen Vorbereitungen können wir nun auf sinnvolle Weise den Hamiltonoperator eines N -Teilchen-Systems aufstellen,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + V(\hat{x}_1, \dots, \hat{x}_N) + \hat{W}, \quad (12.11)$$

wobei V die potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen den Teilchen und $\hat{W}$ die potentielle Energie der Teilchen in einem äußeren Feld ist. Dafür, wie die Summe von Quadraten aus Impulsoperatoren zu verstehen ist, die für jeden Index i auf einen anderen Teilraum des Hilbertraums wirken, gilt unsere Verabredung (12.8).

Wenn alle N Teilchen gleichartig sind, wenn es sich z.B. um N Elektronen handelt, sprechen wir von identischen Teilchen. Solche Teilchen sind

in der Quantenmechanik nicht nur praktischerweise *ununterscheidbar*, sondern prinzipiell: Da die Quantenmechanik nichts mehr über physikalische Systeme an sich aussagt, sondern nur noch über Messungen an quantenmechanischen Systemen, kann sie bei einer Messung etwa eines Ortes, Impulses oder Spins an N Teilchen grundsätzlich nicht mehr angeben, *welches* der N Teilchen das jeweilige Messergebnis verursacht hat.

Der Hilbertraum identischer Teilchen besteht dann aus N gleichen Faktoren,

$$\mathcal{H}^{(N)} = \mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_1 . \quad (12.12)$$

Trotz ihrer Ununterscheidbarkeit müssen wir die Teilchen durch Variable ξ_i kennzeichnen, d.h. wir müssen ihnen Orts-, Impuls-, Spin- oder andere Variablen zuordnen. Diese Kennzeichnung bedeutet jedoch nicht, dass die Teilchen damit unterscheidbar würden, weil sich ja auch die Variablen beliebig vertauschen lassen, die den Teilchen zugeordnet werden. Sei $|\xi_1 \dots \xi_N\rangle$ der Zustandsvektor eines solchen Systems aus N ununterscheidbaren Teilchen, dann darf keine *Permutation* der Teilchen irgendeine messbare Änderung am System bewirken.

Die Permutationen π von N Objekten bilden eine Gruppe, die *symmetrische Gruppe* S_N . Sei $\hat{P}(\pi)$ eine unitäre Darstellung der symmetrischen Gruppe S_N . Dann muss wegen der Unitarität

$$\langle \hat{P}(\pi)\phi | \hat{P}(\pi)\psi \rangle = \langle \phi | \psi \rangle \quad (12.13)$$

gelten, und ferner müssen das Einselement $e \in S_N$ und die Hintereinanderausführung $\pi_1\pi_2$ zweier Permutationen durch

$$\hat{P}(e) = \hat{I} , \quad \hat{P}(\pi_1\pi_2) = \hat{P}(\pi_1)\hat{P}(\pi_2) \quad (12.14)$$

dargestellt werden. Die Wirkung von $\hat{P}(\pi)$ auf einen Zustand N ununterscheidbarer Teilchen ist

$$\hat{P}(\pi)|\xi_1 \dots \xi_N\rangle = |\xi_{\pi(1)} \dots \xi_{\pi(N)}\rangle . \quad (12.15)$$

Kürzen wir mit π_{ij} diejenige Permutation ab, die lediglich die Objekte i und j vertauscht, entsprechend mit $\hat{P}_{ij} := \hat{P}(\pi_{ij})$ die Darstellung dieser Permutation auf dem N -Teilchen-Hilbertraum, so ist

$$\hat{P}_{ij}|\xi_1 \dots \xi_i \dots \xi_j \dots \xi_N\rangle = |\xi_1 \dots \xi_j \dots \xi_i \dots \xi_N\rangle . \quad (12.16)$$

Die Hintereinanderausführung zweier Permutationen vertauscht nicht, wie an dem einfachen Beispiel

$$\begin{aligned} \hat{P}_{12}\hat{P}_{13}|\xi_1\xi_2\xi_3\rangle &= \hat{P}_{12}|\xi_3\xi_2\xi_1\rangle = |\xi_2\xi_3\xi_1\rangle , \\ \hat{P}_{13}\hat{P}_{12}|\xi_1\xi_2\xi_3\rangle &= \hat{P}_{13}|\xi_2\xi_1\xi_3\rangle = |\xi_3\xi_1\xi_2\rangle \end{aligned} \quad (12.17)$$

ersichtlich wird. Die symmetrische Gruppe S_N ist daher *nicht-abelsch*.

Nun betrachten wir irgendeinen Operator $\hat{A}$ auf dem N -Teilchen-Hilbertraum und untersuchen die Auswirkungen einer beliebigen Permutation $\hat{P}_{ij}$ auf diesen Operator. Insbesondere betrachten wir

$$\begin{aligned} & \hat{P}_{ij}\hat{A}(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N)\hat{P}_{ij}^{-1}|\xi_1 \dots \xi_i \dots \xi_j \dots \xi_N\rangle \\ &= \hat{P}_{ij}\hat{A}(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N)|\xi_1 \dots \xi_j \dots \xi_i \dots \xi_N\rangle \\ &= \hat{A}(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N)|\xi_1 \dots \xi_i \dots \xi_j \dots \xi_N\rangle . \end{aligned} \quad (12.18)$$

Der N -Teilchen-Zustand $|\xi_1 \dots \xi_N\rangle$ ist offenbar invariant, wenn $\hat{A}$ mit $\hat{P}$ vertauscht,

$$\hat{P}\hat{A} = \hat{A}\hat{P} . \quad (12.19)$$

Für ein System aus N ununterscheidbaren Teilchen muss also insbesondere für den Hamiltonoperator

$$\hat{H}\hat{P}|\psi\rangle = \hat{P}\hat{H}|\psi\rangle = E\hat{P}|\psi\rangle , \quad (12.20)$$

d.h. wenn $|\psi\rangle$ ein Energie-Eigenzustand zum Eigenwert E ist, dann ist dies auch der permutierte Zustand $\hat{P}|\psi\rangle$.

12.1.3 Fermionen und Bosonen

Betrachten wir nun ein System aus zwei Teilchen mit Zustandsvektoren $|\xi_1\xi_2\rangle$. Wegen $\hat{P}_{12}^2 = 1$ kann $\hat{P}_{12}$ nur die Eigenwerte ± 1 haben. Nun können wir durch

$$\begin{aligned} |\xi_1\xi_2\rangle_s &:= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\xi_1\xi_2\rangle + \hat{P}_{12}|\xi_1\xi_2\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\xi_1\xi_2\rangle + |\xi_2\xi_1\rangle) , \\ |\xi_1\xi_2\rangle_a &:= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\xi_1\xi_2\rangle - \hat{P}_{12}|\xi_1\xi_2\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\xi_1\xi_2\rangle - |\xi_2\xi_1\rangle) \end{aligned} \quad (12.21)$$

einen symmetrisierten und einen antisymmetrisierten Zweiteilchenzustand erzeugen. Die Erfahrung zeigt, dass N -Teilchensysteme entweder symmetrisch oder antisymmetrisch auf den Austausch zweier Teilchen reagieren.

Fermionen und Bosonen

Teilchen mit halbzahligem Spin werden als *Fermionen* bezeichnet, solche mit ganzzahligem Spin als *Bosonen*. Quantenphysikalische Mehrteilchensysteme erweisen sich experimentell entweder als symmetrisch oder antisymmetrisch unter Teilchenaustausch. Bosonische Systeme sind unter Teilchenaustausch symmetrisch

$$\hat{P}_{12}|\xi_1\xi_2\rangle_s = |\xi_1\xi_2\rangle_s , \quad (12.22)$$

während fermionische Systeme unter Teilchenaustausch antisymmetrisch sind,

$$\hat{P}_{12}|\xi_1\xi_2\rangle_a = -|\xi_1\xi_2\rangle_a . \quad (12.23)$$

12.1.4 Spin und Statistik

Allgemein gilt für fermionische und bosonische Systeme aus beliebig vielen Teilchen die folgende Aussage:

Spin-Statistik-Theorem

Fermionische Systeme mit beliebig vielen Teilchen, also Systeme aus N Teilchen mit halbzahligem Spin, sind gegenüber Teilchenaustausch vollständig antisymmetrisch,

$$\hat{P}|\psi\rangle = \text{sgn}(\pi)|\psi\rangle, \quad (12.24)$$

wobei $\text{sgn}(\pi)$ das Vorzeichen (Signum) der Permutation ist. Entsprechende bosonische Systeme, als Systeme aus N Teilchen mit ganzzahligem Spin, sind gegenüber Teilchenaustausch vollständig symmetrisch,

$$\hat{P}|\psi\rangle = |\psi\rangle. \quad (12.25)$$

Diese bemerkenswerte Aussage, die auf Wolfgang Pauli zurückgeht, kann erst in der relativistischen Quantentheorie begründet werden. Aus der Antisymmetrie der Fermionen folgt sofort das *Pauli-Verbot*.

Pauli-Verbot

Für einen Zustand aus zwei Fermionen, die beide durch dieselben Quantenzahlen gekennzeichnet sind, gilt wegen der Antisymmetrie nämlich

$$|\xi_1\xi_1\rangle = \hat{P}_{12}|\xi_1\xi_1\rangle = -|\xi_1\xi_1\rangle, \quad (12.26)$$

wobei der erste Schritt daraus folgt, dass die Quantenzahlen dieselben sind. Daraus folgt bereits, dass ein solcher Zustand verschwinden muss, $|\xi_1\xi_1\rangle = 0$.

Fermionische Zustände können demnach nicht durch zwei Teilchen besetzt sein, die in allen Quantenzahlen übereinstimmen.

Wechselwirken die Teilchen untereinander nicht, kann der Hamiltonoperator als eine Summe unabhängiger Beiträge geschrieben werden,

$$\hat{H} = \sum_{i=0}^N \hat{H}(i). \quad (12.27)$$

Seien $|n_i\rangle$ die Energie-Eigenzustände des Teilchens i mit Energie ε_i ,

$$\hat{H}(i)|n_i\rangle = \varepsilon_i|n_i\rangle, \quad (12.28)$$

dann kann der N -Teilchen-Zustand durch das Tensorprodukt dieser Eigenzustände dargestellt werden,

$$|n_1, \dots, n_N\rangle = |n_1\rangle \otimes \dots \otimes |n_N\rangle. \quad (12.29)$$

Jeder solche Zustand ist ein Eigenzustand des N -Teilchen-Hamiltonoperators (12.37) mit dem Energie-Eigenwert

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i . \quad (12.30)$$

Da die Teilchen ununterscheidbar sind, muss auch $\hat{P}(\pi)|n_1, \dots, n_N\rangle$ eine Lösung der stationären Schrödingergleichung zu diesem Energie-Eigenwert E sein, wenn $|n_1, \dots, n_N\rangle$ eine solche Lösung ist. Bosonische bzw. fermionische Zustände lassen sich daraus durch

$$|n_1, \dots, n_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{cases} \sum |n_{\pi(1)}, \dots, n_{\pi(N)}\rangle & \text{(Bosonen)} \\ \sum_{\pi} \text{sgn}(\pi) |n_{\pi(1)}, \dots, n_{\pi(N)}\rangle & \text{(Fermionen)} \end{cases} \quad (12.31)$$

konstruieren. Die alternierende Summe für Fermionen kann als eine Determinante geschrieben werden,

$$|n_1, \dots, n_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \psi_1(\xi_1) & \psi_1(\xi_2) & \cdots & \psi_1(\xi_N) \\ \psi_2(\xi_1) & \psi_2(\xi_2) & \cdots & \psi_2(\xi_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\xi_1) & \psi_N(\xi_2) & \cdots & \psi_N(\xi_N) \end{pmatrix}, \quad (12.32)$$

die als *Slater-Determinante* bezeichnet wird.

12.2 Behandlung von Mehrteilchensystemen

12.2.1 Variationsverfahren

Das *Variationsverfahren* erlaubt es, die Grundzustandsenergie eines Systems durch Variation solcher geeigneter Parameter zu finden, in denen die möglichen Wellenfunktionen ausgedrückt werden. Es beruht auf der Aussage, dass die Grundzustandsenergie E_0 eines Systems als das Minimum des normierten Ausdrucks $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ über alle möglichen Zustände $|\psi\rangle$ gefunden werden kann,

$$E_0 = \min_{|\psi\rangle} \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} . \quad (12.33)$$

Diese Aussage können wir leicht beweisen, indem wir einen beliebigen Zustand $|\psi\rangle$ durch Eigenzustände $|n\rangle$ zu den Energie-Eigenwerten E_n aufspannen,

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle , \quad (12.34)$$

und dann mit diesen Zuständen den Erwartungswert von $\hat{H}$ bestimmen,

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n. \quad (12.35)$$

Die kleinstmögliche Energie ist die Grundzustandsenergie E_0 , sodass wir die rechte Seite von (12.35) durch

$$\sum_n |c_n|^2 E_n \geq \sum_n |c_n|^2 E_0 = E_0 \quad (12.36)$$

abschätzen können. Dabei haben wir im letzten Schritt verwendet, dass $\langle \psi | \psi \rangle$ normiert ist. Der Erwartungswert des Hamiltonoperators ist also für alle Zustände $|\psi\rangle \neq 0$ immer größer oder gleich der Grundzustandsenergie und wird für den Grundzustand tatsächlich angenommen. Damit gilt (12.33).

Variations- oder Rayleigh-Ritz-Prinzip

Bei der Anwendung dieser auch als *Rayleigh-Ritz-Prinzip* bekannten Vorgehensweise parametrisiert man mögliche Wellenfunktionen auf geeignete Weise, bestimmt dann den Erwartungswert $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ als Funktion der gewählten Parameter und sucht das Minimum bezüglich dieser Parameter auf.

12.2.2 Anwendung auf den harmonischen Oszillator

Um das Variationsprinzip weiter zu veranschaulichen, wenden wir es auf den eindimensionalen harmonischen Oszillator mit seinem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 \hat{x}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m}{2} \omega^2 x^2 \quad (12.37)$$

an, der im zweiten Schritt gleich in die Ortsdarstellung gebracht wurde. Als mögliche Wellenfunktionen setzen wir parametrisierte Gaußfunktionen an,

$$\psi(x) = N_0 e^{-\kappa x^2}, \quad (12.38)$$

wobei zunächst der Normierungsfaktor bestimmt werden muss. Mit dem Gauß'schen Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-a^2 x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{a} \quad (12.39)$$

folgt sofort

$$N_0 = \left(\frac{2\kappa}{\pi} \right)^{1/4}. \quad (12.40)$$

Für den Erwartungswert des Hamiltonoperators mit Wellenfunktionen dieser Form erhalten wir nach einer recht einfachen Rechnung

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \frac{m\omega^2}{8\kappa} + \frac{\hbar^2 \kappa}{2m}. \quad (12.41)$$

Frage

Leiten Sie das Ergebnis (12.41) selbst her. Verwenden Sie dabei gewinnbringend das beliebte Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-a^2 x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2a^3}.$$

Diesen Erwartungswert minimieren wir nun bezüglich des bisher unbekannten Parameters κ . Wir setzen also

$$0 = \frac{d}{d\kappa} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = -\frac{m\omega^2}{8\kappa^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \quad (12.42)$$

und schließen daraus

$$\kappa = \frac{m\omega}{2\hbar} . \quad (12.43)$$

Eingesetzt in (12.41) ergibt dieser Wert die bekannte Grundzustandsenergie

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{4} + \frac{\hbar\omega}{4} = \frac{\hbar\omega}{2} \quad (12.44)$$

des harmonischen Oszillators.

12.2.3 Semi-klassische Näherung

Die *semi-klassische Näherung*, nach ihren Urhebern Wenzel, Kramers und Brillouin auch *WKB-Näherung* genannt, ist dann anwendbar, wenn die de-Broglie-Wellenlänge des betrachteten quantenmechanischen Objekts gegenüber solchen Längenskalen x sehr klein ist, auf denen sich das Potential in der Schrödingergleichung ändert. Mit dem Ausdruck (1.23) für die de-Broglie-Wellenlänge lautet diese Bedingung

$$\lambda_{\text{dB}} = \frac{h}{p} \ll x , \quad (12.45)$$

aus der sofort

$$\frac{px}{\hbar} = \frac{px}{h} \frac{h}{\hbar} = \frac{2\pi x}{\lambda_{\text{dB}}} = kx \gg 1 \quad (12.46)$$

folgt: Die Phase einer ebenen Welle mit Wellenvektor k ist dann sehr groß.

Statt einer ebenen Welle

$$\psi = \psi_0 e^{ikx} \quad (12.47)$$

die wir für ein konstantes Potential bekämen, setzen wir für beliebige Potentiale, die allein die Bedingung (12.45) erfüllen, eine ortsabhängige Phasenfunktion $\Phi_0(x)$ an,

$$\psi = \psi_0 e^{i\Phi_0(x)/\hbar} . \quad (12.48)$$

Angewandt auf diese Funktion ergibt die eindimensionale, stationäre Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\hbar} \left(\Phi_0'' + \frac{i}{\hbar} \Phi_0'^2 \right) = E - V , \quad (12.49)$$

denn sowohl die Amplitude ψ_0 als auch der Phasenfaktor fallen heraus. Etwas umgeformt lautet diese Gleichung

$$i\hbar\Phi_0'' - \Phi_0'^2 = -2m(E - V) . \quad (12.50)$$

Da die Näherung (12.46) bedeutet, dass die Wirkung sehr groß gegenüber $\hbar$ ist, liegt ein Ansatz nahe, der Φ_0 in Potenzen von $\hbar$ entwickelt,

$$\Phi_0 = W + \hbar W_1 + O(\hbar^2) . \quad (12.51)$$

Eingesetzt in (12.50) folgt daraus

$$i\hbar(W'' + \hbar W_1'') - (W' + \hbar W_1')^2 = -2m(E - V) . \quad (12.52)$$

Lassen wir zunächst alle Terme höherer als nullter Ordnung in $\hbar$ fallen, erhalten wir die Gleichung

$$W'^2 = 2m(E - V) \quad \Rightarrow \quad W' = \pm p , \quad (12.53)$$

wobei der Impuls p nun vom Ort abhängt. Die Lösung ist

$$W(x) = \pm \int_{x_0}^x dx' p(x') \quad (12.54)$$

mit beliebigem Anfangspunkt x_0 .

Die Terme erster Ordnung in $\hbar$ aus (12.52) lauten

$$iW'' - 2W'W_1' = 0 , \quad (12.55)$$

woraus mit $W' = \pm p$ und $W'' = \pm p'$ die Gleichung

$$\frac{i}{2} \frac{p'}{p} = W_1' \quad (12.56)$$

für die Funktion W_1 folgt. Sie wird durch

$$W_1(x) = i \ln \sqrt{p} + C \quad (12.57)$$

gelöst, wobei C eine Integrationskonstante ist.

Semi-klassische oder WKB-Näherung

Daraus erhalten wir für die Phasenfunktion in zweiter Ordnung der *semi-klassischen* oder *WKB-Näherung*

$$\Phi_0(x) = \pm \int_{x_0}^x dx' p(x') + i\hbar \ln \sqrt{p(x)} + \hbar C \quad (12.58)$$

und damit auch die Wellenfunktion (12.48).

Kapitel 13

Streutheorie

13.1 Potenzialstreuung

13.1.1 Streuamplitude

Wir betrachten in diesem abschließenden Kapitel noch *Streuprozesse*, d.h. wir untersuchen, mit welcher Wahrscheinlichkeit und wohin ein einfallender Teilchenstrom gestreut wird, der auf andere Teilchen trifft und mit diesen wechselwirkt. Die Streuzentren werden als *Targets* oder *Targetteilchen* bezeichnet. Ist $\vec{j}$ der einfallende Teilchenstrom, also die Anzahl der pro Zeit- und Flächeneinheit einfallenden Teilchen, N die Anzahl der Targetteilchen und

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (13.1)$$

der *differentielle Streuquerschnitt*, dann ist die Anzahl dN_s derjenigen Teilchen, die pro Zeiteinheit in den Raumwinkel $d\Omega$ gestreut werden, durch

$$dN_s = j N \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (13.2)$$

definiert. Der totale Streuquerschnitt ist

$$\sigma_{\text{tot}} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega . \quad (13.3)$$

Bei der nun folgenden Behandlung von Streuprozessen nehmen wir an, dass das Wechselwirkungspotential kurzreichweitig ist und deswegen weit entfernt vom Streuzentrum vernachlässigt werden kann. Dann können sowohl die einfallenden Teilchen anfänglich als auch die gestreuten oder ausfallenden Teilchen am Ende durch ebene Wellen angenähert werden. Wir stellen sie durch die Eigenfunktionen $\psi_k(\vec{x})$ der *zeitunabhängigen Schrödingergleichung* dar

$$(\vec{\nabla}^2 + k^2)\psi_k(\vec{x}) = U(\vec{x})\psi_k(\vec{x}) , \quad (13.4)$$

worin das skalierte Potential

$$U(\vec{x}) := \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{x}) \quad (13.5)$$

auftritt und

$$k^2 := \frac{2mE_k}{\hbar^2} \quad (13.6)$$

definiert wurde. Die Wellenfunktionen weit vor oder weit hinter dem Targeteilchen lauten dann

$$\psi(t_0, \vec{x}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} b(\vec{k}) \psi_k(\vec{x}) \quad (13.7)$$

zu einem festen Zeitpunkt t_0 , oder

$$\psi(t, \vec{x}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} b(\vec{k}) \psi_k(\vec{x}) e^{-iE_k(t-t_0)/\hbar} . \quad (13.8)$$

Den Beitrag gebundener Zustände können wir vernachlässigen, wenn das Potential zu großen Abständen hin genügend schnell abfällt.

Die Green'sche Funktion $G(\vec{x})$ des Operators $\vec{\nabla}^2 + k^2$, d.h. die Lösung der Gleichung

$$(\vec{\nabla}^2 + k^2) G(\vec{x}) = \delta(\vec{x}) \quad (13.9)$$

lautet

$$G(\vec{x}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} , \quad (13.10)$$

wobei $r := |\vec{x}|$ ist. Mit ihrer Hilfe können wir eine Integralgleichung für die Lösungen $\psi_k(\vec{x})$ der stationären Schrödingergleichung angeben.

Lippmann-Schwinger-Gleichung

Die Lösungen der stationären Schrödingergleichung mit skaliertem Potential $U(\vec{y})$ sind durch die *Lippmann-Schwinger-Gleichung* gegeben,

$$\psi_k(\vec{x}) = \psi_0(\vec{x}) + \int d^3y G(\vec{x} - \vec{y}) U(\vec{y}) \psi_k(\vec{y}) , \quad (13.11)$$

d.h. sie sind die Lösungen dieser Integralgleichung.

Weit entfernt vom Streuzentrum können wir

$$ik|\vec{x} - \vec{y}| \approx ikr - ik \frac{\vec{x} \cdot \vec{y}}{r} =: i(kr - \vec{k}' \cdot \vec{y}) , \quad \vec{k}' := k \frac{\vec{x}}{r} \quad (13.12)$$

nähern und für die Green'sche Funktion

$$G(\vec{x} - \vec{y}) = -\frac{1}{4\pi r} e^{i(kr - \vec{k}' \cdot \vec{y})} \quad (13.13)$$

schreiben. Eingesetzt in die Lippmann-Schwinger-Gleichung (13.11) ergibt sie

$$\psi_k(\vec{x}) = \psi_0(\vec{x}) - \frac{e^{ikr}}{4\pi r} \int d^3y U(\vec{y}) \psi_k(\vec{y}) e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{y}} . \quad (13.14)$$

Streuamplitude

Der Integralausdruck in (13.14) wird als *Streuamplitude*

$$f(\vec{k}, \vec{k}') := -\frac{1}{4\pi} \int d^3y U(\vec{y}) \psi_k(\vec{y}) e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{y}} \quad (13.15)$$

bezeichnet.

Mittels der Streuamplitude können die Lösungen ψ_k der stationären Schrödingergleichung durch

$$\psi_k(\vec{x}) = \psi_0 + \frac{e^{ikr}}{r} f(\vec{k}, \vec{k}') \quad (13.16)$$

ausgedrückt werden.

13.1.2 Wirkungsquerschnitt

Für die Wahrscheinlichkeitsstromdichte hatten wir schon in (1.67) den Ausdruck

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) \quad (13.17)$$

eingeführt. Für die einfallenden oder gestreuten Wellen fern des Potentials können wir

$$\vec{\nabla} \rightarrow \partial_r \quad (13.18)$$

nähern. Berechnen wir damit die Wahrscheinlichkeitsstromdichte aus dem gestreuten Teil der Lösung (13.16), erhalten wir

$$\vec{j} = \frac{\hbar k'}{m} \frac{|f(\vec{k}, \vec{k}')|^2}{r^2}. \quad (13.19)$$

Der Strom der in Richtung $\vec{k}'$ in das Raumwinkelement $d\Omega$ gestreuten Teilchen ist

$$\vec{j} \cdot d\vec{a} = r^2 d\Omega \vec{j} \cdot \frac{\vec{x}}{r} = \frac{\hbar k}{m} |f(\vec{k}, \vec{k}')|^2 d\Omega. \quad (13.20)$$

Wir müssen diesen Wert noch durch die einfallende Stromdichte $|\vec{j}_0|$ teilen. Dazu setzen wir einfach $\psi_0 = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x})$, ohne uns um die Normierung zu kümmern. Für die Stromdichte dieser ebenen Welle ergibt (13.17) den Wert

$$|\vec{j}_0| = \frac{\hbar k}{m}, \quad (13.21)$$

womit wir ein einfaches Ergebnis für den differentiellen Streuquerschnitt erhalten.

Wirkungsquerschnitt bei Potentialstreuung

Bei der Potentialstreuung ist der differentielle Wirkungsquerschnitt gerade durch das Betragsquadrat der Streuamplitude gegeben,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\vec{k}, \vec{k}')|^2. \quad (13.22)$$

13.1.3 Born'sche Reihe und Born'sche Näherung

Die Lippmann-Schwinger-Gleichung (13.11) legt eine iterative Lösung nahe, die mit einer ebenen Welle als nullter Näherung beginnen kann. Die erste Näherung ist dann

$$\psi_k^{(1)}(\vec{x}) = \psi_0(\vec{x}) + \int d^3y G(\vec{x} - \vec{y}) U(\vec{y}) \psi_0(\vec{y}) , \quad (13.23)$$

und gemäß der Iterationsvorschrift

$$\psi_k^{(i+1)}(\vec{x}) = \psi_0(\vec{x}) + \int d^3y G(\vec{x} - \vec{y}) U(\vec{y}) \psi_k^{(i)}(\vec{y}) \quad (13.24)$$

können weitere Glieder dieser sogenannten *Born'schen Reihe* erzeugt werden.

Streuamplitude in Born'scher Näherung

In der (ersten) *Born'schen Näherung* erhalten wir aus (13.15) die Streuamplitude

$$f(\vec{k}, \vec{k}') = -\frac{1}{4\pi} \int d^3y U(\vec{y}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{y}} , \quad (13.25)$$

die sich damit einfach als proportional zur Fourier-Transformierten des Potentials erweist, ausgewertet beim *Impulsübertrag* $\vec{q} := \vec{k} - \vec{k}'$.

Bei kugelsymmetrischen Potentialen $U(\vec{y}) = U(y)$ können wir noch einen Schritt weitergehen, denn dann ist

$$\begin{aligned} -\frac{1}{4\pi} \int d^3y U(\vec{y}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{y}} &= -\frac{1}{2} \int_0^\infty y^2 dy U(y) \int_{-1}^1 d\mu e^{iqy\mu} \\ &= -\int_0^\infty y^2 dy U(y) \frac{\sin(qy)}{qy} \\ &= -\frac{1}{q} \int_0^\infty y dy U(y) \sin(qy) . \end{aligned} \quad (13.26)$$

13.1.4 Elastische Streuung von Elektronen an Atomen

Sei nun das Streupotential durch die Poisson-Gleichung der Elektrostatik gegeben, wobei ein punktförmiger Kern der Ladung Ze und eine Elektronenhülle mit der Teilchendichte $n(\vec{x})$ gegeben sei. Diese Situation entspricht also der Streuung an Atomen. Die Poisson-Gleichung für das elektrostatische Potential ϕ lautet

$$\vec{\nabla}^2 \phi = -4\pi e (Z\delta(\vec{x}) - n(\vec{x})) . \quad (13.27)$$

Fourier-transformieren wir diese Gleichung, folgt sofort

$$q^2 \tilde{\phi}(\vec{q}) = 4\pi e (Z - F(\vec{q})) , \quad (13.28)$$

wobei der *Formfaktor* $F(\vec{q})$ die Fourier-transformierte Elektronendichte ist. Die Fourier-transformierte potentielle Energie ist also

$$\tilde{U}(\vec{q}) = \frac{2m}{\hbar^2} (-e\tilde{\phi}(\vec{q})) = -\frac{8\pi me^2}{\hbar^2 q^2} (Z - F(\vec{q})) . \quad (13.29)$$

Nun verwenden wir noch, dass aufgrund der Definition des Impulsübertrags $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$ und wegen $k = k'$ bei elastischen Streuungen

$$q^2 = \vec{q}^2 = 2k^2(1 - \cos \vartheta) = 4k^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \quad (13.30)$$

gilt. Führen wir schließlich noch die Energie

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (13.31)$$

der einfallenden wie der gestreuten Teilchen ein, erhalten wir aus (13.29)

$$\tilde{U}(\vec{q}) = -\frac{\pi e^2}{E \sin^2 \vartheta/2} (Z - F(\vec{q})) . \quad (13.32)$$

Elastische Streuung an Atomen

Der differentielle Wirkungsquerschnitt für elastische Streuung von Elektronen an Atomen mit der Ladungszahl Z , deren Elektronenhüllen den Formfaktor $F(\vec{q})$ haben, lautet

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{\tilde{U}(\vec{q})}{4\pi} \right|^2 = \left(\frac{e^2}{4E} \right)^2 \frac{(Z - F(\vec{q}))^2}{\sin^4 \vartheta/2} . \quad (13.33)$$

Dieses Ergebnis geht in den *Rutherford'schen Streuquerschnitt* über, wenn die Elektronenhülle vernachlässigt werden kann und statt der Elektronen mit Ladung $-e$ Heliumkerne bzw. α -Teilchen mit Ladung $2e$ gestreut werden.

13.2 Partialwellenzerlegung

13.2.1 Partialwellenamplitude

Bei der Bewegung in kugelsymmetrischen Potentialen bleibt der Drehimpuls erhalten. Dies legt eine Entwicklung der einfallenden ebenso wie der gestreuten Wellenfunktionen in Kugelflächenfunktionen nahe. Wir verwenden dafür ohne weitere Begründung die Identität

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} i^{\ell} (2\ell + 1) j_{\ell}(kr) P_{\ell}(\cos \vartheta) , \quad (13.34)$$

in der die *sphärischen Besselfunktionen erster Art* $j_\ell(kr)$ der Ordnung ℓ und die *Legendre-Polynome* $P_\ell(\cos \vartheta)$ auftreten.

Wir kombinieren nun die sphärischen Besselfunktionen erster und zweiter Art, j_ℓ und y_ℓ , zu den *sphärischen Hankelfunktionen*

$$h_\ell(x) = j_\ell(x) + iy_\ell(x) , \quad (13.35)$$

schreiben

$$j_\ell(x) = \frac{1}{2} (h_\ell(x) + h_\ell^*(x)) \quad (13.36)$$

und entwickeln entsprechend

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} = \frac{1}{2} \sum_{\ell=0}^{\infty} i^\ell (2\ell + 1) (h_\ell(kr) + h_\ell^*(kr)) P_\ell(\cos \vartheta) . \quad (13.37)$$

Dies hat den folgenden Vorteil: Wie wir in (9.21) gesehen haben, geht die radiale Schrödingergleichung innerhalb eines kugelsymmetrischen Potentialtopfs, d.h. bei $V = 0$, in die *Bessel'sche Differentialgleichung*

$$R_\ell'' + \frac{2}{r} R_\ell' - \left(\frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} - k^2 \right) R_\ell = 0 \quad (13.38)$$

über. Fernab vom streuenden Potential gilt diese Differentialgleichung hier aber wieder, denn dort ist das Potential ebenfalls auf vernachlässigbare Werte abgefallen. Ihre Lösungen sind die sphärischen Besselfunktionen erster und zweiter Art, die wir linear zu sphärischen Hankelfunktionen kombinieren,

$$R_\ell(kr) = \frac{1}{2} [h_\ell^*(kr) + S_\ell(E) h_\ell(kr)] . \quad (13.39)$$

Die Funktion $h_\ell(kr)$ beschreibt eine aus-, die Funktion $h_\ell^*(kr)$ dagegen einen einlaufende Wellenfunktion. Der Faktor $S_\ell(E)$ ist die *Partialwellenamplitude*, die sowohl von der Energie E als auch vom Drehimpuls ℓ abhängen wird.

Die Erhaltung der Wahrscheinlichkeit bei elastischen Stößen verlangt, dass das Integral über die Wahrscheinlichkeitsstromdichte über eine weit entfernte Kugel vom Radius r verschwindet, weil die Anzahl der einlaufenden Teilchen gleich der Anzahl der auslaufenden und der gestreuten Teilchen sein muss. Diese Forderung ergibt, dass die Partialwellenamplitude den Betrag eins haben muss,

$$|S_\ell(E)|^2 = 1 . \quad (13.40)$$

Die Partialwellenamplitude ist also eine unimodulare komplexe Zahl, die durch die *Streuphase* $\delta_\ell(E) \in \mathbb{R}$ ausgedrückt werden kann,

$$S_\ell(E) = e^{2i\delta_\ell(E)} . \quad (13.41)$$

13.2.2 Streuamplitude

Wird gar nicht gestreut, ist $S_\ell(E) = 1$ und die radiale Lösung der Schrödingergleichung fern des Potentials wird zu

$$R_\ell^{(0)}(r) = \frac{1}{2} (h_\ell(kr) + h_\ell^*(kr)) . \quad (13.42)$$

Der gestreute Anteil der Lösung ist also

$$R_\ell(kr) - R_\ell^{(0)}(kr) = \frac{1}{2} (S_\ell(E) - 1) h_\ell(kr) , \quad (13.43)$$

was mit (13.37) die gestreute Wellenfunktion

$$\psi_s(\vec{x}) = \frac{1}{2} \sum_{\ell=0}^{\infty} i^\ell (2\ell + 1) (S_\ell(E) - 1) h_\ell(kr) P_\ell(\cos \vartheta) \quad (13.44)$$

ergibt.

Weit vom Potential entfernt können wir die sphärischen Hankelfunktionen $h_\ell(kr)$ durch ihr asymptotisches Verhalten

$$h_\ell(kr) \rightarrow \frac{e^{ikr}}{ikr} e^{-i\pi\ell/2} \quad (13.45)$$

ersetzen. Für die weitere Rechnung ist es nützlich zu bemerken, dass

$$e^{-i\pi\ell/2} = \left(e^{-i\pi/2}\right)^\ell = (-i)^\ell \quad (13.46)$$

ist.

Streuamplitude bei Partialwellenzerlegung

Mit der asymptotischen Ersetzung (13.45) lautet die gestreute Wellenfunktion (13.44) in Partialwellenzerlegung

$$\psi_s(\vec{x}) = \frac{e^{ikr}}{r} \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) (S_\ell(E) - 1) P_\ell(\cos \vartheta) , \quad (13.47)$$

woraus wir direkt die *Streuamplitude*

$$f(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) (S_\ell(E) - 1) P_\ell(\cos \vartheta) \quad (13.48)$$

ablesen können.

Index

- Äquivalenzklasse, 51
- Übergangs-Matrixelement, 122
- Übergangsfrequenz, 41, 127
- Übergangsrate, 128
 - bei harmonischer Störung, 129
- Übergangswahrscheinlichkeit
 - bei instantaner Störung, 128
 - bei plötzlicher Störung, 127
- Absorption, 130
- Absteigeoperator, 64, 65
- Addition von Operatoren, 134
- Aharonov-Bohm-Effekt, 110
- Aufsteigeoperator, 64, 65
- Auswahlregel
 - für magnetische Quantenzahlen, 93
- Basis, 16
- Bell'sche Ungleichung, 35
- Besetzungszahldarstellung, 65
- Besetzungszahloperator, 65
- Bessel'sche Differentialgleichung, 100, 148
- Besselfunktionen
 - sphärische, 148
- Bohr'sche Postulate, 8
- Bohr'scher Radius, 8, 125
- Bohr'sches Atommodell, 8
- Bohr'sches Korrespondenzprinzip, 7
- Bohr'sches Magneton, 114
- Boltzmann-Faktor, 4
- Born'sche Näherung, 146
- Born'sche Reihe, 146
- Bosonen, 136
- Bra, 20
- Cauchy-Folge, 16
- Clebsch-Gordan-Koeffizienten, 93
- Compton-Wellenlänge, 7
- Coulomb-Eichung, 111
- Darstellung
 - lineare, 75
 - reduzible und irreduzible, 75
- de-Broglie-Wellenlänge, 6
- Dichteoperator, 36
- Dirac-Bild, 48
- Dirac-Notation, 20
- direkte Summe, 17
- Dirichlet-Randbedingungen, 55
- Dispersionsrelation
 - für elektromagnetische Wellen, 131
- Drehimpulsoperator
 - allgemeine Definition, 85
 - klassische Definition, 84
- Dreiecksungleichung, 15
- Dualraum, 17
- Dualvektor, 17
- Dyson-Reihe, 46
- Eichtransformation
 - elektrodynamischer Potentiale, 109
- Eigenvektor, 21
- Eigenwert, 21
- Einsoperator, 23
- Einstein-de Haas-Effekt, 114
- Einstein-Podolsky-Rosen-Paradoxon, 32
- Energie-Eigenzustände
 - in erster Ordnung, 123
- Energie-Impuls-Beziehung, 5, 9
- Energieeigenwerte
 - des harmonischen Oszillators, 65
- Energieeigenzustände
 - des harmonischen Oszillators, 66

- Energieoperator, 11
- Energieverschiebung
 - in erster Ordnung, 122
 - in zweiter Ordnung, 123
- Erzeugende einer Gruppe, 76
- Feinstrukturkonstante, 7
- Fermionen, 136
- Fermis Goldene Regel, 129
- Fock-Raum, 18
- Formfaktor, 147
- Gemisch, 36
- gemischte Zustände, 36
- Generator
 - eines unitären Operators, 80
- Generatoren einer Gruppe, 76
- Gleichverteilungssatz, 3
- Gram-Schmidt-Verfahren, 16
- Grundzustand
 - des harmonischen Oszillators, 65, 66
- Grundzustandsenergie
 - des harmonischen Oszillators, 65
- Gruppe, 73
 - allgemeine lineare, 75
 - Darstellung, 75
 - diskrete oder kontinuierliche, 74
 - spezielle orthogonale, 74
 - spezielle unitäre, 74
 - symmetrische, 135
- Gruppenaxiome, 74
- Hamilton'sches Prinzip, 68
- Hamilton-Operator
 - des freien Teilchens, 11
- Hamiltonoperator
 - Darstellung, 54
 - des harmonischen Oszillators, 64
 - für zwei Teilchen, 97
 - Faktorisierung, 93
 - im elektromagnetischen Feld, 109
- Hankelfunktionen
 - sphärische, 148
- harmonischer Oszillator, 63
- Hauptquantenzahl
 - im Wasserstoffatom, 104
- Heisenberg-Bild, 47
- Heisenberg-Gleichung, 47
- Hermite-Polynome, 66
- Hilbertraum, 16
- Hohlraumstrahlung, 2
- Homomorphismus, 75
- Huygens'sches Prinzip, 13
- Impuls
 - kinetischer, 109
- Impulsoperator, 11, 53
- Integrabilitätsbedingung, 101
- Isomorphismus, 75
- Jacobi-Identität, 20
- Körper, 14
- kartesisches Produkt, 17
- Ket, 20
- Kommutator, 19
 - von Generatoren, 78
 - zwischen Orts- und Impulsoperator, 53
- Kopenhagener Deutung, 26
- Korrespondenzprinzip, 11
- Kugelflächenfunktionen, 90, 100
- Lagrangefunktion, 70
- Laguerre'sche Differentialgleichung, 105
- Landé-Faktor, 115
- Landau-Niveaus, 113
- Landau-Orbitale, 113
- Larmorfrequenz, 117
- Legendre-Polynome, 90, 148
- Leiteroperatoren, 86
- Lichtquantenhypothese, 4
- Lie-Algebra, 78
 - des Drehimpulsoperators, 85
- Lie-Gruppen, 76
- Lippmann-Schwinger-Gleichung, 144
- Lokalität, 33
- Lorentz-Faktor, 107
- magnetischer Fluss, 110
- Materiewellen, 6

- Matrix-Exponentialfunktion, 41
- Mehrteilchensystem, 133
- Messung, 29
- Neumann-Randbedingungen, 55
- Noether-Theorem, 81
- Noether-Theoreme, 73
- Norm, 15
- Observablen, 27
 - verträgliche, 32
- Operator
 - adjungierter, 21
 - beschränkter, 19
 - Darstellung, 19
 - hermitescher, 22
 - linearer, 19
 - selbstadjungierter, 22
 - unitärer, 24
- Orthonormalbasis, 17
- Ortsdarstellung, 52
- Ortsoperator, 53
- Parität, 81
 - gerade und ungerade, 81
- Partialwellenamplitude, 148
- Pauli-Matrizen, 33, 76, 116
- Pauli-Verbot, 137
- Permutation, 135
- Pfadintegral, 68
- Phasenraum, 13
- Phasenverschiebung
 - bei der Reflexion, 59
- Plancherel'sche Formel, 10, 52
- Planck'sches Strahlungsgesetz, 5
- Planck'sches Wirkungsquantum, 4
- Potential
 - effektives, 100
- Potentialstufe, 56, 60
- Potentialtopf, 61
- Poynting-Vektor, 131
- Prä-Hilbertraum, 15
- Projektor, 20
- quadratintegrale Funktionen, 51
- Quantenzahl
 - magnetische, 86
- Quantisierungsregel, 7
- Rabi-Frequenz, 43
- Rabi-Oszillationen, 43
- Rang einer Matrix, 18
- Rayleigh-Ritz-Prinzip, 139
- Realität, 33
- Reflexion an einer Potentialstufe, 58
- Rutherford'scher Streuquerschnitt, 147
- Rydberg-Energie, 8
- S-Matrix, 48
- Schrödinger-Bild, 46
- Schrödinger-Gleichung
 - freie, 10
- Schrödingergleichung, 28
 - für Zeitentwicklungsoperator, 41
 - in dimensionsloser Form, 103
 - in Matrixform, 40
 - zeitunabhängige, 54
- Schrödingers Katze, 30
- Schwarz'sche Ungleichung, 15
- Schwerpunktskoordinate, 98
- semi-klassische Näherung, 140
- Skalarprodukt, 14
- Slater-Determinante, 138
- Spektralprojektor, 23
- Spektralzerlegung, 24
- Spiegelung
 - räumliche, 81
- Spin, 115
- Spin-Bahn-Kopplung, 118
- Spin-Statistik-Theorem, 137
- Spinor, 116
- Spinor-Wellenfunktion, 117
- Spinpräzession, 117
- Störoperator
 - Diagonalisierung, 124
- Störung
 - des Hamiltonoperators, 121
- Stark-Effekt
 - linearer, 125
- Stern-Gerlach-Versuch, 114
- stimulierte Emission, 130
- Strahlungsübergänge, 130
- Strahlungsformel

- Rayleigh-Jeans'sche, 3
- Wien'sche, 4
- Streuamplitude, 145
 - bei Partialwellenzerlegung, 149
- Streumatrix, 48
- Streuoperator, 48
- Streuphase, 148
- Streuprozesse, 143
- Streuquerschnitt
 - differentieller, 143
- Strukturkonstanten, 78
- Superladung, 95
- Superpositionsprinzip, 39
- Supersymmetrie, 94
- Symmetrie, 73
 - in der Quantenmechanik, 79
- Target, 143
- Tensorprodukt, 18
- Transmission in eine Potentialstufe, 58
- Tunneleffekt, 61
- Ultraviolettkatastrophe, 3
- Unbestimmtheitsrelation, 32
- Unschärferelation
 - Heisenberg'sche, 10
- Ununterscheidbarkeit von Teilchen, 135
- Variationsverfahren, 138
- Vektorraum, 14
- verborgener Parameter, 34
- Verschränkung, 18
- Viererpotential, 108
- Viererstromdichte, 108
- Virialsatz, 126
- von-Neumann-Gleichung, 49
- Wahrscheinlichkeitsdichte, 10
- Wahrscheinlichkeitsinterpretation, 28
- Wahrscheinlichkeitsstromdichte, 12, 59
 - Quellenfreiheit, 59
- Wechselwirkungsbild, 48
- Wellenfunktion, 8, 51
- Wellenpaket, 9
- Wirkung, 70
 - eines freien Teilchens, 107
 - im elektromagnetischen Feld, 108
- Wirkungsquerschnitt
 - bei elastischer Streuung an Atomen, 147
 - bei Potentialstreuung, 145
- WKB-Näherung, 140
- Wronski-Determinante, 55
- Zeeman-Effekt, 113
- Zeitentwicklungsoperator, 39, 67
- zugeordnete Laguerre-Polynome, 105
- zugeordnete Legendre-Funktionen, 90
- Zustand
 - quantenmechanischer, 27
- Zyklotronfrequenz, 112