Quantenmechanik

Fabian Hassler

2022

Prof. Dr. Fabian Hassler
Institut für Quanteninformation
RWTH Aachen

Dieses Skript basiert zum Teil auf den Vorlesungsskripten von Gianni Blatter und Gian Michele Graf. Für das Überlassen des LaTeX Quelltextes möchte ich mich bei Gianni Blatter herzlich bedanken. Ein spezieller Dank gilt Lisa Arndt, die eine erste Version des Textes sorgfältig gegengelesen hat.

Tipp- und sonstige Fehler bitte F. Hassler mitteilen.

Dieses Werk steht unter der Lizenz CC BY-NC 4.0.

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung **1**

1.1 Plancksches Strahlungsgesetz (1900) 1
1.2 Photonen (1905) 4
1.3 Bohrsche Quantisierung des Atoms (1913) 6
1.4 Bohrsches Korrespondenzprinzip (1920) 7
1.5 Sommerfeldsche Quantisierung (1915) 8
1.6 De Broglie-Hypothese (1923) 12
1.7 Schrödingergleichung (1926) 13

2 Schrödingergleichung **17**

2.1 Superpositionsprinzip 17
2.2 Wahrscheinlichkeitserhaltung 18
2.3 Ehrenfestsches Theorem 18
2.4 Zeitunabhängige Schrödingergleichung 20
2.5 Gebundene Bewegung 21
2.6 Ungebundene Bewegung 25
2.7 Streuproblem 30
2.8 Periodische Randbedingung 34
2.9 WKB-Näherung 36

3 Formalismus **43**

3.1 Hilbertraum 43
3.2 Operatoren 45
3.3 Dirac-Notation 47
3.4 Observablen und Messung 50

3.5 Hamiltonoperator . . . 57
3.6 Bilder . . . 59
3.7 Gemischte Zustände . . . 60
3.8 Harmonischer Oszillator . . . 61

4 Symmetrien **67**
4.1 Diskrete Symmetrien . . . 67
4.2 Kontinuierliche Symmetrien . . . 71
4.3 Drehimpuls . . . 73
4.4 Spin . . . 76
4.5 Drehimpulsaddition . . . 81
4.6 Zentralkraftproblem . . . 88
4.7 Wasserstoffatom . . . 92

5 Näherungsmethoden **99**
5.1 Variationsprinzip . . . 99
5.2 Störungstheorie . . . 103
5.3 Zeitabhängige Störungstheorie . . . 110

6 Identische Teilchen **115**
6.1 Permutationsgruppe . . . 115
6.2 Spin-$\frac{1}{2}$ . . . 117
6.3 Verschränkung . . . 117
6.4 Bosonen und Fermionen . . . 119
6.5 Zweielektronensystem . . . 120
6.6 Ideale Fermionen und Pauli Prinzip . . . 122

Literatur

G. Baym
Lectures on Quantum Mechanics
(Benjamin, Menlo Park, California, 1969)
gut, kompakt, modern

J.J. Sakurai
Modern Quantum Mechanics
(Addison Wesley, Reading, 1994) &
gut, modern

W. Nolting
Theoretische Physik
5. Quantenmechanik, 1 & 2, mit Übungen und Lösungen, (Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1992)
Einstieg, klarer, moderner Aufbau

A. Messiah
Quantum Mechanics I & II
(North-Holland, Amsterdam, 1976)
vollständig

R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands
The Feynman Lectures on Physics
(Addison Wesley, Redwood, 1989)
schöner Start in die Quantenmechanik

P.A.M. Dirac
The Principles of Quantum Mechanics
(Oxford University Press, Oxford, 1958)
Klassiker, Schwergewicht auf Formalismus der Quantenmechanik

N.D. Mermin
Quantum Computer Science
(Cambridge University Press, Cambridge, 2007)
modern, Quanteninformationstheorie, keine klassische Quantenmechanik

Kapitel 1

Einführung

1.1 Plancksches Strahlungsgesetz (1900)

In der klassischen Vorstellung gibt es *Teilchen* und *Wellen*. Die Teilchen definieren die Materie. Sie bewegen sich auf Bahnen und haben einen wohldefinierten Ort und eine wohldefinierte Geschwindigkeit. Wellen können nicht beliebig genau lokalisiert werden. Sie können geteilt werden, zum Beispiel an einem Doppelspalt, und die Teile können danach wieder interferieren. Licht ist eine Welle beschrieben durch die Maxwellgleichungen. Wellen und Materie wechselwirken miteinander. In einem Hohlraum aus Materie bei einer Temperatur T, erlangt die eingeschlossene Strahlung ein thermisches Gleichgewicht.

Das freie elektromagnetisch Feld erfüllt die Maxwell-Gleichungen ($c = 2{,}998 \cdot 10^8\,\mathrm{m/s}$ ist die Lichtgeschwindigkeit)

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - c^2\Delta\right)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = 0, \qquad \boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = 0. \tag{1.1}$$

Betrachte einen verspiegelten Hohlraum ($V = L \times L \times L$) mit den Randbedingungen (n ist die Komponente entlang des Normalenvektors)[1]

$$\boldsymbol{E}_\parallel = 0, \qquad \frac{\partial}{\partial n}\boldsymbol{E}_\perp = 0\,. \tag{1.2}$$

Die Maxwell-Gleichungen werden gelöst durch den Separationsansatz

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r})\cos(\omega t + \phi_0) \tag{1.3}$$

[1] Die alternative Randbedingung $\boldsymbol{E}_\perp = 0$ führt auf keine Lösung, die dem Gauß-Gesetz $\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{E} = 0$ genügt.

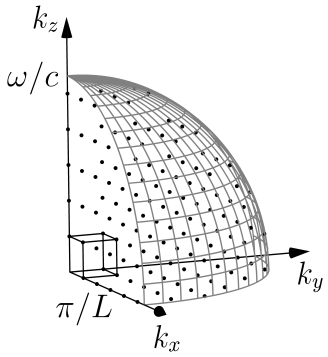


Abbildung 1.1: Darstellung der erlaubten Moden: jeder Punkt entspricht einer durch die Randbedingung erlaubten Wellenzahl. Für große ω sind die Anzahl der Moden approximativ gegeben durch das Volumen des Oktanten geteilt durch das Volumen $(\pi/L)^3$ der Einheitszelle.

mit

$$\begin{aligned} E_1(\boldsymbol{r}) &= E_1 \cos(k_1 r_1) \sin(k_2 r_2) \sin(k_3 r_3), \\ E_2(\boldsymbol{r}) &= E_2 \sin(k_1 r_1) \cos(k_2 r_2) \sin(k_3 r_3), \\ E_3(\boldsymbol{r}) &= E_3 \sin(k_1 r_1) \sin(k_2 r_2) \cos(k_3 r_3). \end{aligned} \tag{1.4}$$

Die Randbedingung sind erfüllt, falls

$$k_i = \frac{\pi}{L} n_i, \qquad n_i = 0, 1, 2, \ldots . \tag{1.5}$$

Die Maxwell-Gleichungen verlangen andererseits

$$\omega^2 = c^2 k^2 \qquad \text{und} \qquad \boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{k} = 0. \tag{1.6}$$

Die letzte Gleichung zeigt, dass es zu jedem $\boldsymbol{k}$ (definiert durch ein Zahlentripel $\boldsymbol{n}$) zwei linear unabhängige Eigenschwingungen gibt. Daher ist die Zahl der Eigenschwingungen $N(\omega)$ mit Frequenz kleiner als ω für $\omega \gg c/L$ approximativ dadurch gegeben, dass man das Volumen $\frac{1}{8} \times \frac{4\pi}{3}\omega^3/c^3$ des Kugelausschnitts im positiven Oktanten des Frequenzraumes durch das Volumen $(\pi/L)^3$ für eine Mode teilt, siehe Abbildung 1.1 und (1.5). Unter Berücksichtigung der beiden Polarisationsfreiheitsgrade erhält man damit

$$N(\omega) = 2 \times \frac{\pi\omega^3}{6} \times \frac{V}{\pi^3 c^3} = \frac{V\omega^3}{3\pi^2 c^3}. \tag{1.7}$$

Das klassische Rayleigh-Jeans Gesetz für die spektrale Energiedichte $u(\omega)$ [Energie / Volumen Frequenz] folgt dann aus dem Äquipartitionsgesetz. Dieses besagt, dass jede Mode die (mittlere) Energie $\overline{E} = k_\mathrm{B} T$ trägt ($k_\mathrm{B} = 0{,}8617 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{eV/K}$ bezeichnet die Boltzmann-Konstante). Damit ergibt sich die spektrale Energiedichte (Rayleigh 1900, berichtigt durch Jeans 1905)

$$u(\omega) d\omega = \overline{E} \frac{dN}{V} = \frac{k_\mathrm{B} T}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega. \tag{1.8}$$

Das Rayleigh-Jeans Gesetz führt zur Ultraviolettkatastrophe mit

$$\int_0^\infty d\omega\, u(\omega) = \infty. \tag{1.9}$$

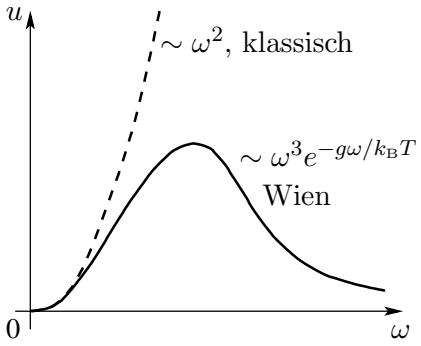


Abbildung 1.2: Die spektrale Energiedichte $u(\omega)$. Die klassisch unbegrenzte Energiedichte (gepunktet) sättigt in der Realität (durchgezogen) und fällt bei hohen Energien exponentiell auf Null ab (wiensches und plancksches Strahlungsgesetz).

Damit kann das Ergebnis von Rayleigh und Jeans für große Frequenzen nicht richtig sein.

Experimente und empirische Analysen zeigen (Wien 1896), dass

$$u(\omega) \sim \begin{cases} \omega^2, & \omega \to 0, \\ \omega^3 e^{-g\omega/k_B T}, & \omega \to \infty, \end{cases} \tag{1.10}$$

wie in Abbildung 1.2 dargestellt. Der Vorfaktor ω^3 wurde dabei so gewählt, dass das Stefan-Boltzmann-Gesetz mit $\int d\omega\, u(\omega) \propto T^4$ herauskommt. Der exponentielle Faktor $\exp(-g\omega/k_B T)$ kommt aus der thermodynamischen Überlegung, dass für eine adiabatische Expansion des Hohlraumes, das Maximum der Energiedichte sich proportional zur Temperatur verhalten muss (wiensches Verschiebungsgesetz, 1893).[2] Die Konstante g hat die Dimension Energie mal Sekunden, was einer Wirkung entspricht; man bestimmt sie durch Vergleich mit Experimenten (siehe unten).

Die plancksche Theorie vermag beide Grenzwerte in (1.10) richtig vorherzusagen. Das plancksche Strahlungsgesetz basiert auf der Hypothese, dass die Materie nur Strahlung in *Quanten* von $\hbar\omega$ abgibt. Unter dieser Annahme sind die Energien einer Mode der Frequenz ω *quantisiert* mit $E = n\hbar\omega$, $n = 0, 1, 2, \ldots$. Damit ist die mittlere Energie der Mode gegeben durch

$$\begin{aligned} \overline{E} &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \hbar\omega n e^{-\hbar\omega n/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega n/k_B T}} = -\hbar\omega \frac{\partial}{\partial y} \ln\left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-yn}\right)\Bigg|_{y=\hbar\omega/k_B T} \\ &= \hbar\omega \frac{\partial}{\partial y} \ln(1 - e^{-y})\Big|_{y=\hbar\omega/k_B T} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}\,. \end{aligned} \tag{1.11}$$

Einsetzen in (1.8) liefert den Ausdruck für die spektrale Energiedichte (Planck 1900)

$$u(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}, \tag{1.12}$$

$$\text{wobei} \quad \hbar = 6{,}582 \cdot 10^{-16}\,\text{eV s} = 1{,}055 \cdot 10^{-34}\,\text{J s} \tag{1.13}$$

[2] Das Argument findet man zum Beispiel in Edgar Buckingham, '*On the deduction of Wien's displacement law*'.

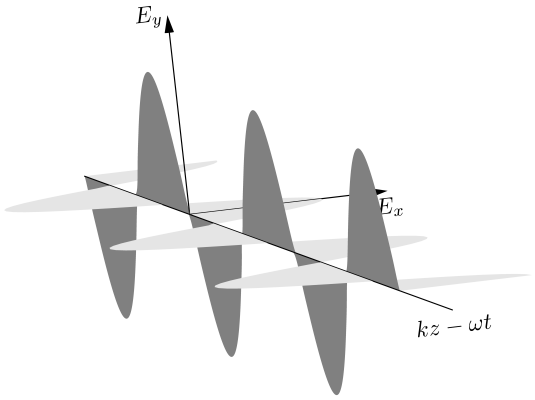


Abbildung 1.3: Rechts-zirkular polarisierte ebene Welle.

eine neue Naturkonstante, das *plancksche Wirkungsquantum*, ist. Der erfolgreiche Vergleich mit dem Experiment ergab einen ersten Hinweis auf die *Quantisierung* des Strahlungsfeldes. Man nennt die Lichtquanten mit Energie $\hbar\omega$ auch *Photonen*.

1.2 Photonen (1905)

Nach Plancks Erkenntnis, dass die Energie des Strahlungsfelds in Einheiten $\hbar\omega$ quantisiert ist, postulierte Einstein (1905), dass Licht aus Photonen besteht, welche unteilbar sind und die Energie $\hbar\omega$ tragen. Als Strahlung betrachten wir Licht, dass sich als ebene Welle mit (Kreis-)Frequenz ω in z Richtung ausbreitet. Die entsprechende Lösung von (1.1) ist gegeben durch

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = E_1 \cos(kz - \omega t + \phi_1)\boldsymbol{e}_1 + E_2 \cos(kz - \omega t + \phi_2)\boldsymbol{e}_2 \tag{1.14}$$

mit $\boldsymbol{B} = \boldsymbol{e}_3 \times \boldsymbol{E}$.[3]

Im Folgenden ist es nützlich, die kompakte Notation

$$\begin{aligned} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = \mathrm{Re}\left(\boldsymbol{\mathcal{E}} e^{ikz - i\omega t}\right) \quad \text{mit} \quad \boldsymbol{\mathcal{E}} &= E_1 e^{i\phi_1}\boldsymbol{e}_1 + E_2 e^{i\phi_2}\boldsymbol{e}_2 \\ &\equiv \begin{pmatrix} E_1 e^{i\phi_1} \\ E_2 e^{i\phi_2} \end{pmatrix} \in \mathbb{C}^2 \end{aligned} \tag{1.15}$$

einzuführen. Der Vektor $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ bestimmt die Intensität der Strahlung und deren *Polarisation*. Allerdings beschreibt nicht jeder Vektor eine andere Polarisation. Im Speziellen beschreiben $\boldsymbol{\mathcal{E}}_1, \boldsymbol{\mathcal{E}}_2$ mit $\boldsymbol{\mathcal{E}}_1 = e^{i\theta}\boldsymbol{\mathcal{E}}_2$ dieselbe Welle, da der Winkel $\theta \in \mathbb{R}$ einfach nur mit der Verschiebung des Zeitursprungs durch $t \mapsto t - \theta/\omega$ zusammenhängt. Man kann diese Freiheit dazu verwenden, um o.B.d.A. $\mathcal{E}_1 \geq 0$ zu wählen.

Die folgenden Bezeichnungen werden für spezielle Polarisationen verwendet:

- $\boldsymbol{\mathcal{E}} \in \mathbb{R}^2$: linear polarisierte Welle (in Richtung $\pm\boldsymbol{\mathcal{E}}$).

[3] Wir benutzen gaußsche Einheiten für die elektromagnetischen Felder.

- $\mathcal{E}_2 = i\mathcal{E}_1$: rechts-zirkular polarisierte Welle. Die y-Komponente folgt der x-Komponente 90° phasenverschoben mit

$$\boldsymbol{E} = E_0 \cos(kz - \omega t)\boldsymbol{e}_1 - E_0 \sin(kz - \omega t)\boldsymbol{e}_2.$$

  Die Welle heißt rechts-zirkular, weil sich das elektrische Feld von der Ausbreitungsrichtung aus gesehen entgegen dem Uhrzeigersinn dreht.[4]

- $\mathcal{E}_2 = -i\mathcal{E}_1$: links-zirkular polarisierte Welle.

Eine allgemeine Welle wird elliptisch polarisiert genannt.

Die Energiedichte ist gegeben durch

$$\begin{aligned} u(\boldsymbol{r}, t) &= \frac{1}{8\pi}[E(\boldsymbol{r}, t)^2 + B(\boldsymbol{r}, t)^2] \\ &= \frac{1}{4\pi}[E_1^2 \cos^2(kz - \omega t + \phi_1) + E_2^2 \cos^2(kz - \omega t + \phi_2)]\,. \end{aligned} \tag{1.16}$$

Mit

$$\frac{1}{L}\int_0^L dx\, \cos^2(x) \overset{(L\to\infty)}{\to} \frac{1}{2}$$

erhalten wir die Gesamtenergie

$$U = \int_V u(\boldsymbol{r}, t)\, dV = \frac{V|\boldsymbol{\mathcal{E}}|^2}{8\pi} \tag{1.17}$$

in einem Volumen $V = L^3$ mit $kL \gg 1$. Aus der planckschen Hypothese, dass die Energie in Einheiten von $\hbar\omega$ quantisiert ist, ergibt sich damit

$$\frac{V|\boldsymbol{\mathcal{E}}|^2}{8\pi} = N\hbar\omega \tag{1.18}$$

mit $N \in \mathbb{N}$. Dies führt insbesondere dazu, dass die Amplitude $|\boldsymbol{\mathcal{E}}|$ keine beliebigen Werte annehmen kann. Man nennt den Wert

$$|\boldsymbol{\mathcal{E}}|_{\text{np}} = \sqrt{\frac{8\pi\hbar\omega}{V}}, \tag{1.19}$$

welcher einem Photon entspricht, die *Nullpunktsfluktuation* der Strahlung.

Die Impulsdichte des elektromagnetischen Feldes ist gegeben durch $\boldsymbol{g} = \boldsymbol{S}/c^2$ mit $\boldsymbol{S} = c(\boldsymbol{E} \times \boldsymbol{B})/4\pi$ dem Poynting-Vektor. Für das Beispiel der ebenen Welle erhalten wir

$$\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r}, t) = \frac{1}{4\pi c}[E_1^2 \cos^2(kz - \omega t + \phi_1) + E_2^2 \cos^2(kz - \omega t + \phi_2)]\boldsymbol{e}_3\,. \tag{1.20}$$

[4] Diese Konvention entspricht dem IEEE-Standard. In Optik Lehrbüchern wird auch oft die entgegengesetzte Konvention verwendet.

Der Gesamtimpuls der ebenen Welle ist damit gegeben durch

$$\boldsymbol{P} = \int_V \boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t)\,dV = \frac{V|\boldsymbol{\mathcal{E}}|^2\boldsymbol{e}_3}{8\pi c} = N\hbar\boldsymbol{k}, \tag{1.21}$$

wobei wir im letzten Schritt (1.18) benutzt haben. Diese Gleichung kann dahingehend interpretiert werden, dass jedes Photon einen Impuls $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$ besitzt.

Stellen wir uns nun folgendes Gedankenexperiment vor: das Strahlungsfeld wird durch einen Polarisationsfilter geschickt. Wir nehmen an, dass der Polarisationsfilter nur Strahlung in x-Richtung passieren lässt. Insbesondere ist nach dem Filter die Strahlung (1.14) gegeben durch

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = E_1\cos(kz-\omega t+\phi_1)\boldsymbol{e}_1\,. \tag{1.22}$$

Aus einer analogen Rechnung wie oben, erhält man die neue Gesamtenergie

$$U = \frac{VE_1^2}{8\pi} = \frac{V|\boldsymbol{e}_1\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}}|^2}{8\pi} = pN\hbar\omega, \tag{1.23}$$

wobei

$$p = \frac{|\boldsymbol{e}_1\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}}|^2}{|\boldsymbol{\mathcal{E}}|^2} \tag{1.24}$$

den Bruchteil ($0 \le p \le 1$) der Photonen beschreibt, die den Polarisationsfilter passieren.

Stellt man sich die Situation mit nur einem Photon im Volumen vor ($N = 1$) kommt man zum Schluss, dass p als *Wahrscheinlichkeit* für die Transmission des Photons interpretiert werden muss. Da ein Photon unteilbar ist, macht es keinen Sinn, dass eine gebrochene Anzahl p Photonen den Polarisationsfilter passieren. Für die Konsistenz der Quantentheorie mit der klassischen Physik (*Korrespondenzprinzip*) ist es daher unumgänglich, dass die Quantenmechanik eine probabilistische Theorie ist.

1.3 Bohrsche Quantisierung des Atoms (1913)

Atome emittieren Strahlung nicht bei allen Frequenzen $f = \omega/2\pi$, sondern nur in diskreten Emissions-Spektrallinien. Für das Wasserstoffatom gilt die empirische Gleichung

$$f = R\left(\frac{1}{n^2}-\frac{1}{m^2}\right), \qquad n,m\in\mathbb{N}, \quad m>n, \tag{1.25}$$

welche von Balmer 1885 gefunden (mit $n = 2$) und dann von Rydberg 1888 erweitert wurde. Die Rydbergkonstante hat dabei den Wert $R = 3{,}290\cdot 10^{15}\,\mathrm{Hz}$.

Klassisch bewegt sich das Elektron auf einer Kreisbahn und ist somit beschleunigt. Auf Grund dieser Kreisbahnbewegung sollte ein Atom kontinuierlich Energie abstrahlen und das Elektron dabei in den Kern stürzen. Bohr postuliert analog zur planckschen

Quantisierungsbedingung, dass das Atom nur in diskreten Zuständen wohldefinierter Energie E_n existieren kann. Die scharfen Spektrallinien sind dann die Konsequenz von Übergängen zwischen diesen Zuständen. Zum Beispiel liefert der Übergang $m \mapsto n$ ein Photon der Frequenz

$$f = \frac{1}{2\pi\hbar}(E_m - E_n)\,. \tag{1.26}$$

Mit diesem Ansatz kann man die Balmer-Form als Quantisierung der Wasserstoffzustände auf die Werte

$$E_n = -\frac{2\pi\hbar R}{n^2}, \qquad n \in \mathbb{N} \tag{1.27}$$

verstehen. Insbesondere erhält man, dass der Grundzustand mit der Energie

$$-E_R = -2\pi\hbar R = -13{,}61\,\text{eV} \tag{1.28}$$

stabil ist.

Bohr verwendete das Rutherford-Modell (1911) für die Beschreibung des Wasserstoffatoms: Ein Elektron mit der Masse m und der Ladung $-e$ umkreist ein Proton mit der Masse $M \gg m$ und der Ladung $e > 0$. Für die diskreten Quantenzustände postulierte Bohr Kreisbahnen mit Radius r, Winkelgeschwindigkeit ω, Drehimpuls L und Energie E. Aus der klassischen Beschreibung des Zentralkraftproblems erhält man die folgenden Zusammenhänge

$$mr\omega^2 = \frac{e^2}{r^2}, \qquad L = mr^2\omega, \qquad E = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}\,. \tag{1.29}$$

Auflösen nach r und E ergibt

$$r = \frac{L^2}{me^2}, \qquad E = -\frac{me^4}{2L^2}, \qquad \omega = \frac{me^4}{L^3}\,. \tag{1.30}$$

Damit die Resultate mit (1.27) übereinstimmen braucht man $L \propto n$. Bohr wählte die Quantenbedingung

$$L_n = \hbar n, \qquad n \in \mathbb{N}\,. \tag{1.31}$$

Damit findet man

$$r_n = a_B n^2, \qquad a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0{,}5292 \cdot 10^{-10}\,\text{m} \qquad \text{(Bohr-Radius)}, \tag{1.32}$$

$$E_n = -\frac{E_R}{n^2}, \qquad E_R = \frac{me^4}{2\hbar^2} = 13{,}61\,\text{eV} \qquad \text{(Rydberg-Energie)}\,. \tag{1.33}$$

1.4 Bohrsches Korrespondenzprinzip (1920)

Die klassische Theorie ist makroskopisch korrekt, versagt aber, wenn Quantisierungsaspekte relevant werden. Die Quantentheorie sollte allerdings die Resultate der klassischen Theorie im Grenzwert großer Quantenzahlen reproduzieren. Folglich

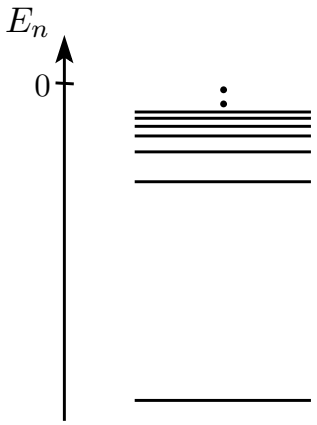


Abbildung 1.4: Diskretes Spektrum im bohrschen Atommodell. Das unterste Energieniveau befindet sich bei $-E_R$. Das Korrespondenzprinzip lässt sich auf hohe Anregungsenergien E_n mit $n \gg 1$ anwenden, wo das Spektrum quasi-kontinuierlich ist.

muss eine formale Analogie zwischen der Quantentheorie und der klassischen Theorie bestehen. Diese Argumente bilden die Basis des Korrespondenzprinzips.

Als Beispiel betrachten wir das bohrsche Atom mit den Energien $E_n = -E_R/n^2$, vgl. Abbildung 1.4. Im klassischen Bild umkreist das Elektron das Proton mit der Umlauffrequenz [siehe (1.30)]

$$\omega_{\mathrm{kl}} = \frac{me^4}{L^3} = \frac{2}{e^2}\left(\frac{2|E_{\mathrm{kl}}|^3}{m}\right)^{1/2} . \tag{1.34}$$

Somit erwarten wir, dass die Abstrahlung des Atoms aus Harmonischen der Grundfrequenz ω_{kl} besteht.

Quantenmechanisch ist die Ausstrahlung beim Übergang von $n+l$ nach n mit $n \gg l$ gegeben durch

$$\omega_{n+l\to n} = \frac{E_{n+l} - E_n}{\hbar} \approx \frac{l}{\hbar}\frac{dE_n}{dn} = \frac{2lE_R}{\hbar n^3} = \frac{2l}{\hbar}\left(\frac{|E_n|^3}{E_R}\right)^{1/2} , \tag{1.35}$$

wobei wir im letzten Schritt die Beziehung $n = (E_R/|E_n|)^{1/2}$ verwendet haben.

Aus (1.33) erhalten wir sofort die Korrespondenz

$$\omega_{n+l\to n} = l\,\omega_{\mathrm{kl}} \qquad (\text{bei der Energie } E_{\mathrm{kl}} = E_n = -E_R/n^2) \tag{1.36}$$

zwischen dem klassischen Ausdruck (1.34) und dem quantenmechanischen Ausdruck (1.35). Alternativ kann das Korrespondenzprinzip dazu verwendet werden, die bohrsche Quantenbedingung (1.31) zu ersetzen.

1.5 Sommerfeldsche Quantisierung (1915)

Das Korrespondenzprinzip (oder die bohrsche Quantisierung) führt zu diskreten klassische Bahnen, welche in der Quantenmechanik erlaubt sind. Die Quantisierungs-

bedingung kann als Bedingung auf das reduzierte Wirkungsintegral

$$S_\varphi = \oint p_\varphi \, d\varphi = \oint L \, d\varphi = 2\pi L \tag{1.37}$$

für einen Umlauf entlang der geschlossenen Bahn aufgefasst werden. In der Tat ist L gerade der kanonische Impuls zum Winkel φ in der Bahnebene und er ist entlang der Bahn erhalten. Die bohrsche Quantisierungsbedingung ist daher äquivalent zum Postulat

$$S_\varphi = 2\pi n\hbar \, . \tag{1.38}$$

Sommerfeld hat dieses Prinzip auf f Freiheitsgrade verallgemeinert. Er musste dafür annehmen, dass das Problem vollständig separabel ist: das heißt, dass es generalisierte Koordinaten q_i und Impulse p_i gibt, so dass p_i nur von der Koordinate q_i (und potentiell Erhaltungsgrößen) aber nicht von $q_{j\neq i}$ abhängt. Eine gebundene Bewegung ist dann in jeder Koordinate periodisch und die sommerfeldsche Quantisierungsbedingung fordert

$$S_i = \oint p_i(q_i) \, dq_i = 2\pi n_i \hbar, \qquad n_i \in \mathbb{N} \, . \tag{1.39}$$

Beispiele

Teilchen im Kasten: Als erstes Beispiel betrachten wir ein Teilchen, dass sich in einem 1D Kastenpotential bewegt, d.h. die Bewegung ist auf $x \in [0, L]$ eingeschränkt mit L der Breite des Kastens. Wir betrachten eine Bahn, bei der das Teilchen am Ort $x = 0$ mit Impuls $p_0 > 0$ startet. Am Ort $x = L$ wird das Teilchen zurück reflektiert. Die Energieerhaltung verlangt, dass der Impuls auf dem Rückweg den Wert $-p_0$ annimmt. Insgesamt ergibt sich das Wirkungsintegral

$$S = \oint p \, dx = p_0 \int_0^L dx - p_0 \int_L^0 dx = 2Lp_0 \, . \tag{1.40}$$

Nach Sommerfeld gilt $2Lp_0 = 2\pi n\hbar$. Somit sind der Anfangsimpuls und die Energie quantisiert mit

$$E_n = \frac{p_0^2}{2m} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} n^2 \, . \tag{1.41}$$

Rotierender Massepunkt (Rotor): Ein Massepunkt m bewegt sich auf einem Kreis vom Radius R. Die Position wird durch die generalisierte Koordinate $q = \varphi$ beschrieben. Aus der kinetischen Energie $T = \frac{1}{2} mR^2\dot{\varphi}^2$ erhält man den kanonischen Impuls $p = \partial T/\partial\dot{\varphi} = mR^2\omega$. Die sommerfeldsche Quantisierungsbedingung verlangt, dass

$$S = \oint p \, dq = 2\pi mR^2\omega = 2\pi n\hbar \, . \tag{1.42}$$

Somit ist die Kreisfrequenz auf die Werte

$$\omega_n = \frac{\hbar}{mR^2} n \tag{1.43}$$

quantisiert. Für den Drehimpuls $L = mR^2\omega$ erhält man analog

$$L_n = mR^2 \frac{\hbar}{mR^2} n = \hbar n \,. \tag{1.44}$$

2-Körperproblem: Wie in der allgemeinen Mechanik gezeigt, kann man das 2-Körperproblem nach Abseparation der Schwerpunktsbewegung auf die Form (in Kugelkoordinaten)

$$H = \frac{1}{2\mu}\left(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2\theta}\right) + V(r) \tag{1.45}$$

bringen mit $\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$ der reduzierten Masse. Dabei sind die kanonischen Impulse gegeben durch

$$p_r = \mu \dot{r}, \qquad p_\theta = \mu r^2 \dot{\theta}, \qquad p_\varphi = \mu r^2 \sin^2\theta\, \dot{\varphi} \,. \tag{1.46}$$

Das 2-Körperproblem hat als Erhaltungsgrößen die Energie $E = H$ und den Drehimpulsvektor

$$\boldsymbol{L} = \mu \boldsymbol{r} \times \dot{\boldsymbol{r}} = p_\theta \boldsymbol{e}_\varphi - \frac{p_\varphi}{\sin\theta} \boldsymbol{e}_\theta \,, \tag{1.47}$$

was das Problem integrabel macht. Von besonderen Interesse ist die z-Komponente

$$\boldsymbol{e}_3 \cdot \boldsymbol{L} = p_\theta \underbrace{\boldsymbol{e}_3 \cdot \boldsymbol{e}_\varphi}_{=0} - \frac{p_\varphi}{\sin\theta} \underbrace{\boldsymbol{e}_3 \cdot \boldsymbol{e}_\theta}_{=-\sin\theta} = p_\varphi \tag{1.48}$$

und das Absolutquadrat

$$L^2 = \boldsymbol{L}^2 = p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta} \,. \tag{1.49}$$

Aus (1.45) erkennt man, dass die Variable φ zyklisch ist. Somit ist p_φ erhalten und wir finden

$$S_\varphi = \oint p_\varphi \, d\varphi = 2\pi p_\varphi = 2\pi n_\varphi \hbar \,. \tag{1.50}$$

Indem man die Erhaltung des Drehimpulses (1.49) nach p_θ auflöst, erhält man die zusätzliche Bedingung (für $|p_\varphi| \leq L$)[5]

$$S_\theta = \oint p_\theta \, d\theta = 2 \int_{p_\theta \geq 0} \sqrt{L^2 - \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}} \, d\theta = 2\pi(L - |p_\varphi|) = 2\pi n_\theta \hbar \,. \tag{1.51}$$

[5]Für die Berechnung des Integrals kann sich die Substitution $|p_\varphi| \cot\theta = \sqrt{L^2 - p_\varphi^2}\, x$ nützlich erweisen.

Im letzten Schritt liefert die Energieerhaltung den Ausdruck

$$S_r = \oint p_r \, dr = 2 \int_{p_r \geq 0} \sqrt{2\mu[E - V(r)] - \frac{L^2}{r^2}} \, dr = 2\pi n_r \hbar \,. \tag{1.52}$$

Die Gleichungen (1.50) und (1.51) liefern die Quantisierung des Drehimpulses. Wir erhalten im Allgemeinen

$$\boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{e}_3 = n_\varphi \hbar \qquad \text{und} \qquad L^2 = (\underbrace{n_\varphi + n_\theta}_{=l})^2 \hbar^2 \,. \tag{1.53}$$

Da $|\boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{e}_3| \leq L$ gelten muss, gibt es für jedes l genau $2l+1$ Werte für $m = n_\varphi \in \{-l, -l+1, \ldots, l-1, l\}$.[6] Die Energie hängt aber wegen (1.52) nur von n_r und l ab. Jeder Energieeigenwert ist daher $(2l+1)$-mal *entartet*.

Wasserstoffatom: Das Wasserstoffproblem ist ein 2-Körperproblem mit der reduzierten Masse $\mu = Mm/(M+m) \approx m$ und $V(r) = -e^2/r$. Für dieses spezielle Potential kann das Integral (1.52) explizit ausgeführt werden. Wir erhalten (für $-E_R \hbar^2/L^2 \leq E < 0$)[7]

$$S_r = 2 \int_{p_r \geq 0} \sqrt{2mE + \frac{2me^2}{r} - \frac{L^2}{r^2}} \, dr = 2\pi\hbar \left(\sqrt{\frac{E_R}{-E}} - l \right) = 2\pi n_r \hbar \,. \tag{1.54}$$

Auflösen nach E liefert das Resultat

$$E_n = -\frac{E_R}{n^2}, \qquad (n = n_r + l = 1, 2, \ldots) \tag{1.55}$$

das mit (1.27) übereinstimmt. Man beachte, dass die Energie nur von $n = n_r + n_\varphi + n_\theta$ abhängt (und nicht von den einzelnen Konstanten). Das Wasserstoffproblem ist damit komplett entartet. Die zusätzliche Entartung ist ein Ausdruck der Tatsache, dass die mechanischen Bahnen geschlossen sind. Zu jedem n gibt es die möglichen Quantenzahlen $(n_r, l) \in \{(n,0), \ldots, (1, n-1)\}$. Die Gesamtentartung ist daher

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \,. \tag{1.56}$$

Man beachte, dass für den generischen Fall eines nicht-separablen Systems die sommerfeldsche Quantisierungsbedingung nicht anwendbar ist.

[6] Da n_φ zu einer Rotation gehört, sind auch negative Werte für die Quantenzahl erlaubt. Bei einem festen l durchlaufen n_φ und n_θ die Werte $(n_\varphi, n_\theta) \in \{(-l, 2l), \ldots, (l, 0)\}$.

[7] Bei diesem Integral bietet sich die Substitution $(1+x^2)r = r_- + r_+ x^2$ an mit $r_\pm$ den Umkehrpunkten, welche $r_+ + r_- = e^2/|E|$ und $r_+ r_- = L^2/2|E|m$ erfüllen.

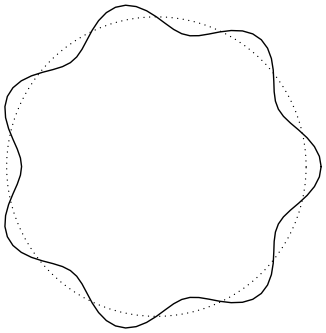


Abbildung 1.5: Für eine erlaubte Bahn muss die Wellenlänge λ genau so gewählt sein, dass sich eine stehende Welle ergibt. Im konkreten Beispiel passen 7 Wellenlängen in den Umfang.

1.6 De Broglie-Hypothese (1923)

Nach Planck hat Strahlung gewisse Eigenschaften von Teilchen, da die Energie von Licht in Einheiten von $\hbar\omega$ quantisiert ist. De Broglie hat die Wellen-Teilchen Dualität auf Materie ausgeweitet und postuliert, dass auch Materie einen Wellencharakter hat.

Bei Wellen ist es ganz natürlich, dass die Schwingungen nur in bestimmten Eigenmoden auftreten, siehe (1.5). In de Broglies Bild hat die bohrsche Quantisierungsbedingung $L_n = r_n p_n = \hbar n$ einen ähnlichen Hintergrund. Wenn man annimmt, dass das Elektron mit Masse m durch eine stehende *Materiewelle* mit Wellenlänge λ_n beschrieben wird, dann ergibt sich auf der Kreisbahn mit Radius r_n die Wellenfunktion

$$\Psi(\varphi) \propto \cos(2\pi r_n \varphi/\lambda_n)\,. \tag{1.57}$$

Die Bedingung, dass die Wellenfunktion unter $\varphi \mapsto \varphi + 2\pi$ als stehende Welle auf sich selbst übergeht (siehe Abbildung 1.5) führt auf $2\pi r_n = n\lambda_n$. Die bohrsche Quantisierungsbedingung ist daher äquivalent zu der Hypothese, dass auch Materie Wellen sind mit der de Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}, \tag{1.58}$$

welche durch den Impuls bestimmt ist. Der n-te Zustand entspricht dann genau dem Fall, dass n de Broglie-Wellenlängen in den Umfang der n-ten bohrschen Bahn passen.

Mit der de Broglie-Hypothese kann man auch die sommerfeldsche Quantisierungsbedingung besser verstehen. Für eine allgemeine gebundene Bewegung in einem vollständig separablen System entspricht das Integral

$$\oint \frac{1}{\lambda_i}\, dq_i = \frac{1}{2\pi\hbar} \oint p_i\, dq_i \tag{1.59}$$

genau der optischen Weglänge. Damit sich eine stehende Materiewelle ausbilden kann muss dieses Integral (auf einer geschlossenen Bahn) eine ganze Zahl n_i sein, denn dann passen genau n_i Wellenlängen in die Bahn.

1.7 Schrödingergleichung (1926)

Auf Grundlage der Hypothese von de Broglie, dass Teilchen in der Quantenmechanik durch Materiewellen beschrieben werden sollten, machte Schrödinger die Überlegung, ob die klassische Mechanik nicht einfach nur die strahlenoptische Näherung einer zugrunde liegenden Wellenmechanik ist. Wie man aus der Optik weiß, kann man das Licht bei kleinen Wellenlängen durch Strahlen beschreiben, welche dann zum Beispiel an Grenzflächen reflektiert oder gebrochen werden. Die de Broglie-Wellenlänge ist für klassische Situationen recht klein. Für einen Mensch mit $m = 100\,\mathrm{kg}$, der sich mit der Geschwindigkeit $v = 1\,\mathrm{m/s}$ bewegt, erhält man zum Beispiel

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{mv} = \frac{2\pi \times 1{,}055 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}}{100\,\mathrm{kg\,m/s}} \approx 6{,}6 \cdot 10^{-36}\,\mathrm{m}\,, \tag{1.60}$$

so dass sich eine strahlenoptische Beschreibung anbietet (man beachte, dass die Ausdehnung eines Protons ca. $1\,\mathrm{fm} = 10^{-15}\,\mathrm{m}$ ist). Die Grundgleichung der Strahlenoptik ist das Prinzip von Fermat, dass der Strahl die optische Weglänge minimiert. Mit de Broglie [siehe (1.59)] ist diese Aussage aber äquivalent zum hamiltonischen Prinzip, dass die klassische Bahn die Wirkung minimiert. Damit verbleibt nur noch eine Wellengleichung zu finden, welche im strahlenoptischen Grenzfall die klassische Mechanik reproduziert.

Dies ist Schrödinger 1926 gelungen; die resultierende Schrödingergleichung[8]

$$\left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + V(\boldsymbol{r})\right)\Psi(\boldsymbol{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t) \tag{1.61}$$

ist die Grundgleichung der Quantenmechanik.

Im strahlenoptischen Grenzfall wird die Welle durch ein *Bündel von Strahlen* beschrieben mit

$$\Psi(\boldsymbol{r},t) = A(\boldsymbol{r},t)e^{iS(\boldsymbol{r},t)/\hbar}, \qquad A, S \in \mathbb{R}, \tag{1.62}$$

wobei A die Amplitude und $S/\hbar$ die Phase beschreibt. Die Wellenlänge λ ist gegeben durch den Abstand zweier Flächen auf denen sich $S/\hbar$ um 2π unterscheidet, d.h. $\lambda|\boldsymbol{\nabla}S|/\hbar = 2\pi$. Das Bündel beschreibt alle möglichen klassischen Bahnen und die Amplitude A ist Maß für die Dichte der Strahlen.

Die Strahlen $\boldsymbol{r}(t)$ sind die (instantanen) Orthogonaltrajektorien zu den Flächen $S(\boldsymbol{r},t)$ konstanter Phase, siehe Abbildung 1.6. Das bedeutet konkret, dass der Strahl zur Zeit t am Ort $\boldsymbol{r}$ in die Richtung $\boldsymbol{\nabla}S$ zeigt, oder in Formeln

$$\frac{d\boldsymbol{r}}{dt} \propto \boldsymbol{\nabla}S\,. \tag{1.63}$$

[8] Das Symbol $\Delta = \boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{\nabla} = \sum_{j=1}^{3}\frac{\partial^2}{\partial r_j^2}$ ist dabei der Laplace-Operator.

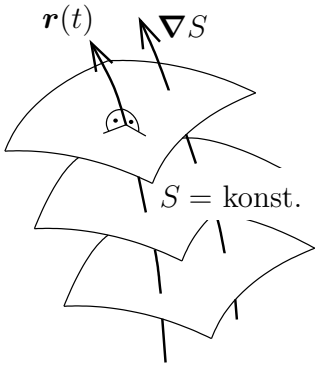


Abbildung 1.6: Zusammenhang zwischen der Strahlenoptik und der Hamilton-Jacobi-Wirkung: Die Lösung $S(\boldsymbol{r}, t)$ der Hamilton-Jacobi-Gleichung entspricht der Phase der Wellenfunktion. Die klassische Bewegung ist entlang von $\boldsymbol{\nabla} S$ und damit orthogonal auf den Flächen konstanter Phase. Die Wellenlänge ist durch $2\pi\hbar/|\boldsymbol{p}|$ gegeben.

Mit

$$\boldsymbol{\nabla}(Ae^{iS/\hbar}) = \left(\boldsymbol{\nabla} A + \frac{iA}{\hbar}\boldsymbol{\nabla} S\right) e^{iS/\hbar}$$

berechnet man einfach, dass

$$\Delta(Ae^{iS/\hbar}) = \left(\Delta A + \frac{iA}{\hbar}\Delta S + \frac{2i}{\hbar}\boldsymbol{\nabla} A \cdot \boldsymbol{\nabla} S - \frac{A}{\hbar^2}(\boldsymbol{\nabla} S)^2\right) e^{iS/\hbar}. \tag{1.64}$$

Die Strahlenoptik ist gültig in Gebieten, in denen sich die Amplitude über eine Wellenlänge $\propto \hbar/|\boldsymbol{\nabla} S|$ nur schwach ändert. Mit

$$\left|\frac{\Delta A}{A}\right| \ll \left|\frac{\boldsymbol{\nabla} S}{\hbar}\right|^2 \tag{1.65}$$

kann man dann den ersten Term in (1.64) gegenüber dem Letzten vernachlässigen.

Einsetzen von (1.64) in die Schrödingergleichung führt nach Trennung von Real- und Imaginärteil auf das Gleichungssystem

$$\frac{(\boldsymbol{\nabla} S)^2}{2m} + V + \frac{\partial S}{\partial t} = 0, \tag{1.66}$$

$$A\Delta S + 2\boldsymbol{\nabla} A \cdot \boldsymbol{\nabla} S = -2m\frac{\partial A}{\partial t}. \tag{1.67}$$

Die erste Gleichung ist die Hamilton-Jacobi-Gleichung der klassischen Mechanik. Sie ist nur im strahlenoptischen Grenzfall (1.65) gültig. Die Lösung der Hamilton-Jacobi-Gleichung geteilt durch $\hbar$ entspricht dabei der Phase der Wellenfunktion im strahlenoptischen Grenzfall.

Aus der Wirkung S erhält man nach der allgemeinen Mechanik auch den Impuls als $\boldsymbol{p} = \boldsymbol{\nabla} S$. Die Strahlen der Wellenmechanik sind nach (1.63) genau die Trajektorien der Teilchen.[9] Die Wellenlänge $\lambda = 2\pi\hbar/|\boldsymbol{\nabla} S|$ entspricht der Broglie Beziehung (1.58), womit wir den Faktor $\hbar^{-1}$ im Exponenten von (1.62) erklärt haben.

[9] Die Lösung der Hamilton-Jacobi-Gleichung beschreibt ein ganzes Bündel von klassischen Bahnen.

Die Gleichung (1.67) ist ein Ausdruck der Erhaltung der „Trajektorien“. In der Tat wird die Dichte der Strahlen lokal durch $\rho = A^2$ beschrieben. In Gebieten, in denen sich viele Strahlen bündeln wird damit A groß und man erhält eine erhöhte Intensität. Die Gleichung (1.67) multipliziert mit A/m lässt sich umschreiben als eine Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{j} = 0 \tag{1.68}$$

mit der Stromdichte

$$\boldsymbol{j} = \frac{A^2}{m} \boldsymbol{\nabla} S = \rho \boldsymbol{v} \,. \tag{1.69}$$

Die Dichte durch die Wellenfunktion ausgedrückt ergibt $\rho = |\Psi|^2$. Die Kontinuitätsgleichung liefert dann die Erhaltungsgröße

$$\int |\Psi(\boldsymbol{r}, t)|^2 \, dV = \text{konst} \,. \tag{1.70}$$

Wie wir in Kapitel 1.2 gesehen haben, muss man die Wellenfunktion *statistisch* deuten. Auf Grund der Linearität der Schrödingergleichung ist mit $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$ auch ein beliebiges Vielfaches eine Lösung. Wenn man die Funktion $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$ normiert, so dass

$$\int |\Psi(\boldsymbol{r}, t)|^2 \, dV = 1 \,, \tag{1.71}$$

dann ist $\rho(\boldsymbol{r}, t) = |\Psi(\boldsymbol{r}, t)|^2$ eine Wahrscheinlichkeitsdichte, die *Aufenthaltswahrscheinlichkeit* (Born 1926). Die Wahrscheinlichkeit $p_\Omega(t)$, dass sich das Teilchen zur Zeit t im Gebiet $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ aufhält, ist damit gegeben durch

$$p_\Omega(t) = \int_\Omega |\Psi(\boldsymbol{r}, t)|^2 \, dV \,. \tag{1.72}$$

Kapitel 2

Schrödingergleichung

Um uns mit der Quantenmechanik vertraut zu machen, wollen wir im Folgenden die Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m}+V(\boldsymbol{r})\right)\Psi(\boldsymbol{r},t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t) \tag{2.1}$$

für ein paar ausgewählte Probleme lösen. Wir werden dabei sehen, dass das Superpositionsprinzip eine entscheidende Rolle bei der Lösung spielt. Wir werden zudem die zeitunabhängige Schrödingergleichung einführen und feststellen, dass das eine gebundene Bewegung auf ein diskretes Spektrum führt, während eine ungebundene Bewegung auf ein kontinuierliches Spektrum führt.

2.1 Superpositionsprinzip

Die Schrödingergleichung (2.1) ist eine lineare Differentialgleichung. Wenn Ψ_n Lösungen der Schrödingergleichung sind, dann gilt dies auch für die Superposition

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_n a_n\Psi_n(\boldsymbol{r},t), \qquad a_n\in\mathbb{C}. \tag{2.2}$$

Die Koeffizienten a_n folgen aus der Anfangsbedingung $\Psi(\boldsymbol{r},t_0)$; wir kommen später darauf zurück. Die Linearität wird auch dazu benutzt die Wellenfunktion am Anfangszeitpunkt t_0 zu *normieren*, so dass $\int|\Psi(\boldsymbol{r},t_0)|^2\,dV=1$. Mit dieser Normierung kann man, wie schon besprochen,

$$\rho(\boldsymbol{r},t)=|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2 \tag{2.3}$$

nach Born als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretieren. Damit die Wellenfunktion normierbar ist, muss sie für $r\to\infty$ abfallen. Im Folgenden werden wir annehmen, dass die Wellenfunktion exponentiell abfällt (wie es bei den meisten Anwendungen der Fall ist), so dass wir Randterme immer vernachlässigen können.

2.2 Wahrscheinlichkeitserhaltung

Es ist wichtig zu verstehen, wie sich die Wahrscheinlichkeitsdichte ρ ändert, wenn sich Ψ nach der Schrödingergleichung in der Zeit entwickelt. Die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeitsdichte ist gegeben durch

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \Psi^*(\partial_t \Psi) + (\partial_t \Psi)^* \Psi = 2\,\mathrm{Re}(\Psi^* \partial_t \Psi) \overset{(2.1)}{=} 2\,\mathrm{Re}\left[\Psi^*\left(-\frac{\hbar\Delta}{2im} + \frac{V}{i\hbar}\right)\Psi\right] \\ &= \mathrm{Im}\left[\Psi^*\left(-\frac{\hbar\Delta}{m}\right)\Psi\right] = \boldsymbol{\nabla}\cdot\left[-\frac{\hbar}{m}\,\mathrm{Im}(\Psi^*\boldsymbol{\nabla}\Psi)\right], \end{aligned} \tag{2.4}$$

wobei wir im letzten Schritt verwendet haben, dass der zusätzliche Term $\boldsymbol{\nabla}\Psi^* \cdot \boldsymbol{\nabla}\Psi = |\boldsymbol{\nabla}\Psi|^2$ rein reell ist. Man sieht, dass die Dichte die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j} = 0 \tag{2.5}$$

mit der *Wahrscheinlichkeitsstromdichte*

$$\boldsymbol{j} = \frac{\hbar}{m}\,\mathrm{Im}(\Psi^*\boldsymbol{\nabla}\Psi) = \frac{\hbar}{2im}\left(\Psi^*\boldsymbol{\nabla}\Psi - \Psi\boldsymbol{\nabla}\Psi^*\right) \tag{2.6}$$

erfüllt. Die Wahrscheinlichkeit ist damit lokal erhalten. Wenn man die Kontinuitätsgleichung über ein beliebiges Gebiet Ω integriert, erhält man

$$\frac{dp_\Omega(t)}{dt} = -\int_\Omega (\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j})\,dV = -\int_{\partial\Omega} \boldsymbol{j}\cdot d\boldsymbol{S}\,. \tag{2.7}$$

Die Wahrscheinlichkeit $p_\Omega(t)$, dass sich das Teilchen im Gebiet Ω aufhält kann damit nur dadurch erhöht oder erniedrigt werden, dass ein Wahrscheinlichkeitsstrom $\boldsymbol{j}$ durch die Oberfläche $\partial\Omega$ transportiert wird. Insbesondere erhält man mit $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)r^2 \to 0$ für $r \to \infty$, dass der Oberflächenterm wegfällt und die Normierung der Wellenfunktion über die Zeit erhalten bleibt mit

$$\frac{\partial}{\partial t}\int |\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2\,dV = 0 \quad \Rightarrow \quad \int |\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2\,dV = \int |\Psi(\boldsymbol{r},t_0)|^2\,dV = 1\,. \tag{2.8}$$

2.3 Ehrenfestsches Theorem

Bis jetzt haben wir die gesamte Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\boldsymbol{r},t)$ untersucht. Oft ist man allerdings nur am Erwartungswert der Position

$$\langle \boldsymbol{r}\rangle_t = \int \boldsymbol{r}\rho(\boldsymbol{r},t)\,dV \tag{2.9}$$

zum Zeitpunkt t interessiert. Konventionell bezeichnet man den Erwartungswert in der Quantenmechanik mit eckigen Klammern, d.h. $\langle A\rangle$ ist der Erwartungswert von A.

Man kann die zeitliche Änderung der mittleren Position des Teilchen wiederum mit der Schrödingergleichung berechnen. Wir erhalten für den Erwartungswert der Geschwindigkeit

$$\langle \boldsymbol{v} \rangle_t = \frac{d}{dt}\langle \boldsymbol{r} \rangle_t = \int \boldsymbol{r}\, \partial_t \rho \, dV \overset{(2.4)}{=} -\frac{\hbar}{m} \operatorname{Im}\left(\int \boldsymbol{r}\, \Psi^* \Delta \Psi \, dV \right). \tag{2.10}$$

Mit partieller Integration (unter Vernachlässigung der Randterme) kann man die k-te Komponente des Integrals umschreiben als

$$\int r_k \Psi^* \Delta \Psi \, dV = -\int (\boldsymbol{\nabla} r_k \Psi^*) \cdot (\boldsymbol{\nabla} \Psi) \, dV = -\int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial r_k} \, dV - \int r_k |\boldsymbol{\nabla} \Psi|^2 \, dV \,. \tag{2.11}$$

Der zweite Term ist reell und liefert damit keinen Beitrag zu (2.10). Der erste Term ist wegen

$$\left(\int \Psi^* \boldsymbol{\nabla} \Psi \, dV \right)^* = \int \Psi \boldsymbol{\nabla} \Psi^* \, dV \overset{(\mathrm{PI})}{=} -\int \Psi^* \boldsymbol{\nabla} \Psi \, dV \tag{2.12}$$

rein imaginär. Wir erhalten daher für den Erwartungswert des Impulses den Ausdruck

$$\langle \boldsymbol{p} \rangle_t = m \langle \boldsymbol{v} \rangle_t = \int \Psi^* (-i\hbar \boldsymbol{\nabla}) \Psi \, dV. \tag{2.13}$$

Mit einer analogen Rechnung für $d\langle \boldsymbol{p} \rangle_t / dt$ kann man das *ehrenfestsche Theorem*

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \boldsymbol{r} \rangle_t = \frac{d}{dt} \langle \boldsymbol{p} \rangle_t = -\langle \boldsymbol{\nabla} V(\boldsymbol{r}) \rangle_t \tag{2.14}$$

herleiten.

Beispiele

Freies Teilchen: Für ein freies Teilchen mit $V(\boldsymbol{r}) = 0$ erfüllt der Erwartungswert der Position die Differentialgleichung $d^2\langle \boldsymbol{r} \rangle_t / dt^2 = 0$. Im Mittel bewegt sich das Teilchen daher auf einer Inertialbahn mit $\langle \boldsymbol{r} \rangle_t = \boldsymbol{v}_0 t + \boldsymbol{r}_0$ und $\boldsymbol{v}_0 = \langle \boldsymbol{p} \rangle_t / m$.

Harmonischer Ozillator: Das Potential eines harmonischen Oszillators ist im Hauptachsensystem gegeben durch $V(\boldsymbol{r}) = \frac{m}{2} \sum_{k=1}^{3} \omega_k^2 r_k^2$. Das ehrenfestsche Theorem verlangt, dass

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle r_k \rangle_t = -\omega_k^2 \langle r_k \rangle_t, \qquad k = 1, 2, 3 \,. \tag{2.15}$$

Die allgemeine Lösung ist gegeben durch

$$\langle r_k \rangle_t = a_k \cos(\omega_k t + \varphi_k) \tag{2.16}$$

mit $a_k, \varphi_k \in \mathbb{R}$. Die k-te Komponente der mittleren Teilchenposition oszilliert damit mit der Kreisfrequenz ω_k.

In den zwei Beispielen haben wir gesehen, dass die mittlere Teilchenposition einer klassische Bahn folgt. Dies ist allerdings nicht immer der Fall. Insbesondere ist das ehrenfestsche Theorem, wegen $\langle \boldsymbol{\nabla} V(\boldsymbol{r})\rangle_t \neq \boldsymbol{\nabla} V(\langle \boldsymbol{r}\rangle_t)$, im Allgemeinen kein geschlossenes Gleichungssystem für den Erwartungswert der Teilchenposition. Damit die mittlere Position eines Teilchens einer klassischen Bahn folgt, braucht man die zusätzliche Annahme, dass das Wellenpaket genügend lokalisiert ist.

Die Lokalisierungslänge ξ ist verknüpft mit dem Schwankungsquadrat (Varianz)

$$\xi^2 \simeq (\Delta \boldsymbol{r})^2 = \sum_k \big\langle (r_k - \langle r_k\rangle)^2 \big\rangle = \langle \boldsymbol{r}^2\rangle - |\langle \boldsymbol{r}\rangle|^2 \,. \tag{2.17}$$

Falls die Lokalisierungslänge genügend klein ist, kann man $V(\boldsymbol{r})$ um $\boldsymbol{r}_{\mathrm{kl}}(t) = \langle \boldsymbol{r}\rangle_t$ entwickeln. In diesem Fall erhalten wir

$$\langle \boldsymbol{\nabla} V(\boldsymbol{r})\rangle_t = \boldsymbol{\nabla} V(\boldsymbol{r}_{\mathrm{kl}}) + \sum_{k,l} \frac{\partial^2 V(\boldsymbol{r}_{\mathrm{kl}})}{\partial r_k \partial r_l} \underbrace{\big\langle r_l - \langle r_l\rangle_t \big\rangle_t}_{=0} \boldsymbol{e}_k + O\big(\xi^2 \partial^3 V\big) \,. \tag{2.18}$$

Damit erfüllt $\boldsymbol{r}_{\mathrm{kl}}$ die klassische Bewegungsgleichung bis auf Terme der Größenordnung $\xi^2 \partial^3 V$. Man beachte allerdings, dass es nicht genügt, das Teilchen zur Anfangszeit genügend zu lokalisieren, da sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Teilchen unter Zeitevolution ausschmiert, wie wir später sehen werden.

2.4 Zeitunabhängige Schrödingergleichung

Da das Potential $V(\boldsymbol{r})$ nicht von der Zeit abhängt, bleibt die Energie E entlang der klassischen Bahn erhalten. In der Schrödingergleichung können wir den Separationsansatz

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.19}$$

wählen. Einsetzen in (2.1) liefert die zeitunabhängige (stationäre) Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\boldsymbol{r}) \right) \psi(\boldsymbol{r}) = E \psi(\boldsymbol{r}) \,. \tag{2.20}$$

Sie ist eine Eigenwertgleichung und eine Lösung $\Psi(\boldsymbol{r}, t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(\boldsymbol{r})$ heißt *stationärer Zustand*, da die zugehörige Dichte $\rho = |\Psi|^2 = |\psi|^2$ zeitunabhängig ist.

Die Randbedingung des Eigenwertproblems legt die erlaubten Energien E_n und die zugehörigen Eigenfunktionen ψ_n fest. In vielen Fällen ist der Satz der Eigenfunktionen abzählbar mit $n \in \mathbb{N}$. Weiterhin wollen wir annehmen, dass sich jede (physikalisch vernünftige) Wellenfunktion als Linearkombination der Eigenfunktionen ψ_n schreiben lässt. Insbesondere lässt sich dann die Wellenfunktion Ψ_0 zur Anfangszeit t_0 als Superposition

$$\Psi_0(\boldsymbol{r}) = \Psi(\boldsymbol{r}, t_0) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_n(\boldsymbol{r}) \tag{2.21}$$

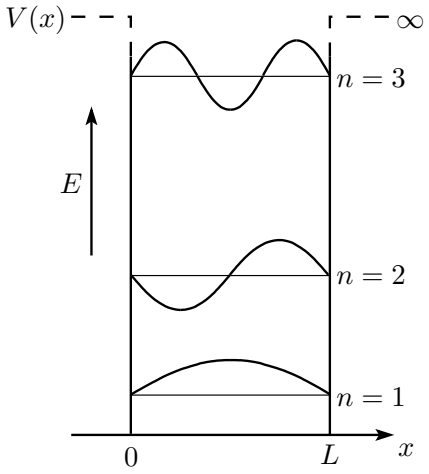


Abbildung 2.1: Stationäre Zustände im Kastenpotential.

schreiben. Die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung ist dann gegeben durch

$$\Psi(\boldsymbol{r},t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_n(\boldsymbol{r}) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}\,. \tag{2.22}$$

Wir haben hier daher das Problem die allgemeine Lösung der Schrödingergleichung (zu vorgegebenen Anfangsbedingungen) zu finden, darauf zurückgeführt, Eigenfunktionen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung zu finden.

2.5 Gebundene Bewegung: Teilchen im Kasten

In den folgenden Kapiteln werden wir an ein paar Beispielen die Schrödingergleichung in einer Dimension näher betrachten. Dabei werden wir die Ortskoordinate einfach durch $x \in \mathbb{R}$ bezeichnen.

Als erstes Problem betrachten wir den Fall eines Teilchens im Kastenpotential, das ist eine potentialfreie Region die von ∞ hohen Wänden umgeben ist, vgl. Abbildung 2.1. Das Potential hat die Form

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x \in [0,L], \\ \infty, & \text{sonst.} \end{cases} \tag{2.23}$$

Das Teilchen kann sich im Intervall $\Omega = [0,L]$ frei bewegen hat aber keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit für $x \notin \Omega$ und somit gilt dort $\psi(x) = 0$. Für $x \in \Omega$ gilt die Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x)\,. \tag{2.24}$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung hat die Form

$$\psi(x) = A\cos(\sqrt{2mE}\,x/\hbar) + B\sin(\sqrt{2mE}\,x/\hbar) \tag{2.25}$$

mit A, B freien Parametern. Man beachte, dass die zeitunabhängige Schrödingergleichung kein Anfangswertproblem sondern ein Eigenwertproblem ist. Insbesondere suchen wir Eigenenergien E_n, so dass die Lösungen von (2.24) die Randbedingungen erfüllen. Im vorliegenden Fall muss die Wahrscheinlichkeitsdichte am Rand verschwinden mit

$$\psi(0) = \psi(L) = 0\,. \tag{2.26}$$

Die Bedingung $\psi(0) = 0$ verlangt, dass $A = 0$. Damit verbleibt die Forderung

$$0 = \psi(L) = B\sin(\sqrt{2mE}\,L/\hbar)\,. \tag{2.27}$$

Man erhält damit nur für $\sqrt{2mE}L/\hbar = n\pi$ mit $n \in \mathbb{N}$ eine nichttriviale Lösung für ψ. Die Eigenenergien sind damit gegeben durch [vgl. (1.41)]

$$E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}n^2 = E_{\mathrm{np}}n^2 \tag{2.28}$$

mit den Eigenfunktionen

$$\psi_n(x) = B_n\sin(n\pi x/L) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin(n\pi x/L)\,. \tag{2.29}$$

Man beachte, dass die Eigenfunktionen auf Grund der Linearität der Schrödingergleichung nur bis auf eine Konstante B_n festgelegt wird. Im letzten Schritt haben wir die Konstante so gewählt, dass $\int dx\,|\psi_n|^2 = 1$. Damit beschreibt $\rho_n(x) = |\psi_n(x)|^2$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im stationären Zustand mit der Energie E_n.

Man beachte, dass die Energie auf *diskrete* Werte quantisiert ist. Insbesondere ist die unterste Energie nicht einfach $E = 0$, wie klassisch für ein ruhendes Teilchen, sondern $E_{\mathrm{np}} > 0$. Wir werden später sehen, dass dies ein Ausdruck der *Nullpunktbewegung* ist, die aus dem heisenbergschen Unschärfeprinzip folgt. Man nennt die Zustände zu den diskreten Energien *gebundene Zustände*, da sich das Teilchen für alle Zeiten in einem endlichen Gebiet aufhält. Ein weiterer Unterschied zu unserem klassischen Verständnis ist die Tatsache, dass der Erwartungswert des Impulses (2.13) in jedem stationären Zustand verschwindet, da

$$\langle p\rangle = \int \psi_n^*(-i\hbar\partial_x)\psi_n\,dx \propto \int_0^L \sin(n\pi x/L)\cos(n\pi x/L)\,dx = 0. \tag{2.30}$$

Eine allgemeine Lösung $\Psi(x,t)$ erhält man durch Superposition

$$\Psi(x,t) = \sum_n a_n\psi_n(x)e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \tag{2.31}$$

mit a_n, so dass $\Psi_0 = \sum_n a_n\psi_n$. Da ψ_n proportional zu einer Sinusfunktion ist, sind die Entwicklungskoeffizienten durch die Fouriertransformation gegeben. Insbesondere haben wir

$$a_n = \int_\Omega \psi_n^*(y)\Psi_0(y)\,dy = \sqrt{\frac{2}{L}}\int_0^L \sin(n\pi y/L)\Psi(y,t_0)\,dy\,. \tag{2.32}$$

Damit ist die allgemeine Lösung der Schrödingergleichung (2.1) gegeben durch

$$\Psi(x,t) = \int K(x,y;t-t_0)\Psi(y,t_0)\,dy \tag{2.33}$$

mit dem Propagator ($t > 0$)

$$K(x,y;t) = \sum_n \psi_n(x)\psi_n^*(y)e^{-iE_nt/\hbar} = \frac{2}{L}\sum_{n=1}^{\infty}\sin(n\pi x/L)\sin(n\pi y/L)e^{-iE_{\mathrm{np}}n^2t/\hbar}. \tag{2.34}$$

Der Propagator erfüllt die folgenden Eigenschaften:

- Er löst als Funktion von (x,t) für $t > 0$ die Schrödingergleichung, da dies jeder Term $\psi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar}$ tut.
- Im Grenzwert $t \to 0^+$ gilt $K(x,y;t) \to \delta(x-y)$. Dies stellt sicher, dass $\Psi(x,t)$ für $t \to t_0$ gegen $\Psi_0(x) = \Psi(x,t_0)$ geht.

Man kann den Propagator auch über die zwei Eigenschaften definieren. Da mit dem Propagator über (2.34) jedes Anfangswertproblem gelöst wird, nennt man ihn auch die *fundamentale Lösung*.

Es ist nützlich, sich zu überlegen, welche Bedingung die Wahrscheinlichkeitserhaltung (2.8) an den Propagator stellt. Wir verlangen

$$\begin{aligned}\int |\Psi(x,t)|^2\,dx &= \int\left[\int K^*(x,y';t-t_0)K(x,y;t-t_0)dx\right]\Psi_0^*(y')\Psi_0(y)dy\,dy' \\ &= \int |\Psi_0(y)|^2\,dy\end{aligned} \tag{2.35}$$

für alle Anfangsbedingungen $\Psi_0(x)$. Daraus folgt die *Unitaritätsbedingung*

$$\int K^*(x,y';t-t_0)K(x,y;t-t_0)\,dx = \delta(y'-y) \tag{2.36}$$

für den Propagator K. Die Lösungsstrategie über die fundamentale Lösung lässt sich auch auf andere Probleme verallgemeinern, siehe später.

Beispiel Um ein besseres Verständnis für die Quantenmechanik in diesem einfachen System zu bekommen, diskutieren wir ein Beispiel: Wir wählen als Anfangsbedingung die normierte Wellenfunktion

$$\Psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big[\psi_{n_0}(x) - i\psi_{n_0+1}(x)\Big], \qquad \text{mit } n_0 \in \mathbb{N} \text{ fest.} \tag{2.37}$$

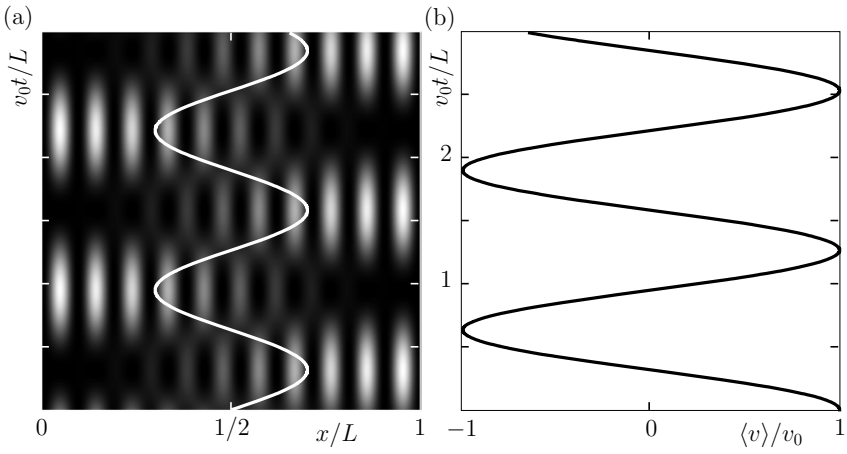


Abbildung 2.2: (a) Zeitentwicklung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\rho(x,t)$ (Grauskala) des Teilchens für $n_0 = 10$. Die weiße Linie zeigt den Erwartungswert der Teilchenposition. Das Teilchen „bewegt“ sich zumindest am Anfang ungefähr mit der Geschwindigkeit v_0. Anders als im klassischen Bild, wird das Teilchen schon etwas früher als zur Zeit $L/2v_0$ von der Wand reflektiert. (b) Der Erwartungswert der Geschwindigkeit ist analog eine glatte Funktion. In der klassischen Mechanik würde er an jedem Umkehrpunkt zwischen $\pm v_0$ springen.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Zeitpunkt $t_0 = 0$ ist gegeben durch

$$\begin{aligned}\rho_0(x) = |\Psi_0(x)|^2 &= \frac{1}{2}\Big[\psi_{n_0}(x)^2 + \psi_{n_0+1}(x)^2\Big] \\ &= \frac{1}{L} - \frac{1}{2L}\Big[\cos(2n_0\pi x/L) + \cos(2(n_0+1)\pi x/L)\Big]\,. \end{aligned} \tag{2.38}$$

Das Teilchen hat am Anfangszeitpunkt die mittlere Position[1]

$$x_0 = \langle x\rangle = \int_0^L \rho_0(x)\, x\, dx = \frac{1}{L}\int_0^L x\, dx = \frac{L}{2} \tag{2.39}$$

mit der Standardabweichung (Wurzel des Schwankungsquadrates)

$$\Delta x = \langle (x-x_0)^2\rangle^{1/2} \leq^{2} \left[\frac{1}{L}\int_0^L (x-x_0)^2\, dx\right]^{1/2} = \frac{L}{2\sqrt{3}} \approx 0{,}3L\,. \tag{2.40}$$

Das Teilchen ist damit in der Mitte des erlaubten Intervalls einigermaßen gut lokalisiert.

[1] Man verwendet, dass $\int_0^L \cos(2n_0\pi x/L)x\, dx = -(L/2n_0\pi)\int_0^L \sin(2n_0\pi x/L)\, dx = 0$.
[2] Es gilt $\int_0^L \cos(2n_0\pi x/L)(x-x_0)^2\, dx = \int_0^L \cos(2n_0\pi x/L)x^2\, dx = L^3/2\pi^2 n_0^2 \geq 0$.

Die Lösung der Schrödingergleichung ist gegeben durch

$$\begin{aligned}\Psi(x,t) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{n_0}(x)e^{-iE_{n_0}t/\hbar} - i\psi_{n_0+1}(x)e^{-iE_{n_0+1}t/\hbar}\right] \\ &= \frac{e^{-iE_{n_0}t/\hbar}}{\sqrt{2}}\left[\psi_{n_0}(x) - i\psi_{n_0+1}(x)e^{-iE_{\rm np}(2n_0+1)t/\hbar}\right]. \end{aligned} \tag{2.41}$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit folgt damit der Zeitabhängigkeit

$$\rho(x,t) = \rho_0(x) - \psi_{n_0}(x)\psi_{n_0+1}(x)\sin[E_{\rm np}(2n_0+1)t/\hbar], \tag{2.42}$$

siehe Abbildung 2.2. Der Erwartungswert der Teilchenposition (relativ zu x_0)[3],

$$\begin{aligned}\langle x\rangle_t - x_0 &= -\sin[E_{\rm np}(2n_0+1)t/\hbar]\int_0^L \psi_{n_0}(x)\psi_{n_0+1}(x)\,x\,dx \\ &= -\frac{\sin[E_{\rm np}(2n_0+1)t/\hbar]}{L}\int_0^L\Big[\cos(\pi x/L) - \cos((2n_0+1)\pi x/L)\Big]x\,dx \\ &= \frac{2L\sin[E_{\rm np}(2n_0+1)t/\hbar]}{\pi^2}\left[1 - \frac{1}{(2n_0+1)^2}\right], \end{aligned} \tag{2.43}$$

oszilliert mit der Frequenz $E_{\rm np}(2n_0+1)/\hbar$, was dem Energieunterschied zwischen den stationären Zuständen mit Quantenzahl n_0 und n_0+1 entspricht.

Aus (2.10) können wir den Erwartungswert der Geschwindigkeit des Teilchens berechnen. Wir erhalten

$$\langle v\rangle_t = \frac{d}{dt}\langle x\rangle_t = v_0\cos[E_{\rm np}(2n_0+1)t/\hbar] \tag{2.44}$$

mit der (mittleren) Anfangsgeschwindigkeit

$$v_0 = \left[1 - \frac{1}{(2n_0+1)^2}\right]\frac{(2n_0+1)\hbar}{mL} > 0\,. \tag{2.45}$$

Die quantenmechanische „Bewegung“ ist damit eine ausgeschmierte Version der klassischen Lösung, siehe Abbildung 2.2: Klassisch bewegt sich das Teilchen am Anfang gegen die Barriere bei $x = L$. Zur Zeit $L/2v_0$ wird das Teilchen dann am rechten Rand reflektiert.

2.6 Ungebundene Bewegung: freies Teilchen

Wir möchten die Lösungsstrategie des letzten Kapitels auf das Problem des freien Teilchens mit $V(\boldsymbol{r}) = 0$ anwenden. Um eine Lösung $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ der Schrödingergleichung zu finden, lösen wir im ersten Schritt das zeitunabhängige Problem

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.46}$$

[3] Es gilt $\int_0^L \cos[(2n_0+1)\pi x/L]\,x\,dx = -[L/(2n_0+1)\pi]\int_0^L \sin[(2n_0+1)\pi x/L]\,dx = -2L^2/[\pi^2(2n_0+1)^2]$.

Die Lösungen (für $E \geq 0$) sind gegeben durch *ebene Wellen*

$$\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) = \frac{B_{\boldsymbol{p}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} = B_{\boldsymbol{p}} \prod_{j=1}^{3} \psi_{p_j}(r_j), \qquad \psi_p(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{ipx/\hbar} \tag{2.47}$$

mit einer freien Normierungskonstanten $B_{\boldsymbol{p}} \in \mathbb{C}$. Die Funktion $\psi_{\boldsymbol{p}}$ wird durch den Wellenvektor $\boldsymbol{p}/\hbar$ indexiert, der mit der Energie über

$$E_{\boldsymbol{p}} = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} \tag{2.48}$$

verknüpft ist.

Es gibt allerdings ein Problem: Die Funktionen $\psi_{\boldsymbol{p}}$ sind *keine* stationären Zustände. Es gilt

$$\int |\psi_{\boldsymbol{p}}|^2 \, dV = \frac{|B_{\boldsymbol{p}}|^2}{(2\pi\hbar)^3} \int dV \to \infty \,. \tag{2.49}$$

unabhängig von $B_{\boldsymbol{p}}$. Die Wellenfunktionen $\psi_{\boldsymbol{p}}$ können daher nicht normiert werden und sie entsprechen keiner Wahrscheinlichkeitsverteilung. Damit verknüpft ist die Tatsache, dass die klassische Bewegung ungebunden ist. Quantenmechanisch sind alle Energien erlaubt und es gibt keine diskreten Energieeigenwerte. Man nennt dies ein *kontinuierliches* Spektrum.

Man beachte, dass der Parameter $\boldsymbol{p}$ trotzdem mit dem Erwartungswert des Impulses verknüpft ist. Betrachtet man für einen Moment ein endliches Raumgebiet $\Omega \subset \mathbb{R}^3$, dann kann $\psi_{\boldsymbol{p}}$ mit $B_{\boldsymbol{p}} = (2\pi\hbar)^{3/2}/|\Omega|^{1/2}$ normiert werden und wir erhalten

$$\langle \boldsymbol{p} \rangle = \int_\Omega \psi^*_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})(-i\hbar\boldsymbol{\nabla})\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) \, dV = \frac{\boldsymbol{p}}{|\Omega|} \int_\Omega dV = \boldsymbol{p} \tag{2.50}$$

unabhängig vom Gebiet Ω.

Obwohl die ebenen Wellen keine Zustände sind, kann jeder Anfangszustand $\Psi_0(\boldsymbol{r}) = \Psi(\boldsymbol{r}, t_0)$ als Superposition

$$\Psi_0(\boldsymbol{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \hat{\Psi}_0(\boldsymbol{p}) \, d^3p = \int \psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) \hat{\Psi}_0(\boldsymbol{p}) d^3p, \tag{2.51}$$

von ebenen Wellen geschrieben werden, wobei wir $B_{\boldsymbol{p}} = 1$ gewählt haben, um die Analogie mit (2.21) möglichst aufrechtzuerhalten. Man nennt die Fouriertransformierte

$$\hat{\Psi}_0(\boldsymbol{p}) = (\mathcal{F}\Psi_0)(\boldsymbol{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \Psi_0(\boldsymbol{r}) \, dV = \int \psi^*_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) \Psi_0(\boldsymbol{r}) \, dV, \tag{2.52}$$

auch die *Impulsdarstellung* von $\Psi_0(\boldsymbol{r})$. Insbesondere ergibt sich aus dem Satz von Plancherel, dass mit $\rho(\boldsymbol{r}, t) = |\Psi(\boldsymbol{r}, t)|^2$ auch

$$\tilde{\rho}(\boldsymbol{p}, t) = |\hat{\Psi}(\boldsymbol{p}, t)|^2 = |(\mathcal{F}\Psi)(\boldsymbol{p}, t)|^2 \tag{2.53}$$

eine Wahrscheinlichkeitsdichte ist. Aus der Beziehung $\mathcal{F}(-i\hbar\boldsymbol{\nabla}\Psi) = \boldsymbol{p}\hat{\Psi}$ erhält man weiterhin, dass der Erwartungswert des Impulses durch

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{p}\rangle_t &= \int \Psi^*(\boldsymbol{r},t)(-i\hbar\boldsymbol{\nabla})\Psi(\boldsymbol{r},t)\,dV \overset{\text{(Placherel)}}{=} \int \hat{\Psi}^*(\boldsymbol{p},t)\mathcal{F}(-i\hbar\boldsymbol{\nabla}\Psi)(\boldsymbol{p},t)\,d^3p \\ &= \int \boldsymbol{p}\,\tilde{\rho}(\boldsymbol{p},t)\,d^3p \end{aligned} \tag{2.54}$$

gegeben ist. Man kann somit $\tilde{\rho}(\boldsymbol{p},t)$ als die Wahrscheinlichkeitsdichte interpretieren, dass das Teilchen den Impuls $\boldsymbol{p}$ hat.

Für ein freies Teilchen gilt die *Energie-Impuls*-Beziehung (2.48). Weil der Integrand in (2.51) eine Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung zur Energie $E_{\boldsymbol{p}}$ ist, entwickelt er sich mit $\exp(-iE_{\boldsymbol{p}}t/\hbar)$ in der Zeit. Die allgemeine Lösung der Schrödingergleichung ist damit gegeben durch

$$\Psi(\boldsymbol{r},t) = (2\pi\hbar)^{-3/2}\int e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}\underbrace{\hat{\Psi}_0(\boldsymbol{p})e^{-iE_{\boldsymbol{p}}t/\hbar}}_{=\hat{\Psi}(\boldsymbol{p},t)}\,d^3p\,. \tag{2.55}$$

Wegen der Wahrscheinlichkeitserhaltung bleibt $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ für alle Zeiten normiert, obwohl die Komponenten $\psi_{\boldsymbol{p}}$ nicht normiert sind. Für das freie Teilchen ist der Impuls erhalten und damit ist die Impulsverteilung zeitunabhängig mit $\tilde{\rho}(\boldsymbol{p},t) = |\hat{\Psi}(\boldsymbol{p},t)|^2 = |\hat{\Psi}_0(\boldsymbol{p})|^2$.

Einsetzen von (2.52) liefert den Propagator

$$\begin{aligned}K(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';t) &= \int \psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\psi^*_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}')e^{-iE_{\boldsymbol{p}}t/\hbar}\,d^3p = \prod_{j=1}^{3}\left[(2\pi\hbar)^{-1}\int e^{ip_j(r_j-r_j')/\hbar - ip_j^2t/2m\hbar}\,dp_j\right] \\ &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar it}\right)^{3/2}\exp\left(\frac{im|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^2}{2\hbar t}\right)\end{aligned} \tag{2.56}$$

des freien Teilchens. Hier haben wir verwendet, dass[4]

$$\begin{aligned}\int e^{ip(r-r')/\hbar - ip^2t/2m\hbar}\,dp &= e^{im(r-r')^2/2\hbar t}\int \exp\left[-\frac{it}{2\hbar m}\left(p-\frac{m(r-r')}{t}\right)^2\right]dp \\ &= \sqrt{\frac{2\pi\hbar m}{it}}\,e^{im(r-r')^2/2\hbar t}\,.\end{aligned} \tag{2.57}$$

Für festes t gilt $|K(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';t)| = (2\pi\hbar|t|/m)^{-3/2}$. Damit erhält man die Abschätzung

$$|\Psi(\boldsymbol{r},t)| \le \left(\frac{m}{2\pi\hbar|t|}\right)^{3/2}\int |\Psi_0(\boldsymbol{r}')|\,d^3r' = \frac{\text{konst}}{|t|^{3/2}} \tag{2.58}$$

falls $|\Psi_0|$ integrabel ist. Wir können damit folgern, dass die Lösung für große Zeiten zerfließt. Dies ist eine Folge davon, dass die Bewegung nicht gebunden ist und keine stationären Zustände existieren.

[4] Es gilt das gaußsche Integral $\int e^{-\alpha x^2}\,dx = \sqrt{\pi/\alpha}$ für $\operatorname{Re}\alpha \ge 0$.

Damit haben wir gesehen, dass die Lösungen $\psi_{\boldsymbol{p}}$ nützlich sind, obwohl sie keine normierbaren Zustände sind. Man bezeichnet Eigenfunktionen $\psi_{\boldsymbol{p}}$ der stationären Schrödingergleichung, die nicht normierbar sind, als *uneigentliche* Zustände zum Eigenwert $\boldsymbol{p}$. Solche Funktionen treten immer für eine ungebundene Bewegung mit kontinuierlichem Spektrum auf. Man muss aber beachten, dass die Nützlichkeit der Funktionen $\psi_{\boldsymbol{p}}$ daher kommt, dass sie „fast“ normierbar sind. Insbesondere kann man aus $\psi_{\boldsymbol{p}}$ mit $\boldsymbol{p}$ aus einem beliebig kleinen Bereich normierbare *Wellenpakete* formen. Man beachte, dass die Eigenfunktionen $\exp(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar)$ zu $E<0$ diese Eigenschaft nicht erfüllen und damit auch keine uneigentlichen Zustände sind.

Um diese Eigenschaft besser zu verstehen, führen wir die normierten, eindimensionalen Wellenpakete ($\epsilon>0$)

$$\psi_{p,\epsilon}(x)=\frac{1}{\epsilon^{1/2}}\int_{p-\epsilon/2}^{p+\epsilon/2}\psi_q(x)\,dq \tag{2.59}$$

ein. Die Wellenfunktion $\psi_{p,\epsilon}$ beschreibt dabei ein Teilchen mit Impuls $\simeq p$, welches auf der Länge $\xi\simeq\hbar/\epsilon$ lokalisiert ist. Man kann die Normierung einfach überprüfen mit

$$\int|\psi_{p,\epsilon}(x)|^2\,dx=\frac{1}{\epsilon}\iint_{p-\epsilon/2}^{p+\epsilon/2}\underbrace{\left[\int\psi^*_{q'}(x)\psi_q(x)\,dx\right]}_{=\delta(q'-q)}dq\,dq'=1\,. \tag{2.60}$$

In diesem Sinne kann man aus ψ_p lokal Wellenpakete formen. Wir werden im Folgenden uneigentlichen Zustände immer auf

$$\int\psi^*_{p'}(x)\psi_p(x)\,dx=\delta(p'-p) \tag{2.61}$$

„normieren“, was äquivalent dazu ist, dass $\psi_{p,\epsilon}$ normierte Wellenpakete sind. Im dreidimensionalen Fall erhalten wir analog

$$\psi_{\boldsymbol{p},\boldsymbol{\epsilon}}(\boldsymbol{r})=\prod_{j=1}^{3}\psi_{p_j,\epsilon_j}(r_j) \tag{2.62}$$

mit der „Normierung“

$$\int\psi^*_{\boldsymbol{p}'}(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\,dV=\delta^{(3)}(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p})=\prod_{j=1}^{3}\delta(p'_j-p_j). \tag{2.63}$$

Durch Multiplikation der uneigentlichen Zustände $\psi_q(x)$ mit dem Phasenfaktor $\exp(-iE_qt/\hbar)$ erhält man eine Lösung

$$\Psi_{p,\epsilon}(x,t)=\frac{1}{\epsilon^{1/2}}\int_{p-\epsilon/2}^{p+\epsilon/2}\psi_q(x)e^{-iE_qt/\hbar}\,dq \tag{2.64}$$

der Schrödingergleichung. Wir schreiben

$$E_q=-\frac{p^2}{2m}+\frac{pq}{m}+\frac{(q-p)^2}{2m}\,. \tag{2.65}$$

Für kleine ϵ, kann man den letzten Term vernachlässigen. Wir erhalten dann den Ausdruck

$$\Psi_{p,\epsilon}(x,t) = \frac{e^{ip^2t/2m\hbar}}{(2\pi\hbar\epsilon)^{1/2}} \int_{p-\epsilon/2}^{p+\epsilon/2} e^{iq(x-v_pt)/\hbar}\, dq = \underbrace{e^{ip^2t/2m\hbar}}_{\text{Phase}} \psi_{p,\epsilon}(x - v_pt) \tag{2.66}$$

mit $v_p = p/m$ der (Gruppen-)Geschwindigkeit. Das Teilchen bewegt sich damit mit der Geschwindigkeit v_p, ohne auszuschmieren. Der Widerspruch zu (2.58) wird dadurch aufgelöst, dass man sich die Bedingung für die Vernachlässigung des Terms etwas genauer anschaut. Der zusätzlichen Phasenfaktor hat die Größenordnung $(q-p)^2t/2m\hbar \simeq \epsilon^2 t/m\hbar$. Man darf ihn nur vernachlässigen, wenn er viel kleiner als 1 ist. Dies ist äquivalent dazu, dass

$$|t| \ll t_{\text{disp}} = \frac{m\hbar}{\epsilon^2} \tag{2.67}$$

mit t_{disp} der Zeit bei der die *Dispersion* einsetzt. Die Näherung (2.66) ist daher nur bis zur Dispersionszeit gültig.

Beispiel Als Beispiel betrachten wir ein gaußsches Wellenpaket mit der Wellenfunktion

$$\Psi_0(\boldsymbol{r}) = \left(\pi^{1/2}\xi\right)^{-3/2} e^{i\boldsymbol{p}_0\cdot\boldsymbol{r}/\hbar - \boldsymbol{r}^2/2\xi^2}\,, \tag{2.68}$$

bestehend aus einem Träger $\exp(i\boldsymbol{p}_0\cdot\boldsymbol{r}/\hbar)$, einer Umhüllenden $\exp(-\boldsymbol{r}^2/2\xi^2)$, sowie einem Normierungsfaktor. Der Erwartungswert der Position ist $\langle\boldsymbol{r}\rangle = 0$ zum Anfangszeitpunkt $t_0 = 0$. Auch in der Impulsdarstellung hat die Wellenfunktion eine gaußsche Form

$$\hat{\Psi}_0(\boldsymbol{p}) = (\mathcal{F}\Psi_0)(\boldsymbol{p}) = \int \psi^*_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\Psi_0(\boldsymbol{r})\, dV = \left(\frac{\xi}{\pi^{1/2}\hbar}\right)^{3/2} e^{-\xi^2|\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}_0|^2/2\hbar^2}. \tag{2.69}$$

Der Erwartungswert des Impulses ist gegeben durch

$$\langle\boldsymbol{p}\rangle = \int \boldsymbol{p}\,|\hat{\Psi}_0(\boldsymbol{p})|^2\, d^3p \overset{(\boldsymbol{p}=\boldsymbol{p}_0+\boldsymbol{q})}{=} \boldsymbol{p}_0 + \left(\frac{\xi}{\pi^{1/2}\hbar}\right)^3 \int \boldsymbol{q}\, e^{-\xi^2\boldsymbol{q}^2/\hbar^2}\, d^3q = \boldsymbol{p}_0\,. \tag{2.70}$$

Nach dem ehrenfestschen Theorem für das freie Teilchen gilt damit

$$\langle\boldsymbol{p}\rangle_t = \boldsymbol{p}_0 \text{ und } \langle\boldsymbol{r}\rangle_t = \boldsymbol{v}_0 t \tag{2.71}$$

mit $m\boldsymbol{v}_0 = \boldsymbol{p}_0$. Der Impuls ist nicht scharf bestimmt, sondern weist das Schwankungsquadrat

$$(\Delta p_j)^2 = \int (p_j - p_{0,j})^2 |\hat{\Psi}_0(\boldsymbol{p})|^2\, d^3p = \frac{\hbar^2}{2\xi^2} \tag{2.72}$$

auf. Wir haben dabei verwendet, dass eine Gaußverteilung mit einer Wahrscheinlichkeitsdichte $\propto \exp(-ax^2)$ das Schwankungsquadrat $(\Delta x)^2 = 1/2a$ hat.

Die Zeitentwicklung erhält man aus (2.55)

$$\begin{aligned}\Psi(\boldsymbol{r},t) &= \left(\frac{\xi}{2\pi^{3/2}\hbar^2}\right)^{3/2}\int e^{i(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-E_{\boldsymbol{p}}t)/\hbar}e^{-\xi^2|\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}_0|^2/2\hbar^2}\,d^3p\\ &\overset{(\boldsymbol{p}=\boldsymbol{q}+\boldsymbol{p}_0)}{=}\left(\frac{\xi}{2\pi^{3/2}\hbar^2}\right)^{3/2}e^{i\boldsymbol{p}_0\cdot\boldsymbol{r}/\hbar-i\boldsymbol{p}_0^2t/2m\hbar}\int e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{v}_0t)/\hbar}\,e^{-iq^2t/2m\hbar}\,e^{-\xi^2q^2/2\hbar^2}\,d^3q\\ &= \left(\frac{\xi}{\pi^{1/2}\sigma_t}\right)^{3/2}\underbrace{e^{i\boldsymbol{p}_0\cdot\boldsymbol{r}-i\boldsymbol{p}_0^2t/2m\hbar}}_{\text{Phase}}\,e^{-|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{v}_0t|^2/2\sigma_t}\,,\end{aligned}\tag{2.73}$$

wobei $\sigma_t = \xi^2 + i\hbar t/m$. Mit der Wellenfunktion (2.73) findet man das Schwankungsquadrat

$$\begin{aligned}(\Delta r_j)^2 = \langle(r_j - v_{0,j}t)^2\rangle_t &= \int(r_j - v_{0,j}t)^2|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2\,dV = \left(\frac{1}{\sigma_t}+\frac{1}{\sigma_t^*}\right)^{-1}\\ &= \frac{\xi^2}{2}\left(1+\frac{\hbar^2t^2}{m^2\xi^4}\right).\end{aligned}\tag{2.74}$$

Man sieht hier schön den Einfluss der charakteristischen Zeit $t_{\text{disp}} \simeq m\xi^2/\hbar$. Für kleine Zeiten ($\ll t_{\text{disp}}$) bleibt die Breite des Wellenpaketes erhalten, siehe (2.66). Erst für große Zeiten ($\gg t_{\text{disp}}$) zerfließt das Wellenpaket mit $\Delta r \simeq \hbar t/m\xi$. Man kann die Ursache wie folgt verstehen: Am Anfangszeitpunkt ist die Geschwindigkeit nur bis auf $\Delta v = \Delta p/m \simeq \hbar/m\xi$ genau bestimmt. Die ballistische Bewegung führt die Unschärfe in der Geschwindigkeit auf eine Unschärfe in der Position $\Delta r = \Delta v\, t$ über, welche linear in der Zeit anwächst. Dies ist anders als bei der Diffusion, bei welcher die Standardabweichung nur wie $\Delta r \propto t^{1/2}$ anwächst.

Das Produkt der Standardabweichungen

$$\Delta r_j\,\Delta p_j = \frac{\hbar}{2}\sqrt{1+\frac{\hbar^2t^2}{m^2\xi^4}} \;\geq\; \frac{\hbar}{2}.\tag{2.75}$$

nimmt mit der Zeit zu. Die untere Schranke ist das *heisenbergsche Unschärfeprinzip*, welches immer erfüllt sein muss, wie wir später beweisen werden.

2.7 Streuproblem: Stufenpotential

Als Nächstes untersuchen wir ein Streuproblem in einer Dimension am Beispiel des Stufenpotentials mit ($V_0 > 0$)

$$V(x) = \begin{cases}0, & x \leq 0,\\ V_0, & x > 0.\end{cases}\tag{2.76}$$

Wie immer, suchen wir zuerst Lösungen der stationären Schrödingergleichung. Da das Potential keine gebundenen Bahnen zulässt, erwarten wir, dass nur kontinuierliche

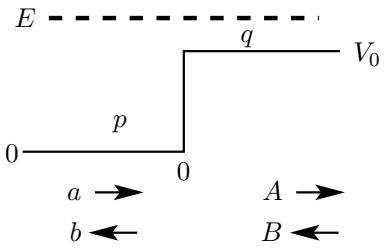


Abbildung 2.3: Potentialstufe: die Wellen mit Amplitude a, A laufen nach rechts, die anderen nach links.

Eigenwerte mit uneigentlichen Zuständen existieren. Wir sind im Besonderen daran interessiert, die Streuung eines Teilchens zu beschreiben, welches für $t \to -\infty$ von links auf die Stufe zuläuft. Das Ziel ist die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, mit der das Teilchen an der Stufe reflektiert wird.

Für $x < 0$ ist das Teilchen frei. Die Schrödingergleichung verlangt

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) = E\psi(x)\,. \tag{2.77}$$

Die allgemeine Lösung zu einer festen Energie $E > 0$ ist

$$\psi_p(x < 0) = ae^{ipx/\hbar} + be^{-ipx/\hbar} \tag{2.78}$$

mit $p = \sqrt{2mE}$. Im Gebiet mit $x > 0$ gilt hingegen

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) = (E - V_0)\psi(x)\,. \tag{2.79}$$

Die Lösung ist gegeben durch $(E > V_0)$

$$\psi_p(x > 0) = Ae^{iqx/\hbar} + Be^{-iqx/\hbar}, \tag{2.80}$$

mit $q = \sqrt{2m(E - V_0)}$. Die Terme mit den Amplitude a, A entsprechen einem positiven Impuls und beschreiben daher Prozesse, bei denen sich das Teilchen nach rechts bewegt, siehe Abbildung 2.3. Da wir an einem Streuprozess interessiert sind, bei dem das Teilchen von links einfällt, können wir $B = 0$ setzen (der Term B entspricht einem Prozess, bei dem das Teilchen von rechts einfällt).

Die Funktionen (2.78) und (2.80) für die verschiedenen Bereiche erfüllen nicht für alle konstanten die Schrödingergleichung. Insbesondere müssen bei $x = 0$ die Wellenfunktion und ihre erste Ableitung (nach dem Ort) stetig sein. Diese *Anschlussbedingungen* folgen daraus, dass die Schrödingergleichung eine zweite Ableitung enthält. Eine Unstetigkeit in der Wellenfunktion oder der ersten Ableitung würde damit die zeitabhängige Schrödingergleichung bei $x = 0$ nicht lösen. Die Stetigkeitsbedingung von ψ_p und $\partial_x\psi_p$ führt auf das Gleichungssystem

$$a + b = A, \qquad (a - b)p = Aq\,, \tag{2.81}$$

mit der Lösung

$$b = \underbrace{\frac{p-q}{p+q}}_{=r} a, \qquad A = \underbrace{\frac{2p}{p+q}}_{=1+r} a\,. \tag{2.82}$$

Für die Bestimmung der Reflektions- und Transmissionswahrscheinlichkeit müssen wir ein Wellenpaket aus den uneigentlichen Zuständen formen. Für die Normierung verwenden wir den folgenden Trick. Wir betrachten das Wellenpaket zu einer Zeit $|t| \ll t_{\text{disp}}$ bevor die Dispersion einsetzt. Die Wellenfunktion hat dann die Form [vgl. (2.66)][5]

$$\Psi_{p,\epsilon}(x,t) = (2\pi\hbar)^{1/2} a \underbrace{e^{ip^2 t/2m\hbar}}_{\text{Phase}} \begin{cases} \overbrace{\phi_{p,\epsilon}(x-v_p t)}^{\text{einfallend}} + \overbrace{r\phi^*_{p,\epsilon}(x+v_p t)}^{\text{reflektiert}}, & x<0, \\ e^{-2imV_0 x/\hbar q} \underbrace{(1+r)\phi_{p,\epsilon}[(p/q)(x-v_q t)]}_{\text{transmittiert}}, & x>0, \end{cases} \tag{2.83}$$

mit dem Wellenpaket des freien Teilchens

$$\phi_{p,\epsilon}(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar\epsilon)^{1/2}} \int_{p-\epsilon/2}^{p+\epsilon/2} e^{ikx/\hbar}\, dk = \left(\frac{2\hbar}{\pi\epsilon}\right)^{1/2} \frac{e^{ipx/\hbar} \sin(\epsilon x/2\hbar)}{x}, \tag{2.84}$$

welches normiert ist und auf der charakteristischen Länge $\xi \simeq \hbar/\epsilon$ zerfällt mit $\phi(|x| \gg \xi) \approx 0$. Man nennt die einzelnen Terme von $\Psi_{p,\epsilon}$ *einfallende*, *reflektiere* und *transmittierte* Welle.

Wir betrachten das Wellenpaket $\Psi_{p,\epsilon}(x,t)$ zu „frühen“ Zeiten ($t \ll -\xi/v_p$) bevor das Wellenpaket die Stufe erreicht hat.[6] In diesem Grenzfall ist nur die einfallende Welle von null verschieden und wir erhalten ($-t_{\text{disp}} \ll t \ll -\xi/v_p$)

$$\Psi_{p,\epsilon}(x,t) = (2\pi\hbar)^{1/2} a e^{ip^2 t/2m\hbar} \phi_{p,\epsilon}(x - v_p t). \tag{2.85}$$

Da die Normierung unter der Zeitevolution erhalten bleibt, können wir sie zur Anfangszeit auf der einfallenden Wellenfunktion vornehmen mit

$$\int |\Psi_{p,\epsilon}|^2\, dx = (2\pi\hbar)|a|^2 \underbrace{\int |\phi_{p,\epsilon}(x - v_p t)|^2\, dx}_{=1} = 1 \tag{2.86}$$

Damit haben wir gezeigt, dass $a = (2\pi\hbar)^{-1/2}$ die richtige Normierung der uneigentlichen Zustände bringt.[7] Insbesondere gilt (2.61) auch für die Streuzustände.

[5] Beim transmittierten Anteil verwendet man die Entwicklung $\sqrt{k^2 - 2mV_0} = q + (p/q)(k-p) + O(k-p)^2 = -2mV_0/q + (p/q)k + O(k-p)^2$.

[6] Da $t_{\text{disp}} \propto \epsilon^{-2}$ sind beide Bedingungen für genügend kleine ϵ gleichzeitig erfüllbar.

[7] Das Argument ist für alle Streupotentiale gültig und $a = (2\pi\hbar)^{-1/2}$ ist damit immer die richtige Normierung.

Für „späte“ Zeiten (mit $\xi/v_q \ll t \ll t_{\text{disp}}$) verschwindet die einfallende Welle und wir erhalten

$$\Psi_{p,\epsilon}(x,t) = e^{ip^2t/2m\hbar}\Big\{r\phi^*_{p,\epsilon}(x+v_pt)+e^{-2imV_0x/\hbar q}(1+r)\phi_{p,\epsilon}[(p/q)(x-v_qt)]\Big\}\,. \quad (2.87)$$

Der reflektierte Anteil befindet sich bei der Position $-v_pt$, der transmittierte Anteil bei v_qt (bis auf die Unschärfe ξ). Der Überlapp verschwindet und wir erhalten die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho(x,t) = r^2\big|\phi_{p,\epsilon}(x+v_pt)\big|^2 + (1+r)^2\big|\phi_{p,\epsilon}[(p/q)(x-v_qt)]\big|^2\,. \quad (2.88)$$

Der erste Term beschreibt dabei das reflektierte Teilchen, der zweite Term entspricht dem transmittierten Anteil. Man erkennt auch hier schön, dass nur eine Wahrscheinlichkeitsinterpretation Sinn macht. Für lange Zeiten sollte das Punktteilchen entweder reflektiert *oder* transmittiert sein. Damit ist

$$R = r^2\underbrace{\int\big|\phi_{p,\epsilon}(x+v_pt)\big|^2\,dx}_{=1} = \frac{(p-q)^2}{(p+q)^2} \quad (2.89)$$

die Reflektionswahrscheinlichkeit und

$$T = \underbrace{(1+r)^2}_{=4p^2/(p+q)^2}\int\big|\phi_{p,\epsilon}[(p/q)(x-v_qt)]\big|^2\;dx = \frac{4pq}{(p+q)^2}\underbrace{\int\big|\phi_{p,\epsilon}(y-v_pt)\big|^2\,dy}_{=1} \quad (2.90)$$

die Transmissionswahrscheinlichkeit. Da das Teilchen zu späten Zeiten entweder reflektiert oder transmittiert ist, gilt $R+T=1$ auf Grund der Wahrscheinlichkeitserhaltung.

Widerstandsquantum und Schrotrauschen: Streuung von Elektronen ist mikroskopisch der Grund warum Materialien einen endlichen Leitwert haben. Man betrachte die Situation zweier Elektroden mit der Spannungsdifferenz V, welche durch einen Quantendraht verbunden sind. Bei tiefen Temperaturen hat ein Elektron die Wahrscheinlichkeit T von einer Elektrode zur anderen zu gelangen. Um den Widerstand zu beschreiben, brauchen wir nur noch ein Resultat aus der Vielteilchentheorie: Auf Grund des *Pauli-Prinzips* injektiert die Elektrode 2 Elektronen[8] pro Zeit $2\pi\hbar/eV$. In der Messzeit τ werden damit $N = eV\tau/\pi\hbar$ Elektronen in den Quantendraht injektiert. Jedes Elektron wird daraufhin mit der Wahrscheinlichkeit T transmittiert und mit der Wahrscheinlichkeit R reflektiert. Die Wahrscheinlichkeit, dass n Elektronen transmittiert werden, folgt damit der Binomialverteilung

$$P_n = \binom{N}{n}T^nR^{N-n}, \quad (2.91)$$

[8]Wobei 2 der Spinentartungsfaktor für ein Spin-$\frac{1}{2}$ Teilchen ist, siehe später.

wobei jedes Elektron die Ladung $-e$ trägt. Im Mittel fließt damit der Strom

$$\langle I\rangle = \frac{\langle Q\rangle}{\tau} = \frac{e}{\tau}\sum_{n=0}^{N} nP_n = \frac{eTN}{\tau} = \frac{e^2}{\pi\hbar}TV\,. \tag{2.92}$$

Ein perfekter Quantenleiter (mit $T = 1$) hat damit den endlichen Widerstand (von-Klitzing-Konstante)

$$R_K = \frac{\pi\hbar}{e^2} = 25{,}8\,\mathrm{k\Omega}\,. \tag{2.93}$$

Auf Grund der Granularität der Ladung ist der Strom im zeitlichen Mittel nicht fest sondern weist Schrotrauschen auf. Die Fluktuation im Strom ist gegeben durch

$$\frac{\langle Q^2\rangle - \langle Q\rangle^2}{\tau} = \frac{e^2}{\tau}\sum_{n=0}^{N}(n - TN)^2 P_n = \frac{e^2RTN}{\tau} = e(1-T)\langle I\rangle\,. \tag{2.94}$$

Ladung kann damit nur im perfekten Quantenleiter mit $T = 1$ rauschfrei übertragen werden. Falls der Leiter eine endliche Transmissionswahrscheinlichkeit aufweist, gibt es Fluktuationen im Strom, welche proportional zur Ladung des Elektrons ist.

2.8 Periodische Randbedingung: Teilchen auf dem Ring

Als weiteres Beispiel betrachten wir ein freies Teilchen der Masse m, dass sich auf einem Ring mit Umfang L bewegt. Die Position des Teilchens wird dabei beschrieben durch die Position $x \in [0, L]$, wobei $x = 0$ und $x = L$ denselben Ort beschreiben. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung ist damit gegeben durch

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) = E\psi(x), \tag{2.95}$$

wobei die Wellenfunktion die *periodische Randbedingung*

$$\psi(L) = \psi(0) \tag{2.96}$$

erfüllen muss. Die Schrödingergleichung wird gelöst durch die Eigenfunktion

$$\psi_n(x) = A_n e^{ip_n x/\hbar} \tag{2.97}$$

mit $p_n = \sqrt{2mE_n}$. Die periodische Randbedingung verlangt $e^{ip_nL/\hbar} = 1$. Die Impulse sind daher auf die Werte

$$p_n = \frac{2\pi\hbar}{L}n, \qquad n \in \mathbb{Z}, \tag{2.98}$$

quantisiert. Anders als im Kastenpotenpotential sind alle Energien

$$E_n = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2mL^2}n^2 = E_{\mathrm{np}}n^2 \tag{2.99}$$

mit $n \neq 0$ *zweifach entartet*, da $E_n = E_{-n}$.

Der Parameter A_n wird (bis auf eine Phase) durch die Normierung der Wellenfunktion

$$\int_0^L |\psi_n(x)|^2 \, dx = |A_n|^2 L \qquad \text{auf} \qquad A_n = \frac{1}{\sqrt{L}} \tag{2.100}$$

festgelegt.

Die allgemeine Lösung $\Psi(x,t)$ erhält man durch Superposition der Eigenfunktionen, $\Psi = \sum_n a_n \psi_n e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$. Die Entwicklungskoeffizienten a_n sind dabei durch die Fouriertransformation

$$a_n = \int_0^L \psi_n^*(x) \Psi_0(x) \, dx \tag{2.101}$$

bestimmt. Die allgemeine Lösung hat damit die Form

$$\Psi(x,t) = \int_0^L K(x,y;t-t_0) \Psi(y,t_0) \, dy \tag{2.102}$$

mit dem Propagator

$$K(x,y;t) = \sum_n \psi_n(x) \psi_n^*(y) e^{-iE_n t/\hbar} = \frac{1}{L} \sum_n e^{2\pi i n(x-y)/L - iE_{\mathrm{np}} n^2 t/\hbar} \, . \tag{2.103}$$

Rotor: Der Massepunkt ist ein quantenmechanischer Rotor, das heißt ein Teilchen, dass sich auf dem Radius $R = L/2\pi$ bewegt. Klassisch hat der Massepunkt das Trägheitsmoment

$$\theta = mR^2 = \frac{mL^2}{(2\pi)^2} \tag{2.104}$$

mit der Energie (L_z ist der Drehimpuls)

$$E = \frac{L_z^2}{2\theta} \, . \tag{2.105}$$

Der Vergleich mit (2.99) zeigt, dass die Quantisierung der Energie den Drehimpuls auf [vgl. (1.44)]

$$L_z = n\hbar \tag{2.106}$$

festlegt.

Kontinuumslimes: Wir wollen zeigen, dass das freie Teilchen mit periodischen Randbedingungen im Grenzwert $L \to \infty$ auf das freie Teilchen aus Kapitel 2.6 übergeht. Der Vorteil der periodischen Randbedingungen liegt darin, dass es nur ein diskretes Spektrum gibt und damit keine uneigentlichen Zustände berücksichtigt werden müssen. Darum werden in der theoretischen Physik sehr oft künstlich periodische Randbedingungen eingeführt, um am Ende der Rechnung den Grenzwert $L \to \infty$ auszuführen.

Für $L \to \infty$ sind alle Werte für $p_n = 2\pi\hbar n/L$ erlaubt. Wir ersetzen damit p_n durch den kontinuierlichen Parameter p. Der Propagator wird damit zur Riemann Summe

$$K(x,y;t) = \frac{1}{2\pi\hbar}\frac{2\pi\hbar}{L}\sum_n e^{2\pi i n(x-y)/L - iE_n t/\hbar} \to \frac{1}{2\pi\hbar}\int dp\, e^{ip(x-y)/\hbar - E_p t/\hbar} \tag{2.107}$$

mit dem Abstand $\delta = 2\pi\hbar/L$ zwischen den Stützstellen. Wir erhalten somit im Grenzfall $L \to \infty$ den Propagator (2.56) des freien Teilchens in einer Dimension.

Damit die Entwicklung $\Psi_0 = \sum_n a_n\psi_n$ mit (2.101) einen endlichen Kontinuumslimes hat, führen wir die reskalierten Funktionen

$$\tilde{a}_n = \delta^{-1/2} a_n \qquad \text{und} \qquad \tilde{\psi}_n = \delta^{-1/2}\psi_n = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{ip_n x/\hbar} \tag{2.108}$$

ein. Damit wird

$$\Psi_0 = \sum_n a_n\psi_n = \delta\sum_n \tilde{a}_n\tilde{\psi}_n \to \int dp\, \tilde{a}_p\tilde{\psi}_p \tag{2.109}$$

mit den Entwicklungskoeffizienten (wir verwenden im zweiten Schritt, dass Ψ_0 und ψ_n periodisch sind)

$$\tilde{a}_n = \delta^{-1/2}\int_0^L \psi_n^*\Psi_0\, dx = \int_{-L/2}^{L/2} \tilde{\psi}_n^*\Psi_0\, dx \to \tilde{a}_p = \int \tilde{\psi}_p^*(x)\Psi_0(x)\, dx\,. \tag{2.110}$$

Die Koeffizienten $\tilde{a}_p$ entsprechen damit genau der Impulsdarstellung $\hat{\Psi}_0(p)$ und $\tilde{\psi}_p$ sind die uneigentlichen Zustände mit der Normierung (2.61).

Der Kontinuumslimes entspricht damit im Allgemeinen der Substitution

$$p_n \mapsto p, \qquad a_n \mapsto \delta^{1/2}\tilde{a}_p, \qquad \psi_n \mapsto \delta^{1/2}\tilde{\psi}_p, \qquad \delta\sum_n \mapsto \int dp\,. \tag{2.111}$$

Man kann die periodische Randbedingung natürlich auch in drei Dimensionen einführen mit $\psi(r_1 + L, r_2, r_3) = \psi(r_1, r_2 + L, r_3) = \psi(r_1, r_2, r_3 + L) = \psi(r_1, r_2, r_3)$. Der Kontinuumslimes (2.111) ergibt sich dann für jede Koordinatenrichtung separat.

2.9 WKB-Näherung

Die quasiklassiche oder WKB-Näherung (Wentzel, Kramers, Brillouin 1926) erlaubt es die Schrödingergleichung in einer Dimension für große Quantenzahlen (was $\hbar$ klein entspricht) näherungsweise zu lösen. Wir können damit einen Zusammenhang zwischen der Schrödingergleichung und der alten Quantentheorie in der Sommerfeld-Formulierung finden.

Wir suchen Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung (2.20) mit dem Ansatz ($A, S \in \mathbb{R}$)

$$\psi(x) = A(x)\, \exp\left[\frac{i}{\hbar}\, S(x)\right]. \tag{2.112}$$

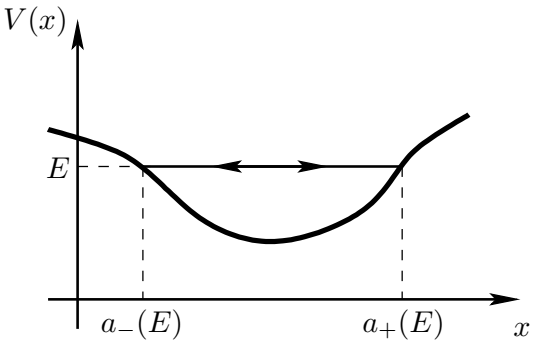


Abbildung 2.4: Potential mit klassischen Umkehrpunkten $a_\pm(E)$.

Einsetzen in die zeitunabhängige Schrödingergleichung und Separation in Real- und Imaginärteil, führt auf [vgl. (1.66) und (1.67)]

$$S'^2 - 2m(E-V) = \hbar^2 \frac{A''}{A}, \tag{2.113}$$

$$\frac{d}{dx}(A^2 S') = 0. \tag{2.114}$$

Die WKB-Näherung verlangt, dass

$$\hbar^2 \left| \frac{A''}{A} \right| \ll 2m|E-V|, \tag{2.115}$$

was der strahlenoptischen Bedingung (1.65) entspricht. Damit vereinfacht sich die erste Gleichung zu $S' = \pm p(x)$ mit dem klassischen Impuls

$$p(x) = \sqrt{2m[E-V(x)]}\,. \tag{2.116}$$

Durch Integration erhält man die Lösung

$$S(x) = \pm \int^x p(x')\,dx', \qquad A(x)^2 = \frac{A_\pm^2}{p(x)} \tag{2.117}$$

mit freien Konstanten $A_\pm$.

Gebundene Zustände: Wir suchen Eigenwerte bei einer Energie E, für welche die klassische Bahn gebunden ist mit dem erlaubten Bereich $x \in [a_-(E), a_+(E)]$, siehe Abbildung 2.4. Im erlaubten Bereich erhalten wir damit die WKB-Näherung

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \left(A_+ e^{i\int^x p(x')\,dx'/\hbar} + A_- e^{-i\int^x p(x')\,dx'/\hbar} \right). \tag{2.118}$$

Im verbotenen Bereich erhält man analog

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{\tilde{p}(x)}} \left(\tilde{A}_+ e^{\int^x \tilde{p}(x')\,dx'} + \tilde{A}_- e^{-\int^x \tilde{p}(x')\,dx'} \right) \tag{2.119}$$

mit dem „imaginären Impuls“

$$\tilde{p}(x) = ip(x) = \sqrt{2m[V(x) - E]}\,. \tag{2.120}$$

Damit die Lösung normierbar ist, muss gelten, dass $\tilde{A}_- = 0$ für $x < a_-$ und $\tilde{A}_+ = 0$ für $x > a_+$. Um die Eigenwerte E_n zu bestimmen, müssen wir die Lösungen der einzelnen Bereiche „zusammenkleben“.

Für kleine $\hbar$ ist die WKB-Bedingung

$$\frac{A''}{A} = \frac{5}{16}\left(\frac{V'}{E-V}\right)^2 + \frac{1}{4}\frac{V''}{E-V} \ll \frac{2m(E-V)}{\hbar^2} \tag{2.121}$$

fast überall erfüllt, da die rechte Seite beliebig groß wird für $\hbar \to 0$. Die einzige Ausnahme ist in der Nähe der Umkehrpunkte. Dort gilt

$$E - V(x) \approx -V'(a_\pm)(x - a_\pm)\,. \tag{2.122}$$

Damit ist in der Nähe des Umkehrpunktes der erste Term auf der linken Seite von (2.121) ist singulärer als der zweite. Die WKB-Näherung ist deshalb nur für

$$|x - a_\pm| \gg \left|\frac{\hbar^2}{2mV'(a_\pm)}\right|^{1/3} = \varepsilon \tag{2.123}$$

anwendbar. Da die Näherung insbesondere am Umkehrpunkt nicht gilt, ist es nicht möglich die richtige Anschlussbedingung mit der WKB-Näherung zu finden.

Wir möchten im Folgenden die korrekte Anschlussbedingung beim linken Umkehrpunkt $a = a_-$ finden (der andere Umkehrpunkt folgt dann analog). Dafür führen wir die skalierte Variable

$$y = \frac{x - a}{\varepsilon} \tag{2.124}$$

ein. Wir benötigen die Anschlussbedingung welche die Lösung von $y \ll -1$ mit $y \gg 1$ verknüpft. Damit die Wellenfunktion normierbar ist, brauchen wir die Lösung, welche für $y \ll -1$ zerfällt.

Im Bereich $|y| \leq 1$ müssen wir die zeitunabhängige Schrödingergleichung lösen, da die Bedingung für die WKB-Näherung nicht erfüllt ist. Allerdings bleibt es erlaubt, die Linearisierung (2.122) zu verwenden, da diese nur verlangt, dass $|V''(a)(x-a)^2| \ll |V'(a)(x-a)|$, das heißt

$$|y| \ll \varepsilon^{-1}\left|\frac{V'(a)}{V''(a)}\right|\,. \tag{2.125}$$

Da $\varepsilon \propto \hbar^{2/3}$ klein wird für $\hbar \to 0$, kann man immer ein $\hbar$ finden, so dass die Linearisierung sogar im Bereich $|y| \gg 1$ (in dem die WKB-Näherung gilt) noch verwendet werden kann.

Die zeitabhängige Schrödingergleichung hat damit die Form

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) - |V'(a)|(x-a)\psi(x) = 0\,. \tag{2.126}$$

Nach dem Wechsel der Variablen von x auf y mit $dx/dy = \epsilon^{-1}$ erhalten wir äquivalent

$$\frac{d^2}{dy^2}\psi(y) + y\,\psi(y) = 0\,. \tag{2.127}$$

Diese Differenentialgleichung wird Airy-Gleichung genannt.

Die Lösung, welche für $y \ll -1$ zerfällt, ist gegeben durch

$$\psi(y) = \frac{1}{2\pi^{1/2} i}\int_C e^{yz+\frac{1}{3}z^3}\,dz \tag{2.128}$$

mit C einer beliebigen Kurve, welche bei $z_a = e^{-i\pi/3}\infty$ startet und bei $z_e = e^{i\pi/3}\infty$ endet.[9] Die Funktion $\psi(y)$ löst die Airy-Gleichung, da $e^{yz+z^3/3}$ an den Endpunkten verschwindet und damit

$$\begin{aligned}\frac{d^2}{dy^2}\psi(y) &= \frac{1}{2\pi^{1/2} i}\int_C \underbrace{z^2}_{=\frac{d}{dz}(yz+\frac{1}{3}z^3)-y} e^{yz+\frac{1}{3}z^3}\,dz = \frac{e^{yz+\frac{1}{3}z^3}}{2\pi^{1/2} i}\bigg|_{z=z_a}^{z_e} - \frac{1}{2\pi^{1/2} i}\int_C y e^{yz+\frac{1}{3}z^3}\,dz \\ &= -y\psi(y)\,. \end{aligned} \tag{2.129}$$

Für $y \ll -1$ hat das Integral Sattelpunkte bei $z_\pm = \pm\sqrt{|y|}$. Wir verformen die Kurve, so dass sie durch den Sattelpunkt bei z_+ läuft. In der Nähe des Sattelpunktes gilt

$$yz + \frac{1}{3}z^3 = -\frac{2|y|^{3/2}}{3} + \sqrt{|y|}(z-z_+)^2 + O(z-z_+)^3\,. \tag{2.130}$$

Mit der Parametrisierung $z = z_+ + it$ wird der Wert von $\psi(y)$ vom Sattelpunkt dominiert und wir erhalten

$$\psi(y) \sim \frac{1}{2\pi^{1/2}} e^{-\frac{2}{3}|y|^{3/2}} \int e^{-\sqrt{|y|}t^2}\,dt = \frac{1}{2|y|^{1/4}} e^{-\frac{2}{3}|y|^{3/2}}\,. \tag{2.131}$$

Die entspricht, wie gewünscht, einer zerfallenden Lösung.

Das Vorgehen für $y \gg 1$ ist analog. Die Sattelpunkte sind jetzt komplex-konjugierte Paare $z_\pm = \pm i\sqrt{y}$ mit der Entwicklung

$$yz + \frac{1}{3}z^3 \approx \pm\left[\frac{2}{3}iy^{3/2} + i\sqrt{y}(z-z_\pm)^2\right]\,. \tag{2.132}$$

Wir verformen die Kontur dieses Mal lokal entlang $z = z_\pm + e^{\pm i\pi/4}t$. Für $y \gg 1$ sind die Beiträge der Sattelpunkte gut getrennt. Die Lösung $\psi(y)$ ist damit die Summe der beiden Beiträge

$$\begin{aligned}\psi(y) &\sim \frac{1}{2\pi^{1/2}} e^{\frac{2}{3}iy^{3/2}-i\pi/4}\int e^{-\sqrt{y}t^2}\,dt + (i \leftrightarrow -i) = \frac{1}{2y^{1/4}} e^{\frac{2}{3}iy^{3/2}-i\pi/4} + (i \leftrightarrow -i) \\ &= \frac{1}{y^{1/4}}\cos\left(\frac{2}{3}y^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right)\,. \end{aligned} \tag{2.133}$$

[9] Alle diese Kurven liefern wegen des Satzes von Cauchy denselben Wert.

Damit haben wir die Anschlussbedingung

$$\frac{1}{2|y|^{1/4}} e^{-\frac{2}{3}|y|^{3/2}} \quad (y \ll -1) \qquad \Rightarrow \qquad \frac{1}{y^{1/4}} \cos\left(\frac{2}{3} y^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right) \quad (y \gg 1) \tag{2.134}$$

gefunden. In den ursprünglichen Variablen erhält man analog das Resultat

$$\frac{1}{2\sqrt{\tilde{p}(x)}} \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_x^{a_-} \tilde{p}(x')\,dx'\right] \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \cos\left[\frac{1}{\hbar}\int_{a_-}^{x} p(x')\,dx' - \frac{\pi}{4}\right]. \tag{2.135}$$

Die Anschlussbedingung für den zweiten Umkehrpunkt erhält man mit $x \mapsto -x$ und $a_- \mapsto a_+$.

Eine stationäre Lösung, die normierbar ist, muss in beide Richtungen exponentiell abfallen. Die Bedingung dafür ist, dass die Lösung im erlaubten Bereich des linken Umkehrpunktes mit der Lösung des rechten Umkehrpunktes übereinstimmt; das heißt

$$\cos\left[\frac{1}{\hbar}\int_{a_-}^{x} p(x')\,dx' - \frac{\pi}{4}\right] = \alpha \cos\left[\frac{1}{\hbar}\int_{x}^{a^+} p(x')\,dx' - \frac{\pi}{4}\right] \tag{2.136}$$

mit $\alpha \in \mathbb{C}$. Dies ist aber nur möglich, falls $\alpha = \pm 1$ und damit auch

$$\frac{1}{\hbar}\int_{a_-}^{a_+} p(x)\,dx - \frac{\pi}{2} = \begin{cases} 2m\pi, & \alpha = +1, \\ (2m+1)\pi, & \alpha = -1. \end{cases} \tag{2.137}$$

Mit $n = 2m, 2m+1$ kann man die Bedingung zusammenfassen zu

$$\oint p(x)\,dx = 2\int_{a_-}^{a_+} p(x)\,dx = 2\pi\left(n + \tfrac{1}{2}\right)\hbar, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots. \tag{2.138}$$

Dies entspricht der sommerfeldschen Quantisierungsbedingung mit $n \mapsto n + \frac{1}{2}$.

Tunnelproblem: Durch Invertierung des Potentials in Abbildung 2.4 erhält man ein Tunnelproblem. Das Problem ist ein Streuproblem mit dem klassisch erlaubten Bereich für $x < a_-$ und $x > a_+$. Die Frage ist nach der *Tunnelwahrscheinlichkeit*, dass ein Teilchen, welches für $t \to -\infty$ von links einfällt, für $t \to +\infty$ nach recht transmittiert. Der relevante Streuzustand hat die Form

$$\psi_p(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \begin{cases} e^{ipx/\hbar} + re^{-ipx/\hbar}, & x < a_-, \\ te^{ipx/\hbar}, & x > a_+\,. \end{cases} \tag{2.139}$$

Man kann die Amplituden r, t wieder mit der Anschlussbedingung (2.135) finden. Die ebene Welle im Bereich $x < a_-$ führen zu einer exponentiell abfallenden Lösung für $a_- < x < a_+$. Am Punkt $x = a_+$ ist die Amplitude um den Wert $t = \exp(-\int_{a_-}^{a_+} \tilde{p}(x)\,dx/\hbar)$ reduziert worden. Damit erhält man als Tunnelwahrscheinlichkeit das Resultat

$$T = |t|^2 = \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_{a_-}^{a_+} \tilde{p}(x)\,dx\right) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_{a_-}^{a_+} \sqrt{2m[V(x) - E]}\,dx\right). \tag{2.140}$$

Anders als in der klassischen Physik können sich Teilchen durch „verbotene“ Regionen mit $V > E$ bewegen. Allerdings treten solche Prozesse nur mit exponentiell kleiner Wahrscheinlichkeit auf. Man sagt, dass ein Teilchen durch den verbotenen Bereich *tunnelt*. Der Tunneleffekt ist wichtig, um den Alpha-Zerfall von Atomkernen zu erklären. Außerdem liefert er die Grundlage für viele technische Anwendungen, wie zum Beispiel der Tunneldiode oder dem Josephson-Kontakt.

Kapitel 3

Formalismus

3.1 Hilbertraum

Die Gültigkeit des Superpositionsprinzips verlangt als mathematische Grundlage für die Beschreibung der Quantenmechanik einen *Hilbertraum*, einen Vektorraum $\mathcal{H}$ über $\mathbb{C}$ mit einem Skalarprodukt $\langle\phi|\psi\rangle$ für die Normierung mit $\phi, \psi \in \mathcal{H}$. Das Skalarprodukt erfüllt dabei die Eigenschaften:

- $\langle\phi|\psi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle^*$ (hermitesch)
- $\langle\phi|a\psi_1 + b\psi_2\rangle = a\langle\phi|\psi_1\rangle + b\langle\phi|\psi_2\rangle$ (linear im zweiten Argument)
- $\|\psi\|^2 = \langle\psi|\psi\rangle \geq 0$ (positiv)
- $\|\psi\| = 0 \Rightarrow \psi = 0$ (definit)

Der wesentliche Unterschied eines Hilbertraumes zu einem (endlichdimensionalen) unitären Vektorraum ist die Tatsache, dass wir einen Konvergenzbegriff brauchen. Wir fordern, dass $\mathcal{H}$ *vollständig* ist, dass heißt jede konvergente Folge ψ_n konvergiert gegen $\psi \in \mathcal{H}$. Die in der Physik relevanten Hilberträume haben eine abzählbare Basis und sind damit separabel.

Beispiele

Unitärer Raum: Der Raum $\mathbb{C}^N$ ist ein Hilbertraum mit Skalarprodukt

$$\langle\phi|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{N} \phi_n^* \psi_n \,. \tag{3.1}$$

Die Vollständigkeit ist dabei trivial.

Quadratintegrierbare Funktionen: Im Kapitel 2 haben wir mit dem Hilbertraum $L^2(\mathbb{R}^3)$ der der quadratintegrierbaren Funktionen ($\|\psi\|^2 < \infty$) mit dem Skalarprodukt

$$\langle\phi|\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \phi(\boldsymbol{r})^* \psi(\boldsymbol{r})\, dV \tag{3.2}$$

gearbeitet.

Periodische Randbedingungen: Im Kapitel 2.8 haben wir dem Hilbertraum

$$\mathcal{H}_{\text{per}} = \{\psi \in L^2([0, L]) : \psi(0) = \psi(L)\} \tag{3.3}$$

mit dem Skalarprodukt

$$\langle\phi|\psi\rangle = \int_0^L \phi(x)^* \psi(x)\, dx \tag{3.4}$$

gearbeitet.

Offene Randbedingungen: Analog gibt es den Hilbertraum

$$\mathcal{H}_{\text{off}} = \{\psi \in L^2([0, L]) : \psi(0) = \psi(L) = 0\} \tag{3.5}$$

mit demselben Skalarprodukt, welcher relevant für das Kapitel 2.5 ist.

Folgenraum: Ein weiterer Hilbertraum ist der Folgenraum ℓ^2. Ein Element $a \in \ell^2$ ist gegeben durch die Folge $a_n \in \mathbb{C}$, $n = 1, 2, \ldots$ mit $\|a\|^2 < \infty$. Das Skalarprodukt hat die Form

$$\langle a|b\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} a_n^* b_n\,. \tag{3.6}$$

Der Folgenraum ist wichtig, da wir einen allgemeinen Vektor ψ oft in einer abzählbaren, orthonormalen Basis entwickeln mit $\psi = \sum_n a_n \psi_n$.

Cauchy-Schwarz Ungleichung: Sei $\langle\cdot|\cdot\rangle$ ein beliebiges Skalarprodukt, dann gilt die Cauchy-Schwarz Ungleichung

$$\big|\langle\phi|\psi\rangle\big|^2 \leq \|\phi\|^2 \|\psi\|^2\,. \tag{3.7}$$

Als Beweis benutzen wir nur die Axiome des Skalarproduktes. Wir haben ($\lambda = \langle\psi|\phi\rangle/\|\psi\|^2$, $\|\psi\| \neq 0$ o.B.d.A.)

$$\begin{aligned} 0 \leq \langle\phi - \lambda\psi|\phi - \lambda\psi\rangle &= \langle\phi|\phi\rangle - \lambda\langle\phi|\psi\rangle - \lambda^*\langle\psi|\phi\rangle + |\lambda|^2\langle\psi|\psi\rangle \\ &= \|\phi\|^2 - \frac{|\langle\phi|\psi\rangle|^2}{\|\psi\|^2} - \frac{|\langle\phi|\psi\rangle|^2}{\|\psi\|^2} + \frac{|\langle\phi|\psi\rangle|^2}{\|\psi\|^2} = \frac{\|\phi\|^2\|\psi\|^2 - |\langle\phi|\psi\rangle|^2}{\|\psi\|^2}\,. \end{aligned}$$

Aus der Definitheit folgt zudem, dass $\big|\langle\phi|\psi\rangle\big|^2 = \|\phi\|^2\|\psi\|^2$ nur, falls $\phi = c\psi$ mit $c \in \mathbb{C}$.

3.2 Operatoren

Ein Operator A auf $\mathcal{H}$ ist eine lineare Abbildung von $A\colon \mathcal{D} \subset \mathcal{H} \to \mathcal{H}$, wobei $\mathcal{D}$ im Allgemeinen nur ein dichter Unterraum von $\mathcal{H}$ ist.

Der *adjungierte Operator* $A^\dagger$ ist dadurch definiert, dass

$$\langle \phi | A^\dagger \psi \rangle = \langle A\phi | \psi \rangle \tag{3.8}$$

für alle $\phi, \psi \in \mathcal{H}$. Es gilt natürlich $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$ für die Verkettung zweier Operatoren AB, $(\alpha A)^\dagger = \alpha^* A^\dagger$ und $(A^\dagger)^\dagger = A$. Ein Operator U ist *unitär*, falls er invertierbar ist und das Skalarprodukt erhält mit

$$\langle U\phi | U\psi \rangle = \langle \phi | \psi \rangle, \qquad \phi, \psi \in \mathcal{H}\,. \tag{3.9}$$

Damit gilt $U^\dagger = U^{-1}$.

Ein Operator H ist *hermitesch*, falls $H^\dagger = H$. Für die Eigenwerte a_n und Eigenvektoren ψ_n von hermiteschen Operatoren gelten folgende wichtige Eigenschaften:

- Das Spektrum ist reell mit $a_n \in \mathbb{R}$. Dies folgt aus

$$a_n \|\psi_n\|^2 = \langle \psi_n | H\psi_n \rangle = \langle H\psi_n | \psi_n \rangle = a_n^* \|\psi_n\|^2\,. \tag{3.10}$$

- Die Eigenzustände ψ_n und ψ_m zu verschiedenen Eigenwerten a_n und a_m sind orthogonal mit $\langle \psi_n | \psi_m \rangle = 0$. Dies folgt aus

$$0 = \langle \psi_n | H\psi_m \rangle - \langle H\psi_n | \psi_m \rangle = (a_m - a_n)\langle \psi_n | \psi_m \rangle\,. \tag{3.11}$$

Weiterhin definieren wir den *Kommutator* von A und B als

$$[A, B] = AB - BA\,. \tag{3.12}$$

Wie das Kreuzprodukt ist der Kommutator linear $[A + B, C] = [A, C] + [B, C]$ und antisymmetrisch $[B, A] = -[A, B]$. Zudem erfüllt er die Leibniz-Regel[1]

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]. \tag{3.13}$$

Beispiele

Ortsoperator: Der Ortsoperator $\boldsymbol{r}$ auf $L^2(\mathbb{R}^3)$ ist definiert durch die „Multiplikation mit $\boldsymbol{r}$“,

$$(\boldsymbol{r}\,\psi)(\boldsymbol{r}) \mapsto \boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r})\,. \tag{3.14}$$

[1] Die Regel heißt Leibniz-Regel, weil sie analog zur Produktregel $(fg)' = f'g + fg'$ für die Ableitung (Derivation) $[A, \cdot]$ ist.

Mit dem Ortsoperator lässt sich der Erwartungswert der Teilchenposition im Zustand ψ als

$$\langle \boldsymbol{r} \rangle = \langle \psi | \boldsymbol{r} \psi \rangle = \int \boldsymbol{r} \, |\psi(\boldsymbol{r})|^2 \, dV \tag{3.15}$$

schreiben, siehe (2.9). Der Ortsoperator ist hermitesch, da

$$\langle \phi | \boldsymbol{r} \psi \rangle = \int \boldsymbol{r} \, \phi^*(\boldsymbol{r}) \psi(\boldsymbol{r}) \, dV = \langle \boldsymbol{r} \phi | \psi \rangle \, . \tag{3.16}$$

Analog kann man zeigen, dass $\boldsymbol{r}$ auch ein hermitschen Operator auf $\mathcal{H}_{\text{per}}$ und $\mathcal{H}_{\text{off}}$ ist.

Impulsoperator: Wir möchten den Impulsoperator $\boldsymbol{p}$ auf $L^2(\mathbb{R}^3)$ so definieren, dass der Erwartungswert durch (3.15) mit $\boldsymbol{r} \mapsto \boldsymbol{p}$ gegeben ist. Der Vergleich mit (2.50) zeigt, dass

$$\boldsymbol{p} = -i\hbar \boldsymbol{\nabla} \tag{3.17}$$

der richtige Operator ist. Der Impulsoperator ist hermitesch, da

$$\begin{aligned} \langle \phi | p_j \psi \rangle &= \int \phi^*(\boldsymbol{r}) (-i\hbar) \frac{\partial \psi(\boldsymbol{r})}{\partial r_j} \, dV \overset{\text{(PI)}}{=} \int \left[i\hbar \frac{\partial \phi^*(\boldsymbol{r})}{\partial r_j} \right] \psi(\boldsymbol{r}) \, dV \\ &= \int \left[-i\hbar \frac{\partial \phi(\boldsymbol{r})}{\partial r_j} \right]^* \psi(\boldsymbol{r}) \, dV = \langle p_j \phi | \psi \rangle \, . \end{aligned} \tag{3.18}$$

Der Randterm $\propto \phi^* \psi |_{r_j=-\infty}^{\infty}$ verschwindet dabei, da die Wellenfunktionen ψ, ϕ quadratintegrierbar sind und darum $\phi^* \psi$ genügend schnell zerfällt. Analog kann man zeigen, dass $\boldsymbol{p}$ auch auf $\mathcal{H}_{\text{per}}$ und $\mathcal{H}_{\text{off}}$ hermitesch ist.

Der Kommutator zwischen Orts und Impulsoperator berechnet sich zu

$$[r_j, p_k] \psi(\boldsymbol{r}) = r_j (-i\hbar) \frac{\partial \psi}{\partial_k} + i\hbar \underbrace{\frac{\partial}{\partial_k} r_j \psi}_{= \delta_{kj} \psi + r_j \partial \psi / \partial_k} = i\hbar \delta_{jk} \psi(\boldsymbol{r}) \tag{3.19}$$

mit der Kronecker δ-Funktion

$$\delta_{jk} = \begin{cases} 1, & j = k, \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \tag{3.20}$$

Zudem gilt $[r_j, r_k] = [p_j, p_k] = 0$. Man nennt die Relationen

$$[r_j, p_k] = i\hbar \, \delta_{jk}, \qquad [r_j, r_k] = 0, \qquad [p_j, p_k] = 0 \tag{3.21}$$

die *kanonischen Kommutationsrelationen* zwischen Ort und Impuls. Sie folgen aus den fundamentalen Poisson-Klammern der klassischen Mechanik durch die Ersetzung

$$\{A, B\}_{\text{Poisson}} \mapsto -\frac{i}{\hbar} [A, B] \, . \tag{3.22}$$

Man nennt diese Ersetzung die *kanonische Quantisierung*.

3.3 Dirac-Notation

Die Dirac-Notation hat sich als Notation für die Quantenmechanik durchgesetzt. Sie ist vor allem nützlich, um Basiswechsel durchzuführen oder auch Gleichungen basisunabhängig aufzuschreiben. Für Vektoren $\psi_n \in \mathcal{H}$ schreibt man in der Dirac-Notation

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle \ \in \mathcal{H}, \tag{3.23}$$

und nennt sie „ket“. Visuell sollte uns $|\psi\rangle$ an den rechten Teil des Skalarproduktes erinnern, siehe auch später. Die „kets“ formen einen Vektorraum mit

$$|\psi\rangle = |a\psi_1 + b\psi_2\rangle = a|\psi_1\rangle + b|\psi_2\rangle\,. \tag{3.24}$$

Ein Operator A wirkt auf den Zustand $|\psi\rangle$ mit

$$|A\psi\rangle = A|\psi\rangle \ = aA|\psi_1\rangle + bA|\psi_2\rangle. \tag{3.25}$$

Für das Skalarprodukt zwischen $|\phi\rangle$ und $|\psi\rangle$ schreiben wir $\langle\phi|\psi\rangle$, wie gehabt. Für den adjungierten Operator gilt damit

$$\langle\phi|A|\psi\rangle = \langle\phi|A\psi\rangle = \langle A^\dagger\phi|\psi\rangle\,. \tag{3.26}$$

Man nennt den letzten Ausdruck auch Anwenden des Operators A nach *links*.

Für später ist es nützlich eine besondere Klasse von Operatoren einzufügen. Der Operator

$$A = |\psi\rangle\langle\phi|, \qquad A\colon \mathcal{H} \to \mathcal{H} \tag{3.27}$$

beschreibt die Abbildung vom Rang 1, welche den Vektor $|\phi\rangle$ auf $|\psi\rangle$ abbildet und die Vektoren im orthogonalen Komplement auf 0. In Formeln gilt für einen beliebigen Vektor $|\chi\rangle$

$$A|\chi\rangle = (|\psi\rangle\langle\phi|)|\chi\rangle \overset{(\text{def})}{=} |\psi\rangle \underbrace{\langle\phi|\chi\rangle}_{\in\mathbb{C}} = \langle\phi|\chi\rangle|\psi\rangle\,. \tag{3.28}$$

Es ist der Definitionsschritt, bei dem sich die Natürlichkeit der Dirac-Notation offenbart. Visuell ist es so, als ob sich (der „bra“-Vektor) $\langle\phi|$ mit $|\chi\rangle$ zum Skalarprodukt („bracket“) $\langle\phi|\chi\rangle$ verschmilzt. Der adjungierte Operator zu $A = |\psi\rangle\langle\phi|$ ist gegeben durch

$$A^\dagger = (|\psi\rangle\langle\phi|)^\dagger = |\phi\rangle\langle\psi|, \tag{3.29}$$

da $\langle\chi_1|A\chi_2\rangle = \langle\chi_1|\psi\rangle\,\langle\phi|\chi_2\rangle = \big(\langle\chi_2|\phi\rangle\,\langle\psi|\chi_1\rangle\big)^* = \langle\chi_2|A^\dagger\chi_1\rangle^* = \langle A^\dagger\chi_1|\chi_2\rangle\,.$

Basis und Basiswechsel: Eine *Basis* ist eine Menge von Zuständen $\{|\psi_n\rangle = |n\rangle\}$, welche orthonormiert

$$\langle n|m\rangle = \delta_{nm} \tag{3.30}$$

und vollständig

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1 \tag{3.31}$$

sind. Der Operator 1 ist dabei die *Identität* mit $1|\psi\rangle = |\psi\rangle$. Die Vollständigkeit bedeutet, dass jeder Zustand $|\psi\rangle$ in der Basis entwickelt werden kann. In der Tat folgt aus der Vollständigkeit

$$|\psi\rangle = 1|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\psi\rangle = \sum_n a_n|n\rangle, \tag{3.32}$$

und damit sind $a_n = \langle n|\psi\rangle$ die Entwicklungskoeffizienten des Zustandes $|\psi\rangle$ in der Basis $|\psi_n\rangle$. Man nennt die Entwicklungskoeffizienten a_n auch eine *Darstellung* von $|\psi\rangle$. Für das Skalarprodukt von $|\psi\rangle$ mit $|\phi\rangle = \sum_n b_n|n\rangle$ gilt dann

$$\langle\phi|\psi\rangle = \sum_{m,n} b_m^* a_n \langle m|n\rangle = \sum_n b_n^* a_n = \langle b|a\rangle_{\ell_2}\,. \tag{3.33}$$

Im Allgemeinen besteht eine Basis sowohl aus diskrete Zuständen $|n\rangle$ als auch aus kontinuierlichen uneigentliche Zustände $|\alpha\rangle$, $\alpha \in \mathbb{R}^d$ mit der Normierung $\langle\alpha|\beta\rangle = \delta^{(d)}(\alpha - \beta)$, siehe (2.61). Die Vollständigkeitsrelation hat dann die Form

$$\sum_n |n\rangle\langle n| + \int d^d\alpha\, |\alpha\rangle\langle\alpha| = 1\,. \tag{3.34}$$

Ein allgemeiner Vektor hat damit die Darstellung

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n|n\rangle + \int d^d\alpha\, \psi(\alpha)|\alpha\rangle \tag{3.35}$$

mit der „Wellenfunktion“

$$\psi(\alpha) = \langle\alpha|\psi\rangle\,. \tag{3.36}$$

Mit der Dirac-Notation wird die Basistransformation von $\{\psi_n\}$ nach $\{\phi_m\}$ einfach verstehen. Wir haben für die Komponenten a_n (in der Basis ψ_n) eines allgemeinen Vektors ψ das Tranformationsverhalten

$$a_n = \langle\psi_n|\psi\rangle = \langle\psi_n|\left(\sum_m |\phi_m\rangle\langle\phi_m|\right)|\psi\rangle = \sum_m \langle\psi_n|\phi_m\rangle \underbrace{a'_m}_{=\langle\phi_m|\psi\rangle}\,. \tag{3.37}$$

Die Transformationsmatrix ist damit gegeben durch den Überlapp der Basiszustände $\langle\psi_n|\phi_m\rangle$ (Richtungskosinus).

Die Dirac-Notation erlaubt es uns Transformationen invariant (d.h. basisunabhängig) darzustellen. Die Beziehung $|\phi\rangle = A|\psi\rangle$ wird in der Basis $\{\psi_n\}$ dargestellt durch

$$b_n = \langle n|\phi\rangle = \sum_m \langle n|A|m\rangle\langle m|\psi\rangle = \sum_m A_{nm}a_m, \qquad A_{nm} = \langle n|A|m\rangle\,. \tag{3.38}$$

Mit den „Vektoren“ $\boldsymbol{a} = (a_n)$, $\boldsymbol{b} = (b_n)$ und der „Matrix“ $\mathsf{A} = (A_{nm})$ gilt damit einfach $\boldsymbol{b} = \mathsf{A}\boldsymbol{a}$. In jeder Basis sind die Komponenten der Vektoren und die Elemente der Matrix verschieden, es gilt aber immer $\boldsymbol{b} = \mathsf{A}\boldsymbol{a}$, was durch die Dirac-Notation $|\phi\rangle = A|\psi\rangle$ klargemacht wird. Beziehungen, welche man in einer Darstellung bewiesen hat, gelten damit auch in jeder anderen Darstellung. Wir werden darum im Folgenden eine gewisse mentale Flexibilität verlangen und ab und zu zwischen dem (abstrakten) Vektor $|\psi\rangle$ und seinen Komponenten $\langle n|\psi\rangle$ in einer bestimmten Basis wechseln.

Orts-/Impulsdarstellung: Wir betrachten den Hilbertraum $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$. Um den Zusammenhang eines (abstrakten) Vektors $|\psi\rangle$ mit der Wellenfunktion $\psi(\boldsymbol{r})$ herzustellen, führen wir die uneigentlichen Ortsvektoren $|\boldsymbol{r}\rangle$ mit $\boldsymbol{r} \in \mathbb{R}^3$ als Basisvektoren ein. Wir definieren damit den Zustand in der *Ortsdarstellung* als

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle \,. \tag{3.39}$$

Die Vollständigkeitsrelation garantiert dann einfach die korrekte Darstellung des Skalarproduktes mit

$$\langle\phi|\psi\rangle = \langle\phi|\left(\int d^3r |\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|\right)|\psi\rangle = \int d^3r \underbrace{\langle\phi|\boldsymbol{r}\rangle}_{=\langle\boldsymbol{r}|\phi\rangle^*}\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle = \int \phi(\boldsymbol{r})^*\psi(\boldsymbol{r})\, dV \,. \tag{3.40}$$

Für den Übergang zur *Impulsdarstellung* $\hat\psi(\boldsymbol{p}) = \langle\boldsymbol{p}|\psi\rangle$ brauchen wir den Überlapp [vgl. (2.47)]

$$\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) = \langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \,. \tag{3.41}$$

Damit wird in der Tat die Basistransformation

$$\hat\psi(\boldsymbol{p}) = \langle\boldsymbol{p}|\psi\rangle = \int d^3r \underbrace{\langle\boldsymbol{p}|\boldsymbol{r}\rangle}_{=\langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle^*}\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3r\, e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}\psi(\boldsymbol{r}) \tag{3.42}$$

wie gewünscht durch die Fouriertransformation (2.52) geleistet. Für die Rücktransformation erhält man entsprechend

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3p\, e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}\hat\psi(\boldsymbol{p}) = \int d^3p\, \langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle\langle\boldsymbol{p}|\psi\rangle \,. \tag{3.43}$$

Damit haben wir gezeigt, dass die Impulsbasis $|\boldsymbol{p}\rangle$ vollständig ist mit

$$\int d^3p\, |\boldsymbol{p}\rangle\langle\boldsymbol{p}| = 1 \,. \tag{3.44}$$

Die Wirkung eines Operators A auf den Zustand $|\psi\rangle$ ist gegeben durch

$$(A\psi)(\boldsymbol{r}) = \langle\boldsymbol{r}|A|\psi\rangle = \int d^3r'\, \langle\boldsymbol{r}|A|\boldsymbol{r}'\rangle\langle\boldsymbol{r}'|\psi\rangle = \int d^3r'\, A(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\psi(\boldsymbol{r}') \tag{3.45}$$

mit der Ortsdarstellung

$$A(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \langle \boldsymbol{r}|A|\boldsymbol{r}'\rangle \tag{3.46}$$

des Operators A. Ein Vergleich mit der Wirkung des Ortsoperators $\boldsymbol{r}$ in (3.14) zeigt, dass die Ortsvektoren $|\boldsymbol{r}'\rangle$ die uneigentlichen Zustände zum Eigenwert $\boldsymbol{r}' \in \mathbb{R}^3$ sind mit

$$\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}'\rangle = \boldsymbol{r}'|\boldsymbol{r}'\rangle\,. \tag{3.47}$$

Analog ist $|\boldsymbol{p}\rangle$ der uneigentliche Zustand des Impulsoperators $\boldsymbol{p}$ zum Eigenwert $\boldsymbol{p}'$ mit

$$\boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}'\rangle = \boldsymbol{p}'|\boldsymbol{p}'\rangle\,. \tag{3.48}$$

Die Ortsdarstellung des Impulsoperators berechnet sich zu

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{p}\psi)(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}|\psi\rangle &= \int d^3p'\, \underbrace{\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}'\rangle}_{=\boldsymbol{p}'\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}'\rangle}\underbrace{\langle \boldsymbol{p}'|\psi\rangle}_{=\hat\psi(\boldsymbol{p}')} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int d^3p'\, \underbrace{\boldsymbol{p}' e^{i\boldsymbol{p}'\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}}_{=-i\hbar\boldsymbol{\nabla}e^{i\boldsymbol{p}'\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}}\hat\psi(\boldsymbol{p}') \\ &= -i\hbar\boldsymbol{\nabla}\psi(\boldsymbol{r})\end{aligned} \tag{3.49}$$

was mit unserem früheren Resultat (3.17) übereinstimmt. Mit einer analogen Rechnung kann man die Impulsdarstellung des Ortsoperators

$$(\boldsymbol{r}\hat\psi)(\boldsymbol{p}) = i\hbar\boldsymbol{\nabla}\hat\psi(\boldsymbol{p}) \tag{3.50}$$

bestimmen. Man beachte, dass die kanonischen Kommutationsrelationen darstellungsunabhängig sind und sowohl in der Orts- als auch in Impulsdarstellung gelten.

3.4 Observablen und Messung

Ein normierter Vektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ mit $\|\psi\| = \langle\psi|\psi\rangle = 1$ stellt bis auf die Äquivalenz

$$|\psi\rangle \equiv e^{i\varphi}|\psi\rangle, \qquad \varphi \in \mathbb{R} \tag{3.51}$$

einen *Zustand* des Systems dar. Man nennt einen Zustand auch einen *Strahl* im Hilbertraum. Der orthogonale *Projektionsoperator*

$$P_\psi = |\psi\rangle\langle\psi| \tag{3.52}$$

auf den Zustand $|\psi\rangle$ ist dabei eindeutig bestimmt, d.h. er hängt nicht von der Phase φ ab. Dass P_ψ ein Projektor ist folgt aus $P_\psi^\dagger = P_\psi$ und

$$P_\psi^2 = |\psi\rangle\underbrace{\langle\psi|\psi\rangle}_{1}\langle\psi| = P_\psi\,. \tag{3.53}$$

Um eine Messung M zu beschreiben, nehmen wir an, dass es Zustände $|n\rangle$ gibt, welche den Messwerten $m_n \in \mathbb{R}$ eindeutig entsprechen. Diese Zustände bilden eine

orthogonale Basis und wir fordern, dass ein beliebiger Zustand $|\psi\rangle$ in die Eigenzustände $|n\rangle$ entwickelt werden kann mit

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle \,. \tag{3.54}$$

Die Normierung des Zustandes bedeutet

$$1 = \langle\psi|\psi\rangle = \sum_{m,n} a_m^* a_n \underbrace{\langle m|n\rangle}_{=\delta_{mn}} = \sum_n |a_n|^2 \,. \tag{3.55}$$

Man kann damit die Größe $|a_n|^2$ nach Born als die *Wahrscheinlichkeit* interpretieren, den Wert m_n zu messen. Falls wir den Messwert m_n registrieren haben, wissen wir, dass das System nach der Messung im Zustand $|n\rangle$ ist.

Im Allgemeinen ist eine Messgröße M (*Observable*) ein hermitescher Operator $M = M^\dagger$, dessen Eigenzustände $|n\rangle$ zu den Eigenwerten m_n und uneigentliche Zustände $|\alpha\rangle$ zu den Eigenwerten $m(\alpha)$ eine vollständige Basis nach (3.34) bilden.[2] Für eine Messgröße brauchen wir die Vollständigkeit der Eigenbasis, damit sich die Wahrscheinlichkeiten zu 1 addieren. Wir nehmen zunächst an, dass M nur diskrete Eigenzustände hat und dass es keine Entartung gibt. Dann wird die Messung M des Zustandes $|\psi\rangle$ durch die *bornsche Regel* beschrieben:

- Die Wahrscheinlichkeit den Messwert m_n zu finden ist gegeben durch

$$p_n = |\langle n|\psi\rangle|^2 = \langle\psi|P_n|\psi\rangle \tag{3.56}$$

  mit $P_n = |n\rangle\langle n|$ dem Projektor auf den n-ten Zustand.

- Falls der Messwert m_n gemessen wurde, ist der Zustand nach der Messung $|n\rangle$.

Falls es Entartungen gibt, muss die Regel verallgemeinert werden. Wir notierten die Eigenvektoren zum Eigenwert m_n dann als $|n, r\rangle$, wobei r die Entartung beschreibt ($r = 1, 2, \ldots, d_n$ mit d_n der Grad der Entartung). Die *verallgemeinerte bornsche Regel* verlangt:

- Die Wahrscheinlichkeit den Messwert m_n zu finden ist gegeben durch

$$p_n = \langle\psi|P_n|\psi\rangle \tag{3.57}$$

  mit dem Projektor $P_n = \sum_r |n, r\rangle\langle n, r|$ auf den Eigenraum zum Eigenwert m_n.

[2] In der mathematischen Literatur werden Observablen als *selbstadjungierte* Operatoren bezeichnet. Hermitesche Operatoren werden dann oft *symmetrisch* bezeichnet.

- Falls der Messwert m_n erhalten wurde, ist der Zustand nach der Messung (der Zustand unter der Bedingung das m_n gemessen wurde) gegeben durch

$$\frac{1}{\sqrt{p_n}} P_n|\psi\rangle \,. \tag{3.58}$$

  Der Vorfaktor sorgt dafür, dass der Zustand korrekt normiert ist. Die neue Normierung ist analog zum Ausdruck der bedingten Wahrscheinlichkeit in der klassischen Wahrscheinlichkeitstheorie.

Die Tatsache, dass die Quantenmechanik die Messung der Observable M im Zustand $|\psi\rangle$ nur mit bestimmten Wahrscheinlichkeiten vorhersagt, bedingt, dass zur Überprüfung der Theorie ein Experiment mehrfach durchgeführt werden muss. Dazu präpariert man N Systeme, alle im gleichen Zustand $|\psi\rangle$. Die Theorie sagt nun voraus, dass bei der Messung der Observable M nur die Messresultate m_n (N_n mal) auftreten. Zudem muss gelten, dass $N_n/N \to p_n$ für $N \to \infty$.

Falls die Observable auch ein kontinuierliches Spektrum hat ist die Wahrscheinlichkeit den Wert $m(\alpha)$ zu messen gegeben durch

$$\rho(\alpha)\, d^d\alpha = |\langle\alpha|\psi\rangle|^2\, d^d\alpha \,. \tag{3.59}$$

Es ist einfach zu sehen, dass p_n und $\rho(\alpha)$ eine Wahrscheinlichkeitsinterpretation zulassen. Auf der einen Seite sind sie positiv, da sie über einen Absolutbetrag definiert sind. Auf der anderen Seite liefert die Vollständigkeitsrelation (verallgemeinerte Plancherel-Beziehung)

$$1 = \langle\psi|\psi\rangle = \langle\psi|\Big(\sum_n |n\rangle\langle n| + \int d^d\alpha\, |\alpha\rangle\langle\alpha|\Big)|\psi\rangle = \sum_n p_n + \int \rho(\alpha)\, d^d\alpha \,. \tag{3.60}$$

Damit summieren sich die einzelnen Wahrscheinlichkeiten auf 1.

Spektraldarstellung: Eine Observable kann wegen der Vollständigkeitsrelation in der Spektraldarstellung als

$$\begin{aligned} M &= M\Big(\sum_n |n\rangle\langle n| + \int d^d\alpha\, |\alpha\rangle\langle\alpha|\Big) = \sum_n \overbrace{M|n\rangle}^{=m_n|n\rangle}\langle n| + \int d^d\alpha\, \overbrace{M|\alpha\rangle}^{=m(\alpha)|\alpha\rangle}\langle\alpha| \\ &= \sum_n m_n|n\rangle\langle n| + \int d^d\alpha\, m(\alpha)|\alpha\rangle\langle\alpha| \end{aligned} \tag{3.61}$$

geschrieben werden mit $\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$, $\langle n|\alpha\rangle = 0$ und $\langle\alpha|\beta\rangle = \delta^{(d)}(\alpha - \beta)$. Eine Observable ist damit ein hermitescher Operator, der eine *Spektraldarstellung* hat.

Erwartungswert: Der Erwartungswert einer Observablen M im Zustand $|\psi\rangle$ hat die symmetrische Form

$$\langle M\rangle = \sum_n p_n m_n + \int \rho(\alpha) m(\alpha)\, d^d\alpha = \langle\psi|M|\psi\rangle\,. \tag{3.62}$$

Man zeigt dies, indem man für M auf der rechten Seite die Spektraldarstellung einführt.

Beispiele

Ortsoperator: Der Ortsoperator $\boldsymbol{r}$ auf $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$ ist eine Observable. Wir haben schon gezeigt, dass er hermitesch ist. Er hat die uneigentliche Basis $|\boldsymbol{r}\rangle$. Die Vollständigkeit folgt aus der Ortsdarstellung mit

$$\int d^3r\, |\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}| = 1\,. \tag{3.63}$$

Impulsoperator: Analog ist der Impulsoperator $\boldsymbol{p}$ auf $L^2(\mathbb{R}^3)$ eine Observable (siehe Impulsdarstellung). Dasselbe gilt für den Impulsoperator $p = -i\hbar\partial/\partial x$ auf $\mathcal{H}_{\text{per}}$. Man beachte allerdings, dass der Impulsoperator auf dem Hilbertraum $\mathcal{H}_{\text{off}}$ keine Observable ist. In der Tat gilt für einen Eigenzustand $\psi(x)$ zum Eigenwert λ, dass

$$p\psi(x) = -i\hbar\psi'(x) = \lambda\psi(x) \tag{3.64}$$

mit der allgemeinen Lösung

$$\psi(x) = Ae^{i\lambda x/\hbar}\,. \tag{3.65}$$

Die Randbedingungen $\psi(0) = \psi(L) = 0$ können jedoch für keine Wahl der Integrationskonstanten $A \in \mathbb{C}$ erfüllt werden. Der Operator p hat damit keine Eigenzustände und p ist keine Observable auf $\mathcal{H}_{\text{off}}$.

Projektor: Als instruktives Beispiel betrachten wir ein Teilchen in einer Dimension mit $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$. Wir betrachten die Messung P, das Teilchen im Gebiet $\Omega \subset \mathbb{R}$ zu finden beschrieben durch den Projektor

$$P_\Omega = \int_\Omega |x\rangle\langle x|\, dx \tag{3.66}$$

beziehungsweise

$$(P_\Omega\psi)(x) = \begin{cases} \psi(x), & x \in \Omega, \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \tag{3.67}$$

in der Ortsdarstellung. Man kann einfach zeigen, dass $P_\Omega = P_\Omega^2 = P_\Omega^\dagger$ gilt.

Ein Projektor hat nur zwei mögliche Eigenwerte $0, 1$. Die Messung von P_Ω liefert damit nur die Resultate $p = 1$ (das Teilchen ist im Gebiet) und $p = 0$ (das Teilchen ist nicht im Gebiet). Die Wahrscheinlichkeit, dass $p = 1$ ist gegeben durch [vgl. (1.72)]

$$p_\Omega = \langle\psi|P_\Omega|\psi\rangle = \int_\Omega |\psi(x)|^2\, dx\,. \tag{3.68}$$

Falls die Messung anzeigt, dass sich das Teilchen im Gebiet Ω befindet, ist der Zustand nach der Messung durch

$$|\psi_\Omega\rangle = |\psi; \text{Teilchen im Gebiet } \Omega\rangle = \frac{1}{\sqrt{p_\Omega}}\, P_\Omega\psi \tag{3.69}$$

gegeben.

Funktion einer Observablen: Mit M ist auch eine beliebige Funktion $f(M)$ eine Observable. Wir definieren $f(M)$ über die Spektraldarstellung (3.61) als

$$f(M) = \sum_n f(m_n)|n\rangle\langle n| + \int d^d\alpha\, f[m(\alpha)]\,|\alpha\rangle\langle\alpha|\,. \tag{3.70}$$

Impulsoperator auf Halbraum: Als weiteres Beispiel betrachten wir den Hilbertraum

$$\mathcal{H}_{\text{HR}} = \{\psi(x) \in L^2([0,\infty[) : \psi(0) = 0\} \tag{3.71}$$

eines Teilchens auf dem Halbraum. Dieser Hilbertraum ist zum Beispiel relevant für den Fall, dass wir eine Potentialwand bei $x = 0$ haben mit $V(x < 0) = \infty$. Der Impulsoperator $p = -i\hbar\partial/\partial x$ ist hermitesch. Er ist aber keine Observable, da es keine Eigenfunktionen gibt: man beachte, dass die ebene Welle $\exp(ipx/\hbar)$ die Randbedingung nicht erfüllt. Das bedeutet aber natürlich nicht, dass man den Impuls eines Teilchens auf dem Halbraum nicht messen kann. Es ist nur einfach so, dass es keine Messapparatur gibt, welche „genau“ den Operator p misst. Eine solche Messung ist nämlich unphysikalisch, da eine Projektion auf den Zustand $\exp(ipx/\hbar)$ „unendlich“ viel Energie erfordert, da das Teilchen damit eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit im verbotenen Bereich mit $V = \infty$ bekommt.

Insgesamt ist die Messtheorie ein noch immer aktives Forschungsfeld. Im konkreten Fall könnte man einen bestimmten Messaufbau genauer studieren, um einen realistischeren Impulsoperator zu bestimmen. Hier wollen wir es bei einer idealisierten Beschreibung belassen. Wir betrachten einen Detektor welcher sich im Gebiet $\Omega = [x_0, x_0 + \xi]$ befindet (das heißt, der Detektor hat nur Zugriff auf die Wellenfunktion $|\psi_\Omega\rangle$). Man kann zeigen, dass die Wellenpakete

$$\psi_n(x) = \langle x|n\rangle = \begin{cases} e^{ip_n x/\hbar}, & x \in \Omega, \\ 0, & \text{sonst}, \end{cases} \qquad p_n = \frac{2\pi\hbar n}{\xi}, \tag{3.72}$$

eine vollständige und orthonormierte Basis auf $L^2(\Omega)$ bilden. Es ist dabei natürlich, dem Zustand $|n\rangle$ den Impuls p_n zuzuordnen. Deshalb definieren wir den Impulsoperator bei Ω als

$$p_{\mathrm{HR}} = \sum_n p_n |n\rangle\langle n| + 0 \int_{x\notin\Omega} dx\, |x\rangle\langle x| = \sum_n p_n |n\rangle\langle n|\,. \tag{3.73}$$

Der Operator ist eine Observable, da wir ihn schon in der Spektraldarstellung aufgeschrieben haben. Falls sich das Teilchen außerhalb des Gebietes Ω des Detekors befindet, liefert die Messung von p_{HR} null. Falls sich das Teilchen bei Ω befindet, sind die Messergebnisse p_n möglich. Die Messgenauigkeit ist gegeben durch $p_{n+1} - p_n = 2\pi\hbar/\xi$. Für eine genaue Impulsmessung braucht man daher einen langen Detektor (ξ groß). Zudem ist die Messung von p_{HR} natürlich nur unter der Bedingung eine Impulsmessung, dass sich das Teilchen in Ω befindet. Die dabei relevante bedingte Wellenfunktion ist gegeben durch (3.69).

Heisenbergsche Unschärferelation: Wir definieren das *Schwankungsquadrat* (Varianz) einer Observablen M im Zustand $|\psi\rangle$ als

$$(\Delta M)^2 = \|(M - \langle M\rangle)\psi\|^2 = \langle (M - \langle M\rangle)^2\rangle = \langle M^2\rangle - \langle M\rangle^2\,. \tag{3.74}$$

Für einen Eigenzustand $|n\rangle$ zum Eigenwert m_n von M haben wir $M|n\rangle = m_n|n\rangle$ mit $m_n = \langle M\rangle$ und damit $\Delta M = 0$. Ein Eigenzustand ist damit genau der Zustand in dem die Observable M den Wert m_n mit Sicherheit annimmt. Man sagt, dass M im Zustand $|n\rangle$ scharf messbar ist.

Zwei Observablen M und N besitzen im Allgemeinen keinen gemeinsamen Eigenzustand. Daher ist es nicht möglich, dass M und N gleichzeitig (scharf) festgelegt werden können. Dabei bezieht sich der (historische) Begriff „gleichzeitig“ nicht auf eine Messung zur gleichen Zeit, sondern auf eine Messung im gleichen Zustand.

In der Tat gilt für zwei Observablen M, N im Zustand $|\psi\rangle$ die *heisenbergsche Unschärferelation*

$$\Delta M\, \Delta N \geq \frac{1}{2}\big|\langle [M,N]\rangle\big|\,. \tag{3.75}$$

Die Ungleichung folgt aus der Beziehung

$$\langle AB\rangle^* = \langle AB\psi|\psi\rangle = \langle \psi|(AB)^\dagger\psi\rangle = \langle\psi|BA\psi\rangle = \langle BA\rangle \tag{3.76}$$

für zwei beliebige hermitesche Operatoren A, B. Damit gilt

$$\mathrm{Im}\langle AB\rangle = \frac{1}{2i}\big(\langle AB\rangle - \langle AB\rangle^*\big) = \frac{1}{2i}\langle [A,B]\rangle \tag{3.77}$$

und wir erhalten

$$\frac{1}{4}\big|\langle [A,B]\rangle\big|^2 = \big|\mathrm{Im}\langle AB\rangle\big|^2 \leq \big|\langle AB\rangle\big|^2 = \big|\langle A\psi|B\psi\rangle\big|^2 \leq \|A\psi\|^2\|B\psi\|^2, \tag{3.78}$$

wobei wir im letzten Schritt die Cauchy-Schwarz Ungleichung verwendet haben. Mit $A = M - \langle M\rangle$, $B = N - \langle N\rangle$ und $[A, B] = [M, N]$ folgt daraus die heisenbergsche Unschärferelation.

Der Name „Unschärferelation“ ist insofern unpassend, als das sie nicht eine Ungenauigkeit der Messapparatur beschreibt. Es es vielmehr so, dass es keinen Zustand des Systems gibt, so dass das Produkt der Standardabweichungen $\Delta M\,\Delta N$ der Messungen von M und N unter die Schranke von (3.75) fällt.

Auf $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$ gilt

$$[r_j, p_k] = i\hbar\delta_{jk} \tag{3.79}$$

für den Kommutator vom Orts- und Impulsoperator, siehe (3.19). Damit folgt die Unschärferelation [vgl. (2.75)]

$$\Delta r_j\,\Delta p_k \geq \frac{\hbar}{2}\delta_{jk}\,. \tag{3.80}$$

Der Ort und der Impuls kann damit (in dieselbe Richtung) nicht gleichzeitig scharf festgelegt werden.

Kompatible Observablen: Zwei Observablen M und N heißen *kompatibel*, wenn sie gleichzeitig scharf festgelegt werden können (mit $\Delta M = \Delta N = 0$). Es gilt

$$M \text{ und } N \text{ sind kompatibel} \quad \Longleftrightarrow \quad [M, N] = 0\,. \tag{3.81}$$

Observablen M und N können genau dann *gleichzeitig diagonalisiert* werden, wenn $[M, N] = 0$ gilt. Damit sind zwei Observablen kompatibel, wenn sie gleichzeitig diagonalisiert werden können.

Beweis: Falls die Observablen M und N gleichzeitig diagonalisiert werden können, folgt $[M, N] = 0$.

Für die Gegenrichtung betrachten wir zwei Observablen M und N mit $NM = MN$. Sei $|\psi\rangle$ ein beliebiger Eigenvektor von N zum Eigenwert n. Dieser Vektor kann in den Eigenräumen von M entwickelt werden,

$$|\psi\rangle = \sum_j |\psi_j\rangle \tag{3.82}$$

mit $M|\psi_j\rangle = m_j|\psi_j\rangle$ und m_j verschieden.[3] Da M und N kommutieren gilt

$$M(N-n)|\psi_j\rangle = (N-n)M|\psi_j\rangle = m_j(N-n)|\psi_j\rangle\,. \tag{3.83}$$

Somit ist $(N-n)|\psi_j\rangle$ ein Eigenvektor von M zum Eigenwert m_j. Damit sind die einzelnen Summanden

$$0 = (N-n)|\psi\rangle = \sum_j (N-n)|\psi_j\rangle \tag{3.84}$$

[3] Der Vektor $|\psi_j\rangle$ ist dabei einfach die orthogonale Projektion von $|\psi\rangle$ auf den jeweiligen Eigenraum von M.

linear unabhängig (in der Tat sogar orthogonal). Daraus folgt, dass die Vektoren $|\psi_j\rangle$ auch Eigenvektoren von N zum Eigenwert n ist.

Zustandspräparation: Ein Zustand kann durch die gleichzeitige Messung eines vollständigen Satzes kommutierender Observablen (v.S.k.O.) präpariert werden. Das sind Observablen $M_1, \ldots, M_n$, die paarweises vertauschen ($[M_j, M_k] = 0$) und deren gemeinsames System von Eigenfunktionen nicht mehr entartet ist. Die gleichzeitige Messungen von $M_1, \cdots, M_n$ bestimmt daher den Zustand $|m_1, \ldots, m_n\rangle$ durch die Angabe der Messwerte $m_1, \cdots, m_n$ eindeutig.

3.5 Hamiltonoperator

Die Schrödingergleichung hat im Allgemeinen die Form

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\Psi_t\rangle = H|\Psi_t\rangle\,. \tag{3.85}$$

Sie ist eine gewöhnliche Differentialgleichung für die Funktion $t \mapsto |\Psi_t\rangle \in \mathcal{H}$. Der Operator H heißt *Hamiltonoperator*. Für ein *autonomes* System hängt der Hamiltonoperator nicht von der Zeit ab. Die Eigenwertgleichung des Hamiltonoperators entspricht dann der zeitunabhängigen Schrödingergleichung $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$. Wir verlangen dann, dass H eine Observable ist mit reellen Eigenwerten, welche der Energie des stationären Zustandes entsprechen. Die Vollständigkeit der Eigenbasis erlaubt die Entwicklung jedes Anfangszustandes, siehe (2.21).

Beispiele

Teilchen im Potential: Ein Teilchen im Potential $V(\boldsymbol{r})$ ist beschrieben durch die Hamiltonfunktion

$$H = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}) = \sum_{j=1}^{3} \frac{p_j^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}) \tag{3.86}$$

auf $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$. Die resultierende Schrödingergleichung entspricht der Gleichung (2.1), welche wir im Kapitel 2 untersucht haben.

N-Teilchen: Die Wellenfunktion von N-Teilchen wird beschrieben durch $\psi \in \mathcal{H}^{(N)} = L^2(\mathbb{R}^{3N})$. Dabei bestimmt $|\psi(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N)|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte die Teilchen an den Positionen $\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N$ zu finden. Der Hamiltonoperator ist in diesem Fall

$$H = \sum_{k=1}^{N} \frac{(\boldsymbol{p}_k)^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N) \tag{3.87}$$

mit $\boldsymbol{p}_k = -i\hbar\boldsymbol{\nabla}_k$.

Man kann das 2-Teilchen System als ein *Tensorprodukt* auffassen mit

$$(\psi_1 \otimes \psi_2)(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \psi_1(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2)\,. \tag{3.88}$$

Es gilt damit $L^2(\mathbb{R}^6) = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes L^2(\mathbb{R}^3)$. Im Allgemeinen wird das zusammengesetzte System von zwei Hilberträumen $\mathcal{H}_1$ und $\mathcal{H}_2$ durch den Tensorproduktraum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ beschrieben. Wir bezeichnen den Produktzustand (3.88) aus $\psi_1 \in \mathcal{H}_1$ und $\psi_2 \in \mathcal{H}_2$ mit $|\psi_1, \psi_2\rangle = |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle$. Das Tensorprodukt ist linear in beiden Argumenten mit $|a\psi_1 + b\phi_1, \psi_2\rangle = a|\psi_1, \psi_2\rangle + b|\phi_1, \psi_2\rangle$; und analog für das zweite Argument. Der Raum $\mathcal{H}$ ist ein Hilbertraum mit dem Skalarprodukt $\langle\phi_1, \phi_2|\psi_1, \psi_2\rangle = \langle\phi_1|\psi_1\rangle\,\langle\phi_2|\psi_2\rangle$. Auf dem Tensorprodukt wirkt ein Operator $O = A \otimes B$ mit $O(|\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle) = A|\psi_1\rangle \otimes B|\psi_2\rangle$. Wie in (3.87) für den Impuls und den Ort, führen wir im Allgemeinen Einteilchenoperatoren A_k ein, mit

$$A_1 = A \otimes 1, \qquad A_2 = 1 \otimes A, \tag{3.89}$$

so dass A nur auf das k-te System wirkt. Der Raum von N-Teilchen ist damit der Tensorraum $\mathcal{H}^{(N)} = \otimes^N L^2(\mathbb{R}^3)$ mit N Faktoren.

Teilchen im elektromagnetischen Feld: Ein Teilchen mit der Ladung q hat den Hamiltonoperator

$$H = \frac{1}{2m}\Big[\boldsymbol{p} - \frac{q}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)\Big]^2 + q\varphi(\boldsymbol{r}, t) \tag{3.90}$$

auf $L^2(\mathbb{R}^3)$. Eine *Eichtransformation*

$$\varphi \mapsto \varphi' = \varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial\chi}{\partial t}, \qquad \boldsymbol{A} \mapsto \boldsymbol{A}' = \boldsymbol{A} + \boldsymbol{\nabla}\chi, \tag{3.91}$$

mit $\chi(\boldsymbol{r}, t)$ einer beliebigen Funktion lässt die elektromagnetischen Felder unverändert.

Der Hamiltonoperator verändert sich mit $H' \neq H$. Allerdings erfüllt die transformierte Wellenfunktion

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) \mapsto \Psi'(\boldsymbol{r}, t) = \exp\Big(\frac{iq}{\hbar c}\chi\Big)\Psi(\boldsymbol{r}, t) \tag{3.92}$$

die neue Schrödingergleichung $(i\hbar\partial_t - H')|\Psi'_t\rangle = 0$. Dies folgt aus

$$\begin{aligned} e^{-iq\chi/\hbar c}\Big(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - q\varphi'\Big)e^{iq\chi/\hbar c} &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - q\varphi, \\ e^{-iq\chi/\hbar c}\Big(\boldsymbol{p} - \frac{q}{c}\boldsymbol{A}'\Big)e^{iq\chi/\hbar c} &= \boldsymbol{p} - \frac{q}{c}\boldsymbol{A}\,. \end{aligned} \tag{3.93}$$

Somit bleiben die relevanten Kombinationen $i\hbar\partial_t - q\varphi$ und $\boldsymbol{p} - (q/c)\boldsymbol{A}$ eichinvariant.

Propagator: Für ein autonomes System, bei dem der Hamiltonoperator H nicht von der Zeit abhängt, können wir (3.85) lösen mit

$$|\Psi_t\rangle = \exp\big[-iH(t-t_0)/\hbar\big]|\Psi_0\rangle = U(t-t_0)|\Psi_0\rangle \tag{3.94}$$

zu der Anfangsbedingung $|\Psi_{t_0}\rangle = |\Psi_0\rangle$. Der Propagator $U(t) = e^{-iHt/\hbar}$ bildet eine 1-parametrische Gruppe von unitären Operatoren. Die Unitarität folgt aus der Hermitizität $H = H^\dagger$ denn

$$\frac{d}{dt}\langle\Phi_t|\Psi_t\rangle = \frac{i}{\hbar}\big[\langle H\Phi_t|\Psi_t\rangle - \langle\Phi_t|H\Psi_t\rangle\big] = 0\,. \tag{3.95}$$

Damit bleibt das Skalarprodukt unter Zeitevolution erhalten,

$$\langle U(t)\Phi_0|U(t)\Psi_0\rangle = \langle\Phi_t|\Psi_t\rangle = \langle\Phi_0|\Psi_0\rangle\,. \tag{3.96}$$

Die Ortsdarstellung der Zeitevolution liefert

$$K(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';t) = \langle\boldsymbol{r}|U(t)|\boldsymbol{r}'\rangle \tag{3.97}$$

mit [vgl. (2.56)]

$$\begin{aligned}\Psi(\boldsymbol{r},t) = \langle\boldsymbol{r}|\Psi_t\rangle &= \langle\boldsymbol{r}|U(t-t_0)\left(\int d^3r'|\boldsymbol{r}'\rangle\langle\boldsymbol{r}'|\right)|\Psi_0\rangle \\ &= \int d^3r' K(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';t-t_0)\Psi_0(\boldsymbol{r}')\,.\end{aligned} \tag{3.98}$$

3.6 Bilder

Die Aufgabe der Quantenmechanik ist es den Erwartungswert (Messgröße)

$$\langle M\rangle_t = \langle\Psi_t|M|\Psi_t\rangle = \langle V_t\Psi_t|V_tMV_t^\dagger|V_t\Psi_t\rangle \tag{3.99}$$

einer beliebigen Observablen M zur Zeit t vorherzusagen. Die Observable und Zustände sind dabei nur bis auf eine *unitäre Äquivalenz* festgelegt. Das heißt, man kann eine beliebige unitären Abbildung $V_t\colon \mathcal{H}\to\mathcal{H}$ zur Zeit t wählen und die Zustände und Observablen mit $|\Psi_t\rangle \mapsto |\tilde\Psi_t\rangle = V_t|\Psi_t\rangle$, $M \mapsto \tilde M_t = V_tMV_t^\dagger$ transformieren, ohne Messgrößen zu ändern. Der Hamiltonoperator im neuen Bild hat dabei die Form

$$\tilde H = V_tHV_t^\dagger + i\hbar\dot V_tV_t^\dagger, \tag{3.100}$$

da

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\tilde\Psi_t\rangle = V_t\underbrace{i\hbar\frac{d}{dt}|\Psi_t\rangle}_{=H|\Psi_t\rangle} + i\hbar\dot V_t|\Psi_t\rangle = (V_tHV_t^\dagger + i\hbar\dot V_tV_t^\dagger)|\tilde\Psi_t\rangle\,. \tag{3.101}$$

Im Speziellen ist neben dem Schrödingerbild, mit

$$\langle M\rangle_t = \langle \Psi_t|M|\Psi_t\rangle = \langle e^{-iH(t-t_0)/\hbar}\Psi_0|M|e^{-iH(t-t_0)/\hbar}\Psi_0\rangle, \tag{3.102}$$

auch noch das *Heisenberg-Bild*

$$\langle M\rangle_t = \langle \Psi_0|M_H(t)|\Psi_0\rangle \tag{3.103}$$

zu erwähnen, bei dem sich die Observablen

$$M_H(t) = V_t M V_t^\dagger, \qquad V_t = e^{iH(t-t_0)/\hbar}, \tag{3.104}$$

in der Zeit entwickeln und die Zustände statisch sind. Die Observablen verändern sich dabei nach der *Heisenberg-Gleichung*[4]

$$\frac{d}{dt}M_H(t) = \frac{i}{\hbar}[H, M_H(t)] = \frac{i}{\hbar}[H, M]_H(t)\,. \tag{3.105}$$

Insbesondere gilt $\dot{H}_H = (i/\hbar)[H,H]_H = 0$ und die Energie ändert sich in einem autonomen System unter Zeitevolution nicht. Die Heisenberg-Gleichung entspricht über die kanonische Quantisierung (3.22) der Hamilton-Gleichung $\dot{M} = \{M, H\}$ in der klassischen Mechanik.

3.7 Gemischte Zustände

Nach der bornschen Regel beschreibt ein Zustand $|\psi\rangle$ die Wahrscheinlichkeiten, dass gewisse Messresultate auftreten. Die „Wellenfunktion“ $|\psi\rangle$ ist damit ein Ausdruck unseres Wissens um das System. Falls ein Ereignis mit Wahrscheinlichkeit 1 auftritt, sind wir uns dessen sicher. Falls wir uns sicher sind, dass ein Ereignis unmöglich ist, ordnen wir ihm auf der anderen Seite die Wahrscheinlichkeit 0 zu. Wahrscheinlichkeiten p mit $0 < p < 1$ entsprechen damit verschiedenen Abstufungen von „Sicherheit“.

Es stellt sich heraus, dass die Zustände $|\psi\rangle$ (auch genannt *reine Zustände*) nicht alle möglichen Einschätzungen über das Systems beschreiben können. Betrachten wir zum Beispiel den Fall, dass eine Kollegin in ihrem Quantenlabor zwei orthogonale Zustände $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$ präparieren kann. Sie teilt uns mit, dass sie mit Wahrscheinlichkeit p_1 den Zustand $|\psi_1\rangle$ präparieren wird und mit Wahrscheinlichkeit $p_2 = 1 - p_1$ den Zustand $|\psi_2\rangle$. In diesem Fall kann die Beschreibung des Systems nicht durch einen reinen Zustand geleistet werden. Ein ähnlicher Fall tritt bei der Messung auf, wenn unsere Kollegin uns zwar sagt, dass sie eine Observable gemessen hat, aber uns das Messresultat (leider) nicht mitteilt. In beiden Fällen haben wir nur eine unvollständige Information über den Zustand des Systems.

Der Erwartungswert einer Observablen ist dann gegeben durch

$$\langle M\rangle = p_1\langle\psi_1|M|\psi_1\rangle + p_2\langle\psi_2|M|\psi_2\rangle = \mathrm{Sp}(\rho M), \tag{3.106}$$

[4]Wir verwenden, dass $[H, V_t] = 0$ und $\dot{V}_t = iHV_t/\hbar$.

wobei

$$\rho = p_1 P_{\psi_1} + p_2 P_{\psi_2} = p_1 |\psi_1\rangle\langle\psi_1| + p_2 |\psi_2\rangle\langle\psi_2| \tag{3.107}$$

die *Dichtematrix* des *gemischten* Zustandes ist. Im Allgemeinen ist eine Dichtematrix ρ eine lineare Abbildung $\rho\colon \mathcal{H} \to \mathcal{H}$ mit den Eigenschaften:

- $\rho = \rho^\dagger$ (hermitesch),
- $\rho \geq 0$, d.h. $\langle\psi|\rho|\psi\rangle \geq 0$ für alle $|\psi\rangle$ (semidefinit),
- $\operatorname{Sp}\rho = 1$ (Spur 1).

Wegen der Hermitizität kann die Dichtematrix mit einer orthonormalen Basis $|\psi_j\rangle$ mit den Eigenwerten $p_j \in \mathbb{R}$ diagonalisiert werden. Es gilt zudem $p_j \geq 0$ (wegen Punkt 2) und $\sum_j p_j = 1$ (wegen Punkt 3). Somit haben wir für eine beliebige Dichtematrix die Darstellung

$$\rho = \sum_j p_j P_{\psi_j} = \sum_j p_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j| \,, \tag{3.108}$$

wobei p_j die Wahrscheinlichkeit ist, dass der Zustand durch $|\psi_j\rangle$ gegeben ist. Reine Zustände sind genau die Fälle, in denen ρ ein Projektor ist mit $\rho^2 = \rho$ (damit gibt es ein j mit $p_j = 1$ und $p_{k\neq j} = 0$).

Der Erwartungswert der Observablen M im Zustand ρ ist dann gegeben durch

$$\langle M\rangle = \operatorname{Sp}(\rho M) \,. \tag{3.109}$$

Startend vom Zustand ρ_0 zum Zeitpunkt $t = 0$ ist die Zeitevolution der einzelnen Wellenfunktionen in (3.108) unter dem Hamiltonoperator H nach der Schrödingergleichung gegeben durch $e^{-iHt/\hbar}|\psi_j\rangle$. Damit ergibt sich am Zeitpunkt t der Zustand

$$\rho_t = \sum_j p_j e^{-iHt/\hbar} P_{\psi_j} e^{iHt/\hbar} = e^{-iHt/\hbar} \rho_0 e^{iHt/\hbar} \,. \tag{3.110}$$

Die Dichtematrix folgt damit der *Von-Neumann-Gleichung*

$$\frac{d\rho_t}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho_t] \,. \tag{3.111}$$

Man beachte das unterschiedliche Vorzeichen im Vergleich zu (3.105).

3.8 Harmonischer Oszillator

Der harmonische Oszillator ist eine „Drosophila“ der Quantenmechanik. Viele Probleme lassen sich durch eine Abbildung auf den (verschobenen) harmonischen Oszillator zurückführen und werden damit exakt lösbar (Phononen im Kristallgitter, e^- im

Magnetfeld, elektromagnetisches-Strahlungsfeld, ...). Der 1-dimensionale Hamiltonoperator auf dem Hilbertraum $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$ ist gegeben durch

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{f}{2}x^2 \tag{3.112}$$

mit der kanonischen Kommutationsrelation $[x, p] = i\hbar$ und der Federkonstanten f. Klassisch sind die Lösungen periodisch mit der Oszillatorfrequenz $\omega = \sqrt{f/m}$.

Wir suchen stationäre Zustände $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ mit $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$. Wir gehen über auf die dimensionslose Position

$$q = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\, x\,. \tag{3.113}$$

Mit der Substitution

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\, q, \qquad\qquad p = -i\hbar\frac{d}{dx} = -i\,\sqrt{\hbar m\omega}\,\frac{d}{dq} \tag{3.114}$$

erhalten wir den Hamiltonoperator

$$H = \frac{\hbar\omega}{2}\left(-\frac{d^2}{dq^2} + q^2\right). \tag{3.115}$$

Wir führen das adjungierte Paar von Operatoren a (*Vernichtungsoperator*) und $a^\dagger$ (*Erzeugungsoperator*) ein mit

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(q + \frac{d}{dq}\right), \qquad\qquad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(q - \frac{d}{dq}\right). \tag{3.116}$$

Umgekehrt ist der Orts- und Impulsoperator gegeben durch

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^\dagger), \qquad\qquad p = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(a^\dagger - a)\,. \tag{3.117}$$

Der Kommutator berechnet sich zu

$$[a, a^\dagger] = \frac{1}{2}[q + \partial_q, q - \partial_q] = \frac{1}{2}\big([\partial_q, q] - [q, \partial_q]\big) = [\partial_q, q] = 1\,. \tag{3.118}$$

Mit dem *Besetzungszahloperator*

$$N = a^\dagger a = \frac{1}{2}\left(q^2 - \frac{d^2}{dq^2} - \Big[\frac{d}{dq}, q\Big]\right) = \frac{1}{2}\left(q^2 - \frac{d^2}{dq^2} - 1\right) \tag{3.119}$$

können wir den Hamiltonoperator umschreiben als

$$H = \hbar\omega\Big(N + \frac{1}{2}\Big). \tag{3.120}$$

Das Eigenwertproblem $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ reduziert sich auf

$$N|n\rangle = n|n\rangle \tag{3.121}$$

mit $E = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$, wobei wir die erlauben Eigenwerte n noch bestimmen müssen.

Dazu untersuchen wir die Wirkung der Operatoren $a^\dagger$ und a auf einen normieren Eigenzustand $|n\rangle$ von N. Wir bestimmen die Kommutatoren von N mit $a^\dagger$ und mit a,

$$[N, a^\dagger] = [a^\dagger a, a^\dagger] = a^\dagger[a, a^\dagger] + [a^\dagger, a^\dagger]a = a^\dagger, \tag{3.122}$$

$$[N, a] = [a^\dagger a, a] = a^\dagger[a, a] + [a^\dagger, a]a = -a. \tag{3.123}$$

Die Zustände $a^\dagger|n\rangle, a|n\rangle$ definieren damit neue Eigenvektoren zu N zu den Eigenwerten $n + 1$ und $n - 1$, d.h.

$$\begin{aligned} Na^\dagger|n\rangle &= (a^\dagger N + [N, a^\dagger])|n\rangle \; = a^\dagger n|n\rangle + a^\dagger|n\rangle = (n + 1)a^\dagger|n\rangle, \\ Na|n\rangle &= (aN + [N, a])|n\rangle = an|n\rangle - a|n\rangle = (n - 1)a|n\rangle. \end{aligned} \tag{3.124}$$

Die Zustände $a^\dagger|n\rangle$ und $a|n\rangle$ sind allerdings noch nicht normiert. Wir finden

$$\langle n|a^\dagger a|n\rangle = \langle n|N|n\rangle = n \qquad \text{und} \qquad \langle n|aa^\dagger|n\rangle = \langle n|N + [a, a^\dagger]|n\rangle = n + 1\,.$$

Damit sind die normierten Eigenvektoren gegeben durch

$$|n - 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}\, a|n\rangle, \qquad\qquad |n + 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n + 1}}\, a^\dagger|n\rangle. \tag{3.125}$$

Das Spektrum ergibt sich aus der Abbruchbedingung. Wir haben

$$n = \langle n|N|n\rangle = \langle an|an\rangle = \|an\|^2 \geq 0\,. \tag{3.126}$$

Damit kann der Eigenwert n durch Anwenden von a nicht beliebig erniedrigt werden und die Leiter $|n\rangle \overset{a}{\mapsto} |n - 1\rangle \overset{a}{\mapsto} \cdots$ muss abbrechen. Dies ist nur dann möglich, falls ein Zustand durch a auf den 0-Vektor abgebildet wird. Wir definieren diesen Zustand $|0\rangle$ als das *Vakuum* mit

$$a|0\rangle = 0, \qquad \langle 0|0\rangle = 1\,. \tag{3.127}$$

Das Vakuum ist ein Eigenzustand des Besetzungszahloperators zum Eigenwert $n = 0$ und entspricht dem Grundzustand des harmonischen Oszillator. Er hat die Energie $E_{n=0} = \frac{1}{2}\hbar\omega > 0$, welche der Nullpunktsfluktuation entspricht.

Die weiteren Eigenzustände $|n\rangle$ folgen durch Anwendung von $a^\dagger$,

$$|n\rangle = \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots\,. \tag{3.128}$$

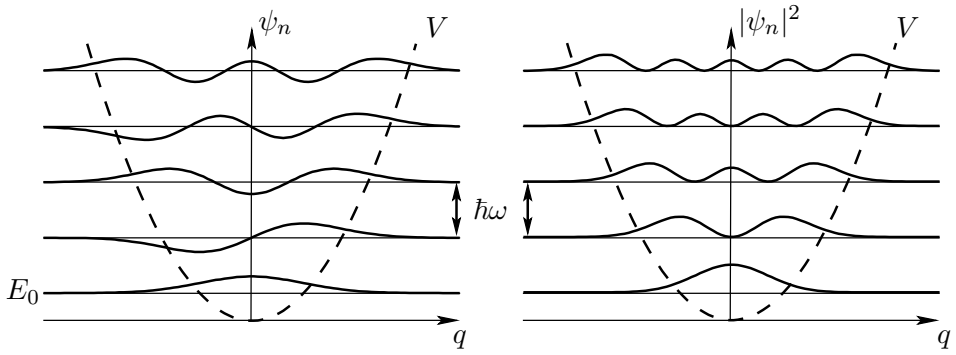


Abbildung 3.1: Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators, links die Amplituden ψ_n, rechts die Wahrscheinlichkeiten $|\psi_n|^2$ für $n = 0, \ldots, 4$.

Der Eigenwert n bestimmt die Energie E_n des stationären Zustandes mit

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle, \qquad E_n = \hbar\omega\Big(n + \frac{1}{2}\Big). \tag{3.129}$$

Somit zählt n die vorhandenen Energiequanten mit Energie $\hbar\omega$. Die Anwendung von $a^\dagger$ erzeugt ein zusätzliches Energiequant, welches die Schwingungsamplitude des Oszillators erhöht.

In der Ortsdarstellung werden die Zustände durch Wellenfunktionen dargestellt. Die Bestimmungsgleichung (3.127) für den Vakuumzustand hat dann die Form

$$a\,\psi_0(q) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(q + \frac{d}{dq}\right)\psi_0(q) = 0 \tag{3.130}$$

mit der normierten und eindeutigen Lösung

$$\psi_0(q) = \pi^{-1/4}\exp\left(-\frac{q^2}{2}\right). \tag{3.131}$$

Die Gleichung (3.128) liefert die angeregten Zustände (Hermite-Funktionen)

$$\psi_n(q) = \frac{\pi^{-1/4}}{\sqrt{2^n n!}}\left(q - \frac{d}{dq}\right)^n e^{-q^2/2} = \frac{\pi^{-1/4}}{\sqrt{2^n n!}} H_n(q) e^{-q^2/2}, \tag{3.132}$$

siehe Abbildung 3.1. Die Zustände $\psi_n(q)$ sind orthogonal, da sie Eigenfunktionen zum hermiteschen Operator N sind. Sie sind zudem vollständig mit

$$\delta(q - q') = \langle q|q'\rangle = \sum_n \langle q|n\rangle\langle n|q'\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(q)\psi_n^*(q')\,. \tag{3.133}$$

Die $H_n(q)$ sind Polynome (*Hermite-Polynome*) mit führendem Term $(2q)^n$ definiert durch

$$H_n(q) = e^{q^2/2}\underbrace{\left(q - \frac{d}{dq}\right)^n e^{-q^2/2}}_{=-e^{q^2/2}\frac{d}{dq}e^{-q^2/2}} = e^{q^2}\left(-\frac{d}{dq}\right)^n e^{-q^2}\,. \tag{3.134}$$

Kohärente Zustände: Wir wissen durch das ehrenfestsche Theorem, dass sich die Erwartungswerte $\langle x\rangle_t$ und $\langle p\rangle_t$ für den harmonischen Oszillator entlang klassischer Bahnen bewegen. Die Frage ist daher nach Wellenpaketen, welche die Standardabweichungen Δx und Δp minimiert, so dass die Zustände möglichst genau durch die Erwartungswerte beschrieben werden. Dabei stellt die heisenbergsche Unschärferelation $\Delta x\,\Delta p \geq \frac{1}{2}\hbar$ eine untere Schranke dar. In der Tat schöpft der Vakuumszustand $|0\rangle$ die untere Schranke aus, da

$$\begin{aligned}\langle 0|x^2|0\rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega}\langle 0|\overbrace{(a+a^\dagger)^2}^{=a^2+a^{\dagger 2}+aa^\dagger+a^\dagger a}|0\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\langle 0|\Big(\sqrt{2}|2\rangle+|0\rangle\Big) = \frac{\hbar}{2m\omega},\\ \langle 0|p^2|0\rangle &= -\frac{\hbar m\omega}{2}\langle 0|(a^\dagger-a)^2|0\rangle = \frac{\hbar m\omega}{2}\,.\end{aligned} \tag{3.135}$$

Die anderen Zustände mit minimaler Standardabweichung erhält man durch Verschiebung $a \mapsto a-\alpha$. Die definierende Gleichung des Vakuums (3.130) erhält damit die Form

$$(a-\alpha)|\alpha\rangle = 0 \qquad \Leftrightarrow \qquad a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle; \tag{3.136}$$

das heißt der verschobene Zustand $|\alpha\rangle$ ist ein Eigenzustand des Vernichtungsoperators zum Eigenwert $\alpha \in \mathbb{C}$. Der Parameter α parametrisiert dabei den Erwartungswert von Ort x und Impuls p im Zustand $|\alpha\rangle$,

$$\alpha = \langle\alpha|\overbrace{a}^{=\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x+i\sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}}p}|\alpha\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\langle\alpha|x|\alpha\rangle + i\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}\langle\alpha|p|\alpha\rangle; \tag{3.137}$$

$$\langle\alpha|x|\alpha\rangle = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}\,\mathrm{Re}\,\alpha, \qquad \langle\alpha|p|\alpha\rangle = \sqrt{2\hbar m\omega}\,\mathrm{Im}\,\alpha. \tag{3.138}$$

Die Eigenzustände sind in der Besetzungszahlbasis gegeben durch

$$|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle\,. \tag{3.139}$$

Durch direktes Nachrechnen kann man zeigen dass $a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$ gilt. Die Zeitentwicklung der kohärenten Zustände hat die Form ($e^{-iHt/\hbar}|n\rangle = e^{-i\omega(n+\frac{1}{2})t}|n\rangle$)

$$|\alpha_t\rangle = e^{-iHt/\hbar}|\alpha\rangle = e^{-i\omega t/2}|\alpha(t)\rangle \qquad \text{mit} \qquad \alpha(t) = \alpha e^{-i\omega t}. \tag{3.140}$$

Die Erwartungswerte folgen der klassischen Bewegung mit

$$\langle x\rangle_t = \langle\alpha_t|x|\alpha_t\rangle = \langle\alpha(t)|x|\alpha(t)\rangle = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}\,\mathrm{Re}(\alpha e^{-i\omega t})\,, \tag{3.141}$$

siehe (2.16).

Kapitel 4

Symmetrien

Analog zur klassischen Mechanik ist in der Quantenmechanik eine Symmetrie S eine invertierbare Abbildung von Zuständen im Hilbertraum auf sich selbst. Man kann sich die Transformation dabei passiv (das Bezugssystem wird geändert) oder aktiv (das Teilchen wird transformiert) vorstellen. Ein wichtiges Beispiel ist die *Raumspiegelung* (Parität) P mit $(P\psi)(\boldsymbol{r}) = \psi(-\boldsymbol{r})$. Für eine Symmetrie ist es wesentlich, dass sich die Wahrscheinlichkeiten nicht ändern. Im Speziellen verlangen wir, dass

$$|\langle S\phi|S\psi\rangle|^2 = |\langle\phi|\psi\rangle|^2, \qquad \text{für alle } \phi, \psi \in \mathcal{H}. \tag{4.1}$$

Man beachte, dass die Observablen unter der Symmetrie sich nicht transformieren (sonst haben wir eine triviale unitäre Äquivalenz).

Man kann zeigen (*Wigner-Theorem*), dass S entweder ein unitärer oder ein antiunitärer Operator ist. Ein *antiunitärer* Operator A ist eine Abbildung, welche

$$\langle A\phi|A\psi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle^* \tag{4.2}$$

erfüllt. Wegen der komplexen Konjugation kann A dabei kein linearer Operator sein. In der Tat ist A ein *antilinearer* Operator mit

$$A\big(\alpha|\psi_1\rangle + \beta|\psi_2\rangle\big) = \alpha^* A|\psi_1\rangle + \beta^* A|\psi_2\rangle\,. \tag{4.3}$$

Man definiert den adjungierten Operator durch [vgl. mit (3.26) für einen linearen Operator]

$$\langle\phi|A\psi\rangle = \langle\psi|A^\dagger\phi\rangle = \langle A^\dagger\phi|\psi\rangle^*\,. \tag{4.4}$$

Damit gilt für einen antiunitären Operator $A^{-1} = A^\dagger$. Man beachte, dass das Quadrat eines antiunitären Operators wieder ein unitärer Operator ist.

4.1 Diskrete Symmetrien

Wir betrachten zuerst eine einzelne (diskrete) Symmetrie S. Man bezeichnet S eine *Symmetrie des Systems* beschrieben durch den Hamiltonoperator H, falls S mit H

vertauscht,

$$[S, H] = 0, \qquad \Leftrightarrow \qquad S \text{ ist eine Symmetrie des Systems}. \tag{4.5}$$

Eine unitäre Symmetrie des Systems ist dann hilfreich, wenn man die Eigenräume von S kennt. Da S und H kommutieren sind sie gleichzeitig diagonalisierbar. Man kann daher H eingeschränkt auf die Eigenräume von S betrachten, um das Problem zu vereinfachen.

Für eine beliebige Observable M findet man die Symmetrietransformation eines beliebigen Erwartungswertes

$$\langle\psi|M|\psi\rangle \overset{S}{\mapsto} \langle S\psi|M|S\psi\rangle = \langle\psi|S^\dagger MS|\psi\rangle. \tag{4.6}$$

Es ist daher möglich statt auf die Zustände auf die Observablen zu wirken mit

$$M \overset{S}{\mapsto} S^\dagger MS \tag{4.7}$$

unter der Symmetrietransformation. Falls S eine Symmetrie des Systems ist, bleibt der Hamiltonoperator invariant unter S. Aus $HS = SH$ folgt nämlich

$$S^\dagger HS = H \tag{4.8}$$

durch anwenden von $S^\dagger = S^{-1}$ von links.

Raumspiegelung: Als einfaches Beispiel betrachten wir die Raumspiegelung (Parität) $(P\psi)(\boldsymbol{r}) = \psi(-\boldsymbol{r})$. Die Raumspiegelung ist ein hermitescher Operator $P = P^\dagger$, welcher $L^2(\mathbb{R}^3)$ auf sich selbst abbildet. Es gilt $P^2 = 1$. Damit ist P eine Involution mit Eigenwerten ± 1. Man kann die Wirkung auf den Ortsoperator untersuchen

$$P\boldsymbol{r}P\psi(\boldsymbol{r}) = P\big[\boldsymbol{r}\psi(-\boldsymbol{r})\big] = -\boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r})\,. \tag{4.9}$$

Damit erhalten wir die Beziehungen

$$P\boldsymbol{r}P = -\boldsymbol{r} \qquad \text{und} \qquad P\boldsymbol{p}P = -\boldsymbol{p}\,. \tag{4.10}$$

Der harmonische Oszillator ist paritätssymmetrisch. In der Tat sind die Hermite-Funktionen Eigenzustände bezüglich P. Es gilt dabei $P\psi_n(x) = \psi_n(-x) = (-1)^n\psi_n(x)$.

Auswahlregel: Für einen Eigenzustand $|\pm\rangle$ von P zur Parität ± 1 gilt die Auswahlregel

$$\langle\pm|\boldsymbol{r}|\pm\rangle = \langle P\pm|\boldsymbol{r}|P\pm\rangle = \langle\pm|P\boldsymbol{r}P|\pm\rangle = -\langle\pm|\boldsymbol{r}|\pm\rangle = 0\,. \tag{4.11}$$

Ein paritätsinvariantes System mit einem nichtentarteten Grundzustand $|g\rangle$ kann damit kein permanentes Dipolmoment aufweisen. Der Grund ist, dass $|g\rangle$ eine wohldefinierte Parität hat mit $\langle\boldsymbol{r}\rangle = \langle g|\boldsymbol{r}|g\rangle = 0$.

Im Allgemeinen nennt man eine Observable M mit

$$PMP = +M, \qquad \text{gerade unter Parität} \qquad (p_M = +1), \tag{4.12}$$
$$PMP = -M, \qquad \text{ungerade unter Parität} \qquad (p_M = -1). \tag{4.13}$$

Gerade unter Parität sind zum Beispiel $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$ und $\boldsymbol{p}^2$. Ungerade unter Parität sind auf der anderen Seite die Observablen $\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, \boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{r}$.

Wir betrachten nun zwei Eigenzustände $|\phi\rangle$ und $|\psi\rangle$ mit Parität p_ϕ und p_ψ und eine Observable mit Parität p_M. Eine einfache Rechnung liefert dann

$$\langle\phi|M|\psi\rangle = \langle P^2\phi|M|P^2\psi\rangle = \langle P\phi|PMP|P\psi\rangle = p_\phi p_M p_\psi \langle\phi|M|\psi\rangle\,. \tag{4.14}$$

Für solche Matrixelemente gilt damit die *Auswahlregel*

$$\langle\phi|M|\psi\rangle = 0, \qquad \text{falls} \quad p_\phi p_M p_\psi \neq 1. \tag{4.15}$$

Zeitumkehr: Für die Zeitumkehr T muss gelten

$$T^\dagger \boldsymbol{r} T = \boldsymbol{r} \qquad \text{und} \qquad T^\dagger \boldsymbol{p} T = -\boldsymbol{p}\,. \tag{4.16}$$

Für den Kommutator folgt

$$T^\dagger i\hbar T = T^\dagger [r_j, p_j] T = [T^\dagger r_j T, T^\dagger p_j T] = -[r_j, p_j] = -i\hbar\,. \tag{4.17}$$

Diese Beziehung kann nur erfüllt sein, wenn T ein antiunitärer Operator ist. Wendet man T zwei Mal an, sollten alle Observablen M invariant bleiben[1]

$$M = (T^\dagger)^2 M T^2 \qquad \Rightarrow \qquad T^2 = e^{i\varphi}\,. \tag{4.18}$$

Aus der Antilinearität erhalten wir

$$e^{i\varphi} T = T^3 = T T^2 = T e^{i\varphi} = e^{-i\varphi} T \tag{4.19}$$

und somit ist

$$T^2 = \pm 1 \qquad (\Leftrightarrow T^{-1} = T^\dagger = \pm T)\,. \tag{4.20}$$

Die Schrödingergleichung transformiert sich unter Zeitumkehr wie

$$\begin{aligned} 0 = \left(H - i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi(\boldsymbol{r},t) \quad \xrightarrow{T^\dagger\cdot} \quad 0 &= T^\dagger\left(H - i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)\overbrace{TT^\dagger}^{=1}\Psi(\boldsymbol{r},t) = \left(\tilde{H} + i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)T^\dagger\Psi(\boldsymbol{r},t) \\ &= \left(\tilde{H} - i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)\tilde{\Psi}(\boldsymbol{r},t) \end{aligned} \tag{4.21}$$

[1] Für den Zustand ist dies nicht notwendigerweise der Fall, da er nicht gemessen werden kann. Man nennt eine solche Darstellung *projektiv*.

mit dem zeitumgekehrten Zustand und Hamiltonoperator

$$\tilde{\Psi}(\boldsymbol{r},t) = T^\dagger \Psi(\boldsymbol{r},-t), \qquad \tilde{H} = T^\dagger H T\,. \tag{4.22}$$

Falls das System zeitumkehrinvariant ist ($\tilde{H} = H$) löst der zeitumgekehrte Zustand $\tilde{\Psi}(\boldsymbol{r},t) = T^\dagger\Psi(\boldsymbol{r},-t) = \pm T\Psi(\boldsymbol{r},-t)$ die Schrödingergleichung genau dann wenn $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ dies tut.

Für ein Teilchen mit Hilbertraum $L^2(\mathbb{R}^3)$ ist die Zeitumkehr gegeben durch die komplexe Konjugation (in der Ortsdarstellung)

$$(T\psi)(\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{r})^* \tag{4.23}$$

mit $T^2 = 1$. Der Hamiltonoperator

$$H = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\boldsymbol{r}) \tag{4.24}$$

ist zeitumkehrinvariant, da

$$T^\dagger V(\boldsymbol{r}) T = V(\boldsymbol{r}) \qquad \text{und} \qquad T^\dagger \boldsymbol{p}^2 T = \boldsymbol{p}^2\,, \tag{4.25}$$

wegen (4.16). Die stationären Zustände können daher reell gewählt werden mit $T\psi = \psi$.

Für ein Teilchen im statischen elektromagnetischen Feld gilt

$$T^\dagger \left\{ \frac{1}{2m}\left[\boldsymbol{p} - \frac{q}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\right]^2 + q\varphi(\boldsymbol{r}) \right\} T = \frac{1}{2m}\left[\boldsymbol{p} + \frac{q}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\right]^2 + q\varphi(\boldsymbol{r})\,. \tag{4.26}$$

Das System ist damit nur zeitumkehrinvariant, falls kein externes Magnetfeld angelegt ist, $\boldsymbol{A} = 0$. Da die Zeitumkehr ein antiunitärer Operator ist, liefert sie keine Auswahlregeln analog zu (4.15).

Kramersentartung: Eine antiunitäre Symmetrie T des Systems mit $T^2 = -1$ führt zu einer Entartung aller Eigenenergien. Sei ψ ein Eigenzustand zur Energie $E \in \mathbb{R}$. Der Zustand $\phi = T\psi$ ist natürlich auch ein Zustand zu derselben Energie, da

$$H\phi = HT\psi \overset{[T,H]=0}{=} TH\psi = E\phi\,. \tag{4.27}$$

Wegen dem folgenden Argument kann ϕ nicht der gleiche Zustand sein wie ψ: aus $T^\dagger = -T$ folgt nämlich

$$\langle\psi|\phi\rangle = \langle\psi|T\psi\rangle = \langle\psi|T^\dagger\psi\rangle = -\langle\psi|T\psi\rangle = -\langle\psi|\phi\rangle\,. \tag{4.28}$$

Somit sind die Zustände ψ und ϕ orthogonal aufeinander. Man nennt die zwei Zustände $\phi = T\psi$ und ψ auch „komplex-konjugierte“ Zustände.

Gitterverschiebungen: Wir betrachten ein Teilchen im Hilbertraum $L^2(\mathbb{R})$. Das Potential hat eine diskrete Verschiebungssymmetrie $V(x+L) = V(x)$. Dies ist ein Modell für die Elektronbewegung im ionischen Hintergrund eines Festkörpers. Der Hamiltonoperator $H = p^2/2m + V(x)$ ist invariant unter der diskreten Verschiebung

$$(\tau\psi)(x) = \psi(x+L), \qquad \text{mit} \qquad [H,\tau] = 0\,. \tag{4.29}$$

Der Operator τ ist unitär, da

$$\langle \tau\phi|\tau\psi\rangle = \int \phi^*(x+L)\psi(x+L)\,dx = \int \phi^*(x)\psi(x)\,dx = \langle\phi|\psi\rangle\,. \tag{4.30}$$

Die Eigenwerte sind damit geben durch $e^{i\lambda}$ mit $\lambda \in [-\pi,\pi]$. Da τ eine Symmetrie des Systems ist, kann der Hamiltonoperator in den Eigenräumen zu festem λ einzeln diagonalisiert werden. In den Eigenräumen gilt

$$(\tau\psi)(x) = \psi(x+L) = e^{i\lambda}\psi(x)\,. \tag{4.31}$$

Es ist konventionell, den Eigenwert mit $\lambda = kL$ zu parametrisieren. Schreibt man für die Wellenfunktion $\psi(x) = e^{ikx}u_k(x)$ gilt $e^{i\lambda+ikx}u_k(x+L) = \psi(x+L) \overset{(4.31)}{=} e^{i\lambda}\psi(x) = e^{i\lambda+ikx}u_k(x)$.

Damit gilt das *Bloch-Theorem*: es können Eigenfunktionen des Hamiltonoperators H so gewählt werden, dass

$$\psi(x) = e^{ikx}u_k(x) \qquad \text{mit} \qquad u_k(x+L) = u_k(x) \quad \text{(periodisch)}. \tag{4.32}$$

Das Problem wird dadurch auf ein Problem in $\mathcal{H}_{\text{per}}$ reduziert. Man muss dabei insbesondere nur noch das Eigenwertproblem (auch $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ Problem genannt)

$$\begin{aligned} Eu(x) = e^{-ikx}H\psi(x) &= \frac{1}{2m}e^{-ikx}\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)^2 e^{ikx}u_k(x) + V(x)u_k(x) \\ &= \frac{1}{2m}\underbrace{\left(\hbar k - i\hbar\frac{d}{dx}\right)^2}_{(\hbar k+p)^2}u_k(x) + V(x)u_k(x), \qquad u_k \in \mathcal{H}_{\text{per}} \end{aligned} \tag{4.33}$$

für $u_k(x)$ lösen. Man nennt $\hbar k$ den Kristallimpuls des Teilchens.

4.2 Kontinuierliche Symmetrien

Wie in der klassischen Physik hängen kontinuierliche Symmetrien in der Quantenmechanik mit erhaltenen Observablen zusammen. Eine kontinuierliche Symmetrien ist in der Quantenmechanik eine 1-parametrige Gruppe von unitären Transformationen[2] mit

$$U(\alpha)U(\beta) = U(\alpha+\beta), \qquad U(0) = 1. \tag{4.34}$$

[2]Kontinuierliche Symmetrien sind immer unitär, da jedes $U(a) = U(a/2)^2$ ein Quadrat einer Symmetrie ist.

Wegen der Unitarität gilt $U^\dagger(\alpha) \equiv U(\alpha)^\dagger = U(\alpha)^{-1} = U(-\alpha)$. Wie zuvor wirken die Symmetrien entweder auf den Zustand mit $\psi \mapsto U\psi$ oder auf die Observablen mit $M \mapsto U^\dagger M U$ (aber natürlich nicht auf Beides). Die Gruppe ist eine kontinuierliche Symmetrie des Systems, falls

$$U^\dagger(\alpha) H U(\alpha) = H, \qquad \text{für alle } \alpha. \tag{4.35}$$

Eine kontinuierliche Symmetrie genügt der Differentialgleichung

$$\frac{dU(\alpha)}{d\alpha} = \frac{dU(\alpha+\beta)}{d\beta}\Big|_{\beta=0} = i\left[-iU'(0)\right] U(\alpha) = \frac{iG}{\hbar}\, U(\alpha) \tag{4.36}$$

wobei $G = -i\hbar U'(0)$ die *Erzeugende der Symmetrie* ist. Die Differentialgleichung wird gelöst durch

$$U(\alpha) = e^{i\alpha G/\hbar}\,. \tag{4.37}$$

Die Symmetriegruppe wird damit durch die Erzeugende eindeutig bestimmt. Es ist die Äquivalenz zwischen (4.36) (Lie-Algebra) und (4.37) (Lie-Gruppe), welche das Studium von kontinuierlichen Symmetrien vereinfacht. In der Tat zeigt man typischerweise Eigenschaften für eine infinitesimale Transformation (Lie-Algebra). Wegen der Eindeutigkeit der Lösung der Differentialgleichung (4.37), kann man diese auf endliche Transformationen (Lie-Gruppe) erweitern.

Aus der Unitarität von U folgt, dass die Erzeugende G ein hermitescher Operator ist. Denn

$$0 = \frac{d}{d\alpha}(U^\dagger U)\Big|_{\alpha=0} = U^\dagger(0)U'(0) + U^{\dagger\prime}(0)U(0) = \frac{i}{\hbar}(G - G^\dagger)\,. \tag{4.38}$$

Eine beliebige Observable M wird durch die Symmetriegruppe auf die Schar $M(\alpha) = U^\dagger(\alpha) M U(\alpha)$ abgebildet. Für eine infinitesimale Transformation gilt

$$\frac{d}{d\alpha} M(\alpha)\Big|_{\alpha=0} = U^\dagger(0) M U'(0) + U^{\dagger\prime}(0) M U(0) = \frac{i}{\hbar}(MG - GM) = \frac{i}{\hbar}[M, G]\,. \tag{4.39}$$

Falls $U(\alpha)$ eine Symmetrie des Systems ist, gilt daher

$$0 = [H, G]\,. \tag{4.40}$$

Damit vertauscht die Observable[3] G mit dem Hamiltonoperator und kann gleichzeitig diagonalisiert werden. Im Heisenberg-Bild sieht man zudem schön, dass

$$\frac{d}{dt} G_H = \frac{i}{\hbar}[H, G]_H = 0\,. \tag{4.41}$$

Damit bleibt die Größe G unter Zeitevolution erhalten.

[3]Wir vernachlässigen in diesem Kapitel die subtile Unterscheidung und nennen alle hermitesche Operatoren „Observablen“.

Beispiele

Translation: Eine wichtige kontinuierliche Symmetrie ist die Translation um α entlang $\boldsymbol{e}$ mit

$$\big[U_{\boldsymbol{e}}(\alpha)\psi\big](\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{r} + \alpha\boldsymbol{e})\,. \tag{4.42}$$

Die Erzeugende ist gegeben durch

$$(G_{\boldsymbol{e}}\psi)(\boldsymbol{r}) = -i\hbar\frac{d}{d\alpha}\psi(\boldsymbol{r} + \alpha\boldsymbol{e})\Big|_{\alpha=0} = -i\hbar\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{\nabla}\psi(\boldsymbol{r}) = (\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{p})\psi(\boldsymbol{r})\,. \tag{4.43}$$

Sie entspricht damit genau dem Impulsoperator in Richtung $\boldsymbol{e}$. Der Impulsoperator ist damit unter Zeitevolution erhalten, falls das System translationsinvariant ist. In diesem Fall kann man Energieeigenzustände mit scharfem Impuls finden.

N-Teilchen: In einem N-Teilchensystem mit Paarwechselwirkungen

$$H = \sum_{k=1}^{N}\frac{(\boldsymbol{p}_k)^2}{2m} + \sum_{j<k}V(|\boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_j|) \tag{4.44}$$

folgt analog aus der Translationinvarianz $\boldsymbol{r}_k \mapsto \boldsymbol{r}_k + \alpha\boldsymbol{e}$ des Hamiltonoperators, dass der Gesamtimpuls $\boldsymbol{P} = \sum_k \boldsymbol{p}_k$ erhalten ist.

4.3 Drehimpuls

Der Drehimpuls ist eine wichtige kontinuierliche Symmetrie. Insbesondere weil die meisten Teilchen in der Quantenmechanik einen internen Freiheitsgrad aufweisen, den *Spin*, welcher sich wie ein Drehimpuls verhält. Die Drehung $R_{\boldsymbol{e}}(\alpha)$ um die Achse $\boldsymbol{e}$ ($|\boldsymbol{e}| = 1$) mit dem Drehwinkel α wird generiert durch die kontinuierliche Symmetrie[4]

$$(U_{\boldsymbol{e}}(\alpha)\psi)(\boldsymbol{r}) = \psi(R_{\boldsymbol{e}}(\alpha)\boldsymbol{r})\,. \tag{4.45}$$

Für $R \in \mathsf{SO}(3)$ wissen wir aus der Mechanik, dass

$$\frac{d}{d\alpha}R_{\boldsymbol{e}}(\alpha)\boldsymbol{r}\Big|_{\alpha=0} = \boldsymbol{e}\times\boldsymbol{r}\,. \tag{4.46}$$

Für eine infinitesimale Transformation gilt daher

$$(G_{\boldsymbol{e}}\psi)(\boldsymbol{r}) = -i\hbar\frac{d}{d\alpha}\psi(R_{\boldsymbol{e}}(\alpha)\boldsymbol{r})\Big|_{\alpha=0} = -i\hbar(\boldsymbol{e}\times\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{\nabla}\psi(\boldsymbol{r}) = -i\hbar\boldsymbol{e}\cdot(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{\nabla})\psi(\boldsymbol{r})\,. \tag{4.47}$$

[4] In diesem Skript betrachten wir Symmetrietransformationen vom passiven Standpunkt. Dies ist eine andere Konvention, als die meisten Texte über Darstellungstheorie. Eine Verkettung von zwei Rotationen führt dann auf $(U_{\boldsymbol{e}_2}(\alpha_2)U_{\boldsymbol{e}_1}(\alpha_1)\psi)(\boldsymbol{r}) = \psi(R_{\boldsymbol{e}_1}(\alpha_1)R_{\boldsymbol{e}_2}(\alpha_2)\boldsymbol{r})$. Analog gilt für einen Vektoroperator $U^\dagger_{\boldsymbol{e}_1}(\alpha_1)U^\dagger_{\boldsymbol{e}_2}(\alpha_2)\boldsymbol{v}U_{\boldsymbol{e}_2}(\alpha_2)U_{\boldsymbol{e}_1}(\alpha_1) = R_{\boldsymbol{e}_1}(\alpha_1)^{-1}R_{\boldsymbol{e}_2}(\alpha_2)^{-1}\boldsymbol{v} = [R_{\boldsymbol{e}_2}(\alpha_2)R_{\boldsymbol{e}_1}(\alpha_1)]^{-1}\boldsymbol{v}$, vgl. (4.51). Die Vektoroperatoren $\boldsymbol{v}$ drehen damit in die „umgekehrte“ Richtung als die Koordinaten $\boldsymbol{r}$ in der Wellenfunktion $\psi(\boldsymbol{r})$ und $U^\dagger_{\boldsymbol{e}}(\alpha)$ ist eine Darstellung der Drehgruppe.

Wir finden die Erzeugende

$$G_{\boldsymbol{e}} = \boldsymbol{e} \cdot (\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}) = \boldsymbol{e} \cdot \boldsymbol{L}, \quad \text{(Drehimpulskomponente in Richtung der Drehachse).} \tag{4.48}$$

Für den Erwartungswert des rotierten Ortsoperators $\boldsymbol{r}(\alpha)$ in einem beliebigen Zustand ψ gilt

$$\langle \psi | \boldsymbol{r}(\alpha) | \psi \rangle = \langle U\psi | \boldsymbol{r} | U\psi \rangle = \int \psi(R\boldsymbol{r})^* \boldsymbol{r} \psi(R\boldsymbol{r})\, d^3r = \int \psi(\boldsymbol{r})^* (R^{-1}\boldsymbol{r}) \psi(\boldsymbol{r})\, d^3r \tag{4.49}$$

Damit folgt $\boldsymbol{r}(\alpha) = U_{\boldsymbol{e}}^\dagger(\alpha) \boldsymbol{r} U_{\boldsymbol{e}}(\alpha) = R_{\boldsymbol{e}}^{-1}(\alpha)\boldsymbol{r}$ und die Observablen werden genau entgegengesetzt zu den Zuständen transformiert. Dies macht Sinn, denn der untransformierte Operator $\boldsymbol{r}$ angewendet auf den transformierten Zustand $\psi(R\boldsymbol{r})$ gibt dasselbe Resultat wie der transformierte Operator $R^{-1}\boldsymbol{r}$ angewendet auf den untransformierten Zustand $\psi(\boldsymbol{r})$.

Für eine infinitesimale Drehung erhalten wir den Kommutator [vgl. (4.46)]

$$\frac{i}{\hbar}[\boldsymbol{r}, \boldsymbol{e} \cdot \boldsymbol{L}] = \frac{d}{d\alpha} \boldsymbol{r}(\alpha)\Big|_{\alpha=0} = \frac{d}{d\alpha} R_{\boldsymbol{e}}^{-1}(\alpha)\boldsymbol{r}\Big|_{\alpha=0} = -\boldsymbol{e} \times \boldsymbol{r}\,. \tag{4.50}$$

Skalar- und Vektoroperatoren: Man bezeichnet einen Vektor $\boldsymbol{v} = (v_1, v_2, v_3)$ von drei Operatoren v_j als *Vektoroperator*, wenn sich die drei Komponenten wie der Ortsoperator unter Rotationen transformieren; das heißt $\boldsymbol{v}$ ist ein Vektoroperator, wenn

$$\begin{aligned} U_{\boldsymbol{e}}^\dagger(\alpha) \boldsymbol{v} U_{\boldsymbol{e}}(\alpha) = R_{\boldsymbol{e}}^{-1}(\alpha)\boldsymbol{v} \quad &\overset{(4.50)}{\Leftrightarrow} \quad [\boldsymbol{v}, \boldsymbol{e} \cdot \boldsymbol{L}] = i\hbar\, \boldsymbol{e} \times \boldsymbol{v} \\ &\overset{\boldsymbol{f}.}{\Leftrightarrow} \quad [\boldsymbol{f} \cdot \boldsymbol{v}, \boldsymbol{e} \cdot \boldsymbol{L}] = i\hbar\, (\boldsymbol{f} \times \boldsymbol{e}) \cdot \boldsymbol{v}\,. \end{aligned} \tag{4.51}$$

Die Gleichung bedeutet, dass die Messung der gedrehten Komponenten $R^{-1}\boldsymbol{v}$ von $\boldsymbol{v}$ dasselbe Resultat liefert, wie die Messung von $\boldsymbol{v}$ im gedrehten Zustand $(U\psi)(\boldsymbol{r}) = \psi(R\boldsymbol{r})$.

Man bezeichnet einen Operator A als *Skalaroperator*, wenn er sich nicht unter Rotationen transformiert mit

$$U_{\boldsymbol{e}}^\dagger(\alpha) A U_{\boldsymbol{e}}(\alpha) = A \qquad \Leftrightarrow \qquad [A, \boldsymbol{L}] = 0\,. \tag{4.52}$$

Oft untersucht hat man zusätzlich noch eine wohldefiniertes Transformationsverhalten unter Parität. Man nennt Skalare, welche sich ungerade unter Parität verhalten, *Pseudoskalare*. Je nach Symmetrie unter Parität heißen Vektoren *polar* (ungerade unter Parität) oder *axial* (gerade unter Parität).

Beispiele

Ortsoperator: Wie schon zuvor gezeigt, ist der Ortsoperator $\boldsymbol{r}$ ein (polarer) Vektoroperator.

Impulsoperator: Aus der kanonischen Vertauschungsrelation $[r_j, p_k] = i\hbar\delta_{jk}$ folgt

$$[p_j, \boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{L}] = [p_j, \boldsymbol{r}\cdot(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{e})] = \sum_k [p_j, r_k](\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{e})_k = -i\hbar(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{e})_j \tag{4.53}$$

und somit ist $\boldsymbol{p}$ ein (polarer) Vektoroperator mit

$$[\boldsymbol{p}, \boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{L}] = i\hbar\,\boldsymbol{e}\times\boldsymbol{p}\,. \tag{4.54}$$

Kreuzprodukt: Das Kreuzprodukt $\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{w}$ zweier Vektoroperatoren $\boldsymbol{v}, \boldsymbol{w}$ ist wieder ein Vektoroperator. Aus der Vektorgeometrie wissen wir, dass unter einer Rotation R für das Kreuzprodukt gilt (man kann entweder die Ausgangsvektoren rotieren oder äquivalent deren Produkt)

$$(R^{-1}\boldsymbol{v})\times(R^{-1}\boldsymbol{w}) = R^{-1}(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{w})\,. \tag{4.55}$$

Aus der Tatsache, dass $\boldsymbol{v}$ und $\boldsymbol{w}$ Vektoroperatoren sind, folgt sofort für eine beliebige Rotation

$$U^\dagger(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{w})U \overset{(UU^\dagger=1)}{=} (U^\dagger\boldsymbol{v}U)\times(U^\dagger\boldsymbol{w}U) = (R^{-1}\boldsymbol{v})\times(R^{-1}\boldsymbol{w}) = R^{-1}(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{w})\,. \tag{4.56}$$

Somit ist $\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{w}$ ein Vektoroperator. Da die Parität sich multiplikativ verhält, ist das Produkt zweier polaren Vektoren dann zum Beispiel ein axialer Vektor.

Drehimpuls: Der Drehimpuls $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$ ist ein Kreuzprodukt von zwei polaren Vektoren. Er ist damit ein axialer Vektor und erfüllt die *Drehimpulsalgebra*

$$[\boldsymbol{L}, \boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{L}] = i\hbar\,\boldsymbol{e}\times\boldsymbol{L} \qquad \overset{\boldsymbol{f}.}{\Leftrightarrow} \qquad [\boldsymbol{f}\cdot\boldsymbol{L}, \boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{L}] = i\hbar\,(\boldsymbol{f}\times\boldsymbol{e})\cdot\boldsymbol{L}\,. \tag{4.57}$$

Skalarprodukt: Für das Skalarprodukt zweier Vektoren $\boldsymbol{v}$ und $\boldsymbol{w}$ gilt

$$(R^{-1}\boldsymbol{v})\cdot(R^{-1}\boldsymbol{w}) = \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{w}\,. \tag{4.58}$$

Für zwei Vektoroperatoren folgt damit sofort

$$U^\dagger(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{w})U = (U^\dagger\boldsymbol{v}U)\cdot(U^\dagger\boldsymbol{w}U) = (R^{-1}\boldsymbol{v})\cdot(R^{-1}\boldsymbol{w}) = \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{w}\,. \tag{4.59}$$

Das Skalarprodukt $\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{w}$ zweier Vektoroperatoren ist ein Skalaroperator. Die Parität („richtiger“ Skalar oder Pseudoskalar) folgt wiederum aus der Multiplikation der Paritäten von $\boldsymbol{v}$ und $\boldsymbol{w}$.

Drehimpulsquadrat: Das Drehimpulsquadrat $\boldsymbol{L}^2 = \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{L}$ ist das Skalarprodukt von zwei axialen Vektoren. Damit ist $\boldsymbol{L}^2$ ein Skalaroperator mit

$$[\boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{L}] = 0\,. \tag{4.60}$$

Das Drehimpulsquadrat vertauscht damit mit allen Komponenten des Drehimpulsoperators. Analog sind $\boldsymbol{p}^2$ und $\boldsymbol{r}^2$ Skalaroperatoren mit

$$[\boldsymbol{p}^2, \boldsymbol{L}] = 0, \qquad [\boldsymbol{r}^2, \boldsymbol{L}] = 0\,. \tag{4.61}$$

Der Operator $\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{L}$: Der Operator $\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{L}$ ist ein Pseudoskalar. Es gilt allerdings

$$\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \cdot (\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}) = (\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{r}) \cdot \boldsymbol{p} = 0\,. \tag{4.62}$$

Somit steht der Drehimpuls „senkrecht“ auf dem Ortsvektor. Analog kann man zeigen, dass $\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{L} = 0$.

Weil der Operator $\boldsymbol{p}^2$ ein Skalar ist, ist die Drehimpulskomponente $\boldsymbol{e} \cdot \boldsymbol{L}$ für den Hamiltonoperator $H = \boldsymbol{p}^2/2m + V(\boldsymbol{r})$ genau dann erhalten ist, wenn $V(\boldsymbol{r})$ rotationssymmetrisch um die Drehachse $\boldsymbol{e}$ ist. Bei einem komplett rotationssymmetrischen System mit $V(\boldsymbol{r}) = V(r)$ sind damit alle Drehimpulskomponenten $\boldsymbol{L}$ erhalten. Allerdings sind L_1, L_2, L_3 keine kompatiblen Observablen, siehe (4.57).

Es stellt sich daher die Aufgabe eine maximale Anzahl von kommutierenden Observablen aus $\boldsymbol{L}$ zu bestimmen. Im konkreten Fall stellt sich heraus, dass man aus $\boldsymbol{L}$ zwei kompatible Observablen gewinnen kann. Man wählt gewöhnlich L_3 (Drehimpuls entlang der z-Achse) und $\boldsymbol{L}^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_3^2$ (Quadrat des Drehimpulses).

4.4 Spin

Viele Teilchen in der Natur haben neben der Position $\boldsymbol{r}$ noch einen internen Freiheitsgrad (Spin), der sich wie ein Drehimpuls verhält. In der Quantenmechanik wird der Spin dadurch beschrieben, dass die Wellenfunktion zu einer vektorwertigen Wellenfunktion auf $L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^n$ wird mit

$$\boldsymbol{\psi}(\boldsymbol{r}) = \begin{pmatrix} \psi_1(\boldsymbol{r}) \\ \vdots \\ \psi_n(\boldsymbol{r}) \end{pmatrix}, \qquad \langle \boldsymbol{r}, m | \boldsymbol{\psi} \rangle = \psi_m(\boldsymbol{r})\,. \tag{4.63}$$

Als Skalarprodukt wählen wir natürlicherweise

$$\langle \boldsymbol{\phi} | \boldsymbol{\psi} \rangle = \int \boldsymbol{\phi}(\boldsymbol{r})^* \cdot \boldsymbol{\psi}(\boldsymbol{r})\, d^3r = \sum_m \int \phi_m(\boldsymbol{r})^* \cdot \psi_m(\boldsymbol{r})\, d^3r\,. \tag{4.64}$$

Es ist am Anfang nützlich den internen n-dimensionalen Freiheitsgrad separat zu betrachten; das heißt wir fixieren einen Ort $\boldsymbol{r}_0$ und betrachten im folgenden nur die Spinwellenfunktion

$$\boldsymbol{\chi} = \boldsymbol{\psi}(\boldsymbol{r}_0), \qquad \boldsymbol{\chi} \in \mathbb{C}^n\,. \tag{4.65}$$

Alternativ gibt es viele Probleme, bei dem Spin und Bahn nicht miteinander wechselwirken, so dass wir die Wellenfunktion separarieren können mit

$$\boldsymbol{\psi}(\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{r}) \otimes \boldsymbol{\chi}\,, \tag{4.66}$$

wobei $\boldsymbol{\chi}$ die Spinwellenfunktion und $\psi(\boldsymbol{r})$ die Bahnwellenfunktion genannt werden. Man verwendet auch die alternative Notation $\chi(m) = \langle m | \chi \rangle = \chi_m$ für die m-te Komponente der Spinwellenfunktion.

Der interne Freiheitsgrad ist dazu da einen internen Drehimpuls, den *Spin* $\boldsymbol{S}$, zu modellieren. Der Spin sollte sich dabei unter Rotationen (generiert durch $S_j \in \mathbb{C}^{n\times n}$) wie ein (axialer) Vektor transformieren. Insbesondere gilt für die unitäre Transformation $U_{\boldsymbol{e}}(\alpha) = e^{i\alpha \boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{S}/\hbar} \in \mathbb{C}^{n\times n}$, die ausschließlich auf den Spinraum wirkt mit [vgl. (4.51)]

$$U_{\boldsymbol{e}}(\alpha)\boldsymbol{S}U_{\boldsymbol{e}}^\dagger(\alpha) = R_{\boldsymbol{e}}(\alpha)\boldsymbol{S}\,. \tag{4.67}$$

Für eine infinitesimale Rotation bedeutet das, dass (*Drehimpulsalgebra*)

$$[\boldsymbol{S}, \boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{S}] = i\hbar\,\boldsymbol{e}\times\boldsymbol{S} \qquad \overset{\boldsymbol{f}\cdot}{\Leftrightarrow} \qquad [\boldsymbol{f}\cdot\boldsymbol{S}, \boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{S}] = i\hbar\,(\boldsymbol{f}\times\boldsymbol{e})\cdot\boldsymbol{S} \tag{4.68}$$

mit $\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{S}$ der Erzeugenden der Rotation um die Achse $\boldsymbol{e}$. Auf dem gesamten Hilbertraum (Spin und Bahn) ist eine Drehung dann durch $U_{\boldsymbol{e}}(\alpha) = e^{i\alpha\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{J}/\hbar}$ gegeben und wird durch den *Gesamtdrehimpuls*

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L}\otimes 1 + 1\otimes\boldsymbol{S} \tag{4.69}$$

erzeugt.

Die Frage nach den möglichen Dimensionen n des internen Freiheitsgrades wird dadurch darauf reduziert, die möglichen *Darstellungen* von $\boldsymbol{S}$ als komplexe $n\times n$ Matrizen zu finden, so dass die Drehimpulsalgebra (4.68) erfüllt ist. Wichtig sind dabei die *irreduziblen Darstellungen*, welche nicht durch eine geschickte Wahl der Basis in eine direkte Summe von kleineren Darstellungen zerlegt werden können.

Darstellungen der Drehimpulsalgebra: Es stellt sich heraus, dass es für jedes n genau eine irreduzible Darstellung der Drehimpulsalgebra gibt und dass diese Darstellungen auch unitär sind (d.h., $\boldsymbol{S}$ sind hermitesche Operatoren und U ist damit unitär). Wir werden diese im Folgenden konstruieren.

Wir starten mit der Analyse von (4.57). Da diese Algebra isomorph zur Drehimpulsalgebra $\boldsymbol{L}$ aus dem letzten Kapitel ist, folgt sofort, dass $\boldsymbol{S}^2$ ein Skalaroperator ist mit $[\boldsymbol{S}^2, S_3] = 0$. Damit kann $\boldsymbol{S}^2$ und S_3 gleichzeitig scharf gemessen werden.

Wir beginnen mit einem beliebigen Eigenzustand χ_z von S_3 zum Eigenwert $\hbar z$. Wir führen den Erzeugungs- S_+ und den Vernichtungsoperator S_- ein mit

$$S_\pm = S_1 \pm iS_2\,. \tag{4.70}$$

Aus der Drehimpulsalgebra (4.68) folgt[5]

$$[S_3, S_\pm] = \pm\hbar S_\pm \qquad \text{und} \qquad [S_+, S_-] = 2\hbar S_3\,. \tag{4.71}$$

Damit ist auch $\hbar(z\pm 1)$ ein Eigenwert von S_3,

$$S_3 S_\pm\chi_z = S_\pm S_3\chi_z + [S_3, S_\pm]\chi_z = \hbar(z\pm 1)S_\pm\chi_z, \tag{4.72}$$

[5] $[S_3, S_\pm] = [S_3, S_1] \pm i[S_3, S_2] = i\hbar S_2 \pm \hbar S_1$, da $[S_3, S_1] = i\hbar S_2$ und $[S_3, S_2] = -i\hbar S_1$.

falls $\chi_{z\pm1} = S_\pm \chi_z \neq 0$. Weil der Hilbertraum $\mathcal{H} = \mathbb{C}^n$ endlich ist, kann man S_+ nicht beliebig oft anwenden, um immer weitere Eigenzustände zu erzeugen. Im Speziellen gibt es einen maximalen Eigenwert $\hbar s$ mit

$$S_3\chi_s = \hbar s \chi_s \qquad \text{und} \qquad S_+\chi_s = 0\,. \tag{4.73}$$

Startend von χ_s kann man S_- rekursiv anwenden ($S_-\chi_s = \chi_{s-1}, \dots$). Auch diese Folge muss abbrechen. Es gibt daher ein $k \in \mathbb{N}$, so dass

$$\chi_{s-k} \neq 0, \qquad \chi_{s-k-1} = S_-\chi_{s-k} = 0\,. \tag{4.74}$$

Wir haben daher eine Basis $\{\chi_s, \dots, \chi_{s-k}\}$ generiert, welche ein Kandidat für eine irreduzible Darstellung der Drehimpulsalgebra ist. Die Elemente χ_m transformieren sich untereinander unter Anwendung des Vernichtungsoperators S_-. Es ist allerdings wichtig, dass auch das Anwenden von S_+ im Unterraum verbleibt und keine neuen Zustände erzeugt. Zunächst gilt

$$S_+\chi_m = \hbar^2 c_m \chi_{m+1} \tag{4.75}$$

für $m = s$ mit $c_s = 0$. Wir wollen rekursiv zeigen, dass $S_+\chi_m$ immer bis auf einen Faktor $\hbar^2 c_m$ proportional zu χ_{m+1} ist. Dafür untersuchen wir (m beliebig)

$$S_+\chi_{m-1} = S_+S_-\chi_m = \underbrace{[S_+, S_-]}_{=2\hbar S_3}\chi_m + S_-\underbrace{S_+\chi_m}_{=\hbar^2 c_m\chi_{m+1}} = \hbar^2(2m + c_m)\chi_m\,. \tag{4.76}$$

Damit gilt (4.75) mit $c_{m-1} = 2m + c_m$. Es folgt induktiv, dass

$$c_m = 2(m+1)+2(m+2)+\cdots+2s = s(s+1)-m(m+1) = (s-m)(s+1+m)\,. \tag{4.77}$$

Für $m = s - k - 1$ besagt (4.75) mit (4.74), dass $c_{s-k-1} = 0$. Somit erhalten wir $2s = k$ [vom zweiten Faktor in (4.77)] und es gibt nur Darstellungen mit

$$s = 0, \tfrac{1}{2}, 1, \tfrac{3}{2}, \dots\,. \tag{4.78}$$

Wir bezeichnen diese Darstellungen als $\mathcal{D}_s$. In jeder Darstellung gibt es die $(2s+1)$-Basisvektoren $\chi_{-s}, \dots, \chi_s$, mit $m = -s, \dots, s-1, s$. Die Darstellungen werden dadurch charakterisiert, dass das Spinquadrat $\boldsymbol{S}^2$ auf der Darstellung ein Vielfaches der Identität ist,

$$\boldsymbol{S}^2\chi = \hbar^2 s(s+1)\chi, \qquad \chi \in \mathcal{D}_s\,. \tag{4.79}$$

Das folgt aus[6] $\boldsymbol{S}^2\chi_s = \hbar^2 s(s+1)\chi_s$ und der Tatsache, dass $\boldsymbol{S}^2$ mit S_- vertauscht.

Die (irreduziblen) Darstellungen $\mathcal{D}_s$ der Drehimpulsalgebra können im Hilbertraum $\mathbb{C}^{2s+1}$ realisiert werden. Dafür definiert man die Vektoren $|s,m\rangle \propto \chi_m$, $m = -s, \dots, s$ als die orthonormierten Basisvektoren. Die Vektoren sind gleichzeitig Eigenvektoren von den (hermiteschen) Operatoren S_3 und $\boldsymbol{S}^2$ mit

$$S_3|s,m\rangle = \hbar m|s,m\rangle, \qquad \boldsymbol{S}^2|s,m\rangle = \hbar^2 s(s+1)|s,m\rangle\,. \tag{4.80}$$

[6] Es gilt $\boldsymbol{S}^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 = (S_1 - iS_2)(S_1 + iS_2) - i[S_1, S_2] + S_3^2 = S_-S_+ + S_3(S_3 + \hbar)$.

Aus (4.71) folgt, dass $S_\pm$ zueinander adjungierte Operatoren sind. Wir erhalten aus (4.75) den Normierungsfaktor von $\chi = S_+|s,m\rangle$,

$$\langle\chi|\chi\rangle = \langle s,m|S_-S_+|s,m\rangle = \hbar^2 c_m\,. \tag{4.81}$$

Somit gilt $S_+|s,m\rangle = \hbar\sqrt{c_m}|s,m+1\rangle$.

Die Darstellung der Spinoperatoren in der Basis $|s,m\rangle$ von $\mathcal{D}_s$ wird durch (4.80) und

$$S_\pm|s,m\rangle = \hbar\sqrt{s(s+1)-m(m\pm1)}|s,m\pm1\rangle = \hbar\mu^\pm_{s,m}|s,m\pm1\rangle \tag{4.82}$$

definiert. Man nennt die Darstellung $\mathcal{D}_s$ auch *Spin-s*.

Da $\boldsymbol{S}$ mit $\boldsymbol{S}^2$ kommutiert, transformiert sich ein Spin-s unter einer Drehung mit dem Winkel α um $\boldsymbol{e}$ wie

$$U_{\boldsymbol{e}}(\alpha)|s,m\rangle = \sum_{m'=-s}^{s} \underbrace{\langle s,m'|e^{i\alpha\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{S}/\hbar}|s,m\rangle}_{=u^{(s)}_{\boldsymbol{e};m',m}(\alpha)}|s,m'\rangle\,. \tag{4.83}$$

Man nennt die Matrizen $u^{(s)}_{\boldsymbol{e}}(\alpha)$ die Spin-s Darstellung der Drehgruppe.

Beispiele

Spin-0: Die 1-dimensionale Darstellung $\mathcal{D}_0$ ist trivial. Die Wellenfunktionen sind einfach $\psi(\boldsymbol{r})$ (ohne internen Freiheitsgrad). Es gilt $\chi = |0,0\rangle = 1$ und $S_j = 0$.

Spin-$\frac{1}{2}$: Für den Spin-$\frac{1}{2}$ gibt es die zwei Basisfunktionen $|s=\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}\rangle$. Man bezeichnet diese auch als $|0\rangle = |+\rangle = |\uparrow\rangle$ und $|1\rangle = |-\rangle = |\downarrow\rangle$. Aus (4.82) ergeben sich die Beziehungen

$$S_+|\downarrow\rangle = \hbar|\uparrow\rangle,\quad S_+|\uparrow\rangle = 0,\quad S_-|\downarrow\rangle = 0,\quad S_-|\uparrow\rangle = \hbar|\downarrow\rangle\,. \tag{4.84}$$

Weiterhin gilt nach (4.80) $S_3|\pm\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}|\pm\rangle$. Die Matrizen in der Basis $\{|\uparrow\rangle,|\downarrow\rangle\}$ sind damit dargestellt durch

$$S_j = \frac{\hbar}{2}\sigma_j,\qquad j = 1,2,3,+,-\,, \tag{4.85}$$

mit den *Paulimatrizen*

$$\sigma_3 = \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix},\qquad \sigma_+ = \begin{pmatrix}0 & 2\\ 0 & 0\end{pmatrix},\qquad \sigma_- = \begin{pmatrix}0 & 0\\ 2 & 0\end{pmatrix}. \tag{4.86}$$

Aus $\sigma_\pm$ kann man natürlich auch noch

$$\sigma_1 = \frac{1}{2}(\sigma_+ + \sigma_-) = \begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\quad\text{und}\quad \sigma_2 = \frac{1}{2i}(\sigma_+ - \sigma_-) = \begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix} \tag{4.87}$$

bestimmen.

Aus den generellen Überlegungen wissen wir, dass $\boldsymbol{S}^2 = \hbar^2 s(s+1) = \frac{3}{4}\hbar^2$. Damit gilt

$$\boldsymbol{\sigma}^2 = \frac{4\boldsymbol{S}^2}{\hbar^2} = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 = 3\,. \tag{4.88}$$

Weiterhin erzeugt $\boldsymbol{S} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$ auf $\mathcal{D}_{\frac{1}{2}}$ Rotationen mit $u_{\boldsymbol{e}}^{(\frac{1}{2})}(\alpha) = e^{i\alpha \boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{\sigma}/2}$. Aus (4.67) folgt

$$e^{i\alpha \boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{\sigma}/2}\boldsymbol{\sigma}e^{-i\alpha \boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{\sigma}/2} = R_{\boldsymbol{e}}(\alpha)\boldsymbol{\sigma}\,. \tag{4.89}$$

Die Paulimatrizen erfüllen zusätzlich die wichtige Eigenschaft

$$(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\sigma})(\boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{\sigma}) = \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{w} + i(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{w})\cdot\boldsymbol{\sigma} \tag{4.90}$$

für beliebige Vektoren $\boldsymbol{v}, \boldsymbol{w} \in \mathbb{R}^3$. Daraus folgt

$$(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\sigma})^2 = \boldsymbol{v}^2 = |\boldsymbol{v}|^2 \tag{4.91}$$

und wir erhalten

$$\begin{aligned} u_{\boldsymbol{e}}^{(\frac{1}{2})}(\alpha) = e^{i\alpha \boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{\sigma}/2} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(i\alpha/2)^{2k} \overbrace{(\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{\sigma})^{2k}}^{=1}}{(2k)!} + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(i\alpha/2)^{2k+1} \overbrace{(\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{\sigma})^{2k+1}}^{=\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{\sigma}}}{(2k+1)!} \\ &= \cos(\alpha/2) + i\sin(\alpha/2)\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{\sigma}\,. \end{aligned} \tag{4.92}$$

Insbesondere gilt für eine komplette Drehung um 2π mit $u_{\boldsymbol{e}}^{(\frac{1}{2})}(2\pi) = e^{i\pi \boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{\sigma}} = -1$. Daraus erkennt man, dass die Darstellung $u_{\boldsymbol{e}}^{(\frac{1}{2})}(\alpha)$ des Spin-$\frac{1}{2}$ keine Darstellung der Drehgruppe $\mathsf{SO}(3)$ ist. In der Quantenmechanik ist dies kein Problem, da ψ und $-\psi$ derselbe Zustand ist. Die Darstellung mit den Paulimatrizen ist vielmehr eine Darstellung von $\mathsf{SU}(2)$. Dies ist eine zweifache Überlagerung von $\mathsf{SO}(3)$ und zwei Drehungen $\pm u_{\boldsymbol{e}}^{(\frac{1}{2})}(\alpha) \in \mathsf{SU}(2)$ entsprechen derselben Drehung $R_{\boldsymbol{e}}(\alpha) \in \mathsf{SO}(3)$. Allgemeiner ist es so, dass die Darstellungen der Drehimpulsalgebra zum halbzahlingen Spin immer zu der doppelt so großen Gruppe $\mathsf{SU}(2)$ gehören.

Der Zeitumkehroperator T muss den Spin $\boldsymbol{S}$ umdrehen

$$T^\dagger \boldsymbol{S} T = -\boldsymbol{S}\,. \tag{4.93}$$

Man kann einfach nachrechnen, dass

$$T\boldsymbol{\chi} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \boldsymbol{\chi}^* \tag{4.94}$$

diese Aufgabe übernimmt. Weil $T^2 = -1$ gilt für einen Spin-$\frac{1}{2}$ (wie für jeden halbzahligen Spin) die Kramersentartung.

Das Elektron ist ein Teilchen mit Spin-$\frac{1}{2}$. Der einfachste Hamiltonoperator für ein Elektron mit Ladung $-e$ ist der Paulioperator

$$H = \frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 + V(\boldsymbol{r}) + g\frac{e}{2mc}\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{S} \tag{4.95}$$

mit dem externen Potential $V(\boldsymbol{r})$ und dem gyromagnetischen Faktor $g = 2$. Für ein homogenes Magnetfeld $\boldsymbol{B}$ gilt $\boldsymbol{A} = \frac{1}{2}\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{r}$ und damit (wir nehmen an, dass B klein ist)

$$\left(\boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 \approx \boldsymbol{p}^2 + \frac{2e}{c}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p} = \boldsymbol{p}^2 + \frac{e}{c}\boldsymbol{B}\cdot(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p})\,. \tag{4.96}$$

Damit kann der Paulioperator für schwache Magnetfelder geschrieben werden als

$$H = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}) + \frac{\mu_B}{\hbar}\boldsymbol{B}\cdot(\boldsymbol{L} + g\boldsymbol{S})\,. \tag{4.97}$$

mit dem *bohrschen Magneton* ($10^4\,\mathrm{G}$ entspricht $1\,\mathrm{T}$)

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \approx 5{,}788\cdot 10^{-9}\,\mathrm{eV/G}\,. \tag{4.98}$$

Spin-1: Für die Darstellung $\mathcal{D}_1$ ist der Hilbertraum $\mathbb{C}^3$. Wir wählen als orthonormierte Basis $\{|1,1\rangle, |1,0\rangle, |1,-1\rangle\}$. Die Beziehung (4.82) für $s = 1$ als Matrix geschrieben bedeutet

$$S_+ = \sqrt{2}\,\hbar\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\0&0&0\end{pmatrix}, \qquad S_- = S_+^\dagger, \qquad S_3 = \hbar\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}. \tag{4.99}$$

Damit folgt

$$S_1 = \frac{1}{2}(S_+ + S_-) = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}, \quad S_2 = \frac{1}{2i}(S_+ - S_-) = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0&-i&0\\i&0&-i\\0&i&0\end{pmatrix}.$$

Aus den allgemeinen Überlegungen können wir wiederum schließen, dass $S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 = 2\hbar^2$ und, natürlich auch, dass (4.67) gilt.

4.5 Drehimpulsaddition

Für die Behandlung von Auswahlregeln, die auf Grund der Drehsymmetrie anfallen, und für die Bestimmung des Gesamtdrehimpuls $\boldsymbol{J}$ eines zusammengesetzen Systems ist es wichtig zu wissen, wie man Drehimpulse addiert. Dazu stellen wir uns die folgende Frage. Gegeben zwei Systeme die sich unter Drehung mit Spin s_1 und s_2 transformieren. Was ist der Drehimpuls $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{S}\otimes 1 + 1\otimes\boldsymbol{S} = \boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2$ des

Gesamtsystems $\mathcal{D}_{s_1} \otimes \mathcal{D}_{s_2}$.[7] Physikalisch beschreibt der Gesamtdrehimpuls dabei die *gleichzeitige* Rotation beider Untersysteme mit

$$U_{\boldsymbol{e}}(\alpha) = e^{i\alpha \boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{J}/\hbar} = e^{i\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{S}/\hbar} \otimes e^{i\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{S}/\hbar} = e^{i\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{S}_1/\hbar} e^{i\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{S}_2/\hbar}\,. \tag{4.100}$$

Die Basis des Hilbertraumes $\mathcal{D}_{s_1} \otimes \mathcal{D}_{s_2}$ ist dabei gegeben durch $|s_1, m_1; s_2, m_2\rangle = |s_1, m_1\rangle \otimes |s_2, m_2\rangle$, mit $m_1 = -s_1, \ldots, s_1$ und $m_2 = -s_2, \ldots, s_2$. Die Frage ist daher nach einer neuen Basis $|j, m\rangle$, so dass die Vektoren sich wie irreduzible Darstellungen $\mathcal{D}_j$ transformieren.

zwei Spin-$\frac{1}{2}$: Betrachten wir als ein einfaches Beispiel zwei Spin-$\frac{1}{2}$. Wir lösen das Problem mit Hilfe einiger einfacher Überlegungen. Der Raum $\mathcal{H} = \mathcal{D}_{\frac{1}{2}} \otimes \mathcal{D}_{\frac{1}{2}}$ wird aufgespannt durch $|\pm, \pm\rangle$ und ist damit 4-dimensional. Die Zustände $|\pm, \pm\rangle$ sind schon Eigenzustände von J_3 mit

$$J_3|m_1, m_2\rangle = \hbar(m_1 + m_2)|m_1, m_2\rangle\,. \tag{4.101}$$

Der Zustand $|+, +\rangle$ hat dabei den maximale Eigenwert $\hbar$. Somit ist in $\mathcal{H}$ die Darstellung $\mathcal{D}_1$ enthalten. Insbesondere muss $|+, +\rangle$ gleich dem Zustand $|j = 1, m = 1\rangle$ sein.[8] Wir erhalten die restlichen Zustände durch anwenden von J_-. Insbesondere gilt

$$\frac{J_-}{\hbar}|+, +\rangle = |-, +\rangle + |+, -\rangle, \qquad \frac{J_-^2}{\hbar^2}|+, +\rangle = \frac{J_-}{\hbar}\big(|-, +\rangle + |+, -\rangle\big) = 2|-, -\rangle\,. \tag{4.102}$$

Damit haben wir (bis auf die Normierung) alle Zustände zu $j = 1$ gefunden. Im Hilbertraum $\mathcal{H}$ verbleibt $|+, -\rangle - |-, +\rangle$ als einziger Zustand, der orthogonal auf den Zuständen in $\mathcal{D}_1$ steht. Dieser Zustand muss daher der Darstellung $\mathcal{D}_0$ entsprechen. Nach der Normierung erhalten wir

$$\left.\begin{array}{lll} \text{Singulett:} & |0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\big(|+,-\rangle - |-,+\rangle\big) & \Big\} \ \mathcal{D}_0 \\ \text{Triplett:} & \begin{array}{l} |1,1\rangle = |+,+\rangle \\ |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\big(|+,-\rangle + |-,+\rangle\big) \\ |1,-1\rangle = |-,-\rangle \end{array} & \Big\} \ \mathcal{D}_1 \end{array}\right\} \mathcal{D}_{\frac{1}{2}} \otimes \mathcal{D}_{\frac{1}{2}}\,. \tag{4.103}$$

Wir haben damit die Zerlegung $\mathcal{D}_{\frac{1}{2}} \otimes \mathcal{D}_{\frac{1}{2}} = \mathcal{D}_0 \oplus \mathcal{D}_1$ gezeigt. Der Ausdruck $\mathcal{D}_0 \oplus \mathcal{D}_1$ bedeutet dabei, dass in der neuen Basis $\{|0,0\rangle; |1,-1\rangle, |1,0\rangle, |1,1\rangle\}$ die Spinoperatoren $\boldsymbol{J}$ blockdiagonal sind. Sie wirken mit der Darstellung $\mathcal{D}_0$ auf den ersten Vektor und mit der Darstellung $\mathcal{D}_1$ auf die restlichen 3. Es gilt

$$J_j = \left(\begin{array}{c|c} 0 & 0 \\ \hline 0 & S_j \end{array}\right), \qquad \boldsymbol{J}^2 = \hbar^2 \left(\begin{array}{c|c} 0 & 0 \\ \hline 0 & 2 \end{array}\right), \tag{4.104}$$

[7] Wir schreiben kompakt $\boldsymbol{S}_1 \equiv \boldsymbol{S} \otimes 1$ und $\boldsymbol{S}_2 \equiv 1 \otimes \boldsymbol{S}$. Die Operatoren $\boldsymbol{J}$ erfüllten natürlich die Drehimpulsalgebra.

[8] Es gibt natürlich die Möglichkeit einer Phase. Wir verwenden aber die Condon–Shortley Phasenkonvention mit $\langle s_1, s_1; s_2, j - s_1|jj\rangle > 0$.

mit S_j aus der Spin-1 Darstellung von (4.99). Die Darstellungen $\mathcal{D}_s$ sind irreduzibel. Das bedeutet, dass es keine Basis gibt, in der die Matrizen $\boldsymbol{J}$ gleichzeitig in noch kleinere Blockmatrizen „diagonalisiert“ werden können.

Interessant ist auch, dass $|j,m\rangle$ Eigenzustände von $\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2$ sind. Es gilt

$$\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 = \frac{1}{2}\Big[(\boldsymbol{S}_1+\boldsymbol{S}_2)^2 - \underbrace{\boldsymbol{S}_1^2}_{=\hbar^2\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} - \boldsymbol{S}_2^2\Big] = \frac{\boldsymbol{J}^2}{2} - \frac{3}{4}\hbar^2 \,. \tag{4.105}$$

Für $j=0$ hat $\boldsymbol{J}^2$ den Eigenwert 0 und damit gilt $\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2|0,0\rangle = -\frac{3\hbar^2}{4}|0,0\rangle$. Analog, erhält man für $j=1$ das Resultat $\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2|1,m\rangle = \frac{\hbar^2}{4}|1,m\rangle$. Damit können wir die Projektoren

$$\begin{aligned} P_t &= \frac{3}{4} + \frac{\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2}{\hbar^2} && \text{(auf den Triplett-Raum)}, \\ P_s &= \frac{1}{4} - \frac{\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2}{\hbar^2} && \text{(auf den Singulett-Raum)}, \end{aligned} \tag{4.106}$$

definieren.

Allgemeiner Fall (Clebsch-Gordan): Dieses Vorgehen wollen wir jetzt verallgemeinern. Der Hilbertraum $\mathcal{H} = \mathcal{D}_{s_1} \otimes \mathcal{D}_{s_2}$ ist $(2s_1+1)(2s_2+1)$-dimensional, aufgespannt durch die Produktbasis $|s_1,m_1;s_2,m_2\rangle$. Wir sind auf der Suche nach erlaubten j, so dass $|j,m\rangle$ denselben Hilbertraum mit irreduziblen Darstellungen bezüglich dem Gesamtdrehimpuls $\boldsymbol{J}$ aufspannt. Zuerst wollen wir dafür die Eigenwerte von J_3 anschauen. Wir erhalten

$$J_3|s_1,m_1;s_2,m_2\rangle = \hbar(m_1+m_2)|s_1,m_1;s_2,m_2\rangle \tag{4.107}$$

und damit sind die Zustände $|s_1,m_1;s_2,m_2\rangle$ schon Eigenzustände von J_3. Die Entartung der Eigenwerte $m=m_1+m_2$ bestimmt sich dabei als, vgl. Abbildung 4.1:

- einen Zustand mit $m = s_1+s_2 =$ (maximal),
- zwei Zustände mit $m = s_1+s_2-1$: $\begin{cases} m_1 = s_1, m_2 = s_2-1, \\ m_1 = s_1-1, m_2 = s_2, \end{cases}$

$\vdots$

- s_1+s_2-m+1 Zustände zu $m \geq |s_1-s_2|$, (die Anzahl Möglichkeiten aus m_1 und m_2 ein $m=m_1+m_2 \geq |s_1-s_2|$ zu konstruieren)
- $s_1+s_2-|s_1-s_2|+1 =$ konst. Zustände für $-|s_1-s_2| < m < |s_1-s_2|$,
- und $s_1+s_2-|m|+1$ Zustände für $m \leq -|s_1-s_2|$.

Der Zustand mit maximalem $m=s_1+s_2$ muss zur Darstellung $\mathcal{D}_{j=s_1+s_2}$ gehören. Mit ihm gehören insgesamt $(2j+1)$-Zustände dazu (ein Zustand zu jedem m). Wir können diese durch Anwenden von J_- erzeugen. Von den zwei Zuständen mit $m=s_1+s_2-1$ gehört ein Zustand zu der Darstellung $\mathcal{D}_{s_1+s_2}$. Der orthogonale Zustand muss dann

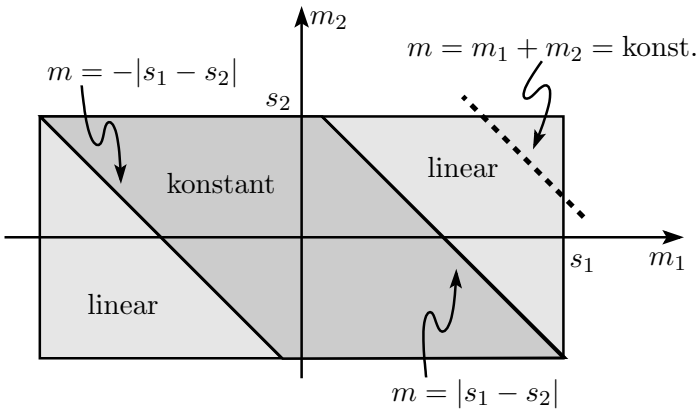


Abbildung 4.1: Schema zur Abzählung der Eigenzustände $|j, m\rangle$ zum Gesamtdrehimpuls j zweier Teilchen mit Drehimpuls s_1 und s_2.

natürlich der Zustand mit Maximalen m von der Darstellung mit $j = s_1 + s_2 - 1$ sein. Wir können diese Überlegung rekursiv weiterführen. Solange $m \geq |s_1 - s_2|$ ist dabei immer ein Zustand noch nicht in den vorherigen Darstellungen enthalten. Wir kommen damit zum Schluss, dass (*Clebsch-Gordan Reihe*)

$$\mathcal{D}_{s_1} \otimes \mathcal{D}_{s_2} = \bigoplus_{j=|s_1-s_2|}^{s_1+s_2} \mathcal{D}_j = \mathcal{D}_{s_1+s_2} \oplus \mathcal{D}_{s_1+s_2-1} \oplus \cdots \oplus \mathcal{D}_{|s_1-s_2|} \,. \tag{4.108}$$

In der Tat gilt

$$\sum_{j=|s_1-s_2|}^{s_1+s_2} (2j+1) \quad = (2s_1+1)(2s_2+1) \tag{4.109}$$

so dass wir alle Zustände im Hilbertraum $\mathcal{H}$ berücksichtigt haben.

Clebsch-Gordan Koeffizienten: Der Wechsel von $|s_1, m_1; s_2, m_2\rangle$ zu $|j, m\rangle$ ist ein Basiswechsel zwischen zwei orthonormierten Basen mit

$$|j, m\rangle = \sum_{m_1,m_2} \langle s_1, m_1; s_2, m_2 | j, m\rangle \, |s_1, m_1; s_2, m_2\rangle \,. \tag{4.110}$$

Die Matrixelemente $\langle s_1, m_1; s_2, m_2 | j, m\rangle$ der orthogonalen Matrix (s_1, s_2 fest) heißen Clebsch-Gordan Koeffizienten (wir werden gleich zeigen, dass diese in der Tat reell gewählt werden können). Die Rücktransformation ist daher gegeben durch

$$|s_1, m_1; s_2, m_2\rangle = \sum_{j,m} \underbrace{\langle s_1, m_1; s_2, m_2 | j, m\rangle}_{=\langle j,m|s_1,m_1;s_2,m_2\rangle} |j, m\rangle \,. \tag{4.111}$$

Um die Clebsch-Gordan Koeffizienten zu bestimmen, wenden wir $J_\pm$ zunächst auf die linke Seite von (4.110) an,

$$J_\pm|j,m\rangle = \hbar\mu^\pm_{j,m}|j,m\pm1\rangle = \hbar\mu^\pm_{j,m}\sum_{m_1,m_2}\langle s_1,m_1;s_2,m_2|j,m\pm1\rangle|s_1,m_1;s_2,m_2\rangle\,. \tag{4.112}$$

Das Anwenden auf die rechte Seite liefert andererseits

$$\hbar\sum_{m_1,m_2}\langle s_1,m_1;s_2,m_2|j,m\rangle\big(\mu^\pm_{s_1,m_1}|s_1,m_1\pm1;s_2,m_2\rangle+\mu^\pm_{s_2,m_2}|s_1,m_1;s_2,m_2\pm1\rangle\big) \tag{4.113}$$

$$=\hbar\sum_{m_1,m_2}\big(\mu^\pm_{s_1,m_1\mp1}\langle s_1,m_1\mp1;s_2,m_2|j,m\rangle+\mu^\pm_{s_2,m_2\mp1}\langle s_1,m_1;s_2,m_2\mp1|j,m\rangle\big)|s_1,m_1;s_2,m_2\rangle\,.$$

Gleichsetzen von (4.112) und (4.113) führt auf die Rekursionsbeziehung (Racah 1941)

$$\begin{aligned}&\mu^\pm_{j,m}\langle s_1,m_1;s_2,m_2|j,m\pm1\rangle\\&\quad=\mu^\pm_{s_1,m_1\mp1}\langle s_1,m_1\mp1;s_2,m_2|j,m\rangle+\mu^\pm_{s_2,m_2\mp1}\langle s_1,m_1;s_2,m_2\mp1|j,m\rangle\,.\end{aligned} \tag{4.114}$$

Man findet die Clebsch-Gordan Koeffizienten indem man zuerst $m=j$ und „+“ wählt. Die linke Seite verschwindet dann und man erhält alle Koeffizienten $\langle s_1,m_1;s_2,m_2|j,j\rangle$ als Vielfaches von $\langle s_1,s_1;s_2,j-s_1|j,j\rangle$. Mit der Normierung $\sum_{m_1,m_2}\langle s_1,m_1;s_2,m_2|j,j\rangle^2=1$ von $|j,j\rangle$ und der Condon–Shortley Phasenkonvention $\langle s_1,s_1;s_2,j-s_1|jj\rangle>0$ sind die Koeffizienten $\langle s_1,m_1;s_2,m_2|j,j\rangle$ eindeutig bestimmt und reell. Durch die Rekursionsbeziehung (4.114) mit „−“ kann man die restlichen Clebsch-Gordan Koeffizienten eindeutig bestimmen. Die allgemeine Formel und eine Tabelle der wichtigsten Fälle findet sich auf Wikipedia https://en.wikipedia.org/wiki/Table_of_Clebsch-Gordan_coefficients. Es gilt natürlich $\langle s_1,m_1;s_2,m_2|j,m\rangle=0$ außer $m=m_1+m_2$ *und* $|s_1-s_2|\le j\le s_1+s_2$.

Tensoroperatoren und Auswahlregeln: Wir betrachten einen Hilbertraum $\mathcal{H}$, auf dem Rotationen R um $\boldsymbol{e}$ mit der unitären Transformation

$$U_{\boldsymbol{e}}(\alpha)=e^{i\alpha\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{J}/\hbar} \tag{4.115}$$

wirken. Die Erzeugenden $\boldsymbol{J}$ erfüllen dabei die Drehimpulsalgebra. Wichtige Beispiele sind der Bahnhilbertraum [mit $\mathcal{H}=L^2(\mathbb{R}^3)$ und $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$], der Spin-$s$ [mit $\mathcal{H}=\mathbb{C}^{2s+1}$ und $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{S}$] und der kombinierte Spin-Bahn Hilbertraum [mit $\mathcal{H}=L^2(\mathbb{R}^3)\otimes\mathbb{C}^{2s+1}$ und $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}\otimes1+1\otimes\boldsymbol{S}$].

Damit man Auswahlregeln erhält, braucht man Operatoren, welche sich wie die Zustände transformieren. Ein *Tensoroperator* zum Spin-l ist eine Liste von $(2l+1)$ Operatoren $T^{(l)}_m$, $m=-l,\dots,l$, welche sich unter einer Rotation R wie [vgl. (4.83)]

$$U_{\boldsymbol{e}}(\alpha)T^{(l)}_mU^\dagger_{\boldsymbol{e}}(\alpha)=\sum_{m'=-l}^{l}\langle l,m'|e^{i\alpha\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{S}/\hbar}|l,m\rangle T^{(l)}_{m'}=\sum_{m'=-l}^{l}u^{(l)}_{\boldsymbol{e};m',m}(\alpha)\,T^{(l)}_{m'} \tag{4.116}$$

verhalten, mit $u^{(l)}$ der Rotationsmatrix zum Spin-l. Dabei ist l immer eine ganze Zahl, da eine Rotation um 2π die Tensoren auf sich selbst abbilden, $U_{\boldsymbol{e}}(2\pi)T_m^{(l)}U_{\boldsymbol{e}}^\dagger(2\pi) = (\pm 1)T_m^{(l)}(\pm 1) = T_m^{(l)}$.

Für eine infinitesimale Rotation folgt daraus die äquivalente Bedingung

$$[\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{J}, T_m^{(l)}] = \sum_{m'=-l}^{l} \langle l, m'|\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{S}|l, m\rangle\, T_{m'}^{(l)}\,. \tag{4.117}$$

Da die Matrixelemente von S_3 und $S_\pm$ aus (4.80) und (4.82) bekannt sind, schreiben wir (4.117) um und definieren einen Tensoroperator zum Spin-l über die Algebra

$$[J_3, T_m^{(l)}] = \hbar m\, T_m^{(l)}, \qquad [J_\pm, T_m^{(l)}] = \sum_{m'} \langle l, m'|S_\pm|l, m\rangle\, T_{m'}^{(l)} = \hbar\mu_{l,m}^{\pm}\, T_{m\pm 1}^{(l)} \tag{4.118}$$

mit $\mu_{l,m}^{\pm} = \sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)} = \sqrt{(l\mp m)(l+1\pm m)}$.

Beispiele

Skalaroperator: Ein Skalaroperator (zum Beispiel $\boldsymbol{p}^2, \boldsymbol{L}^2$) bleibt unter Rotationen invariant. Ein Skalaroperator ist damit ein Tensoroperator zum Spin-0.

Vektoroperator: Ein Vektoroperator $\boldsymbol{v}$ transformiert sich unter Rotationen (mit $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L}$) wie

$$[\boldsymbol{v}, \boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{J}] = i\hbar\, \boldsymbol{e}\times\boldsymbol{v} \qquad \overset{\boldsymbol{f}\cdot}{\Leftrightarrow} \qquad [\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{J}, \boldsymbol{f}\cdot\boldsymbol{v}] = i\hbar(\boldsymbol{e}\times\boldsymbol{f})\cdot\boldsymbol{v}\,. \tag{4.119}$$

Da sich alle Komponenten von $\boldsymbol{v}$ ineinander transformieren, hat man die Vermutung, dass ein Vektoroperator irreduzibel ist und damit zum Spin-1 gehört. Man kann durch einfaches Nachrechnen zeigen, dass

$$v_0^{(1)} = v_3, \qquad v_{\pm 1}^{(1)} = \mp\frac{1}{\sqrt{2}}(v_1 \pm i v_2) \tag{4.120}$$

in der Tat ein Tensoroperator zum Spin-1 ist. Man sagt auch, dass $\boldsymbol{v}$ unter der definierenden Darstellung $R \in \mathsf{SO}(3)$ transformiert, während $v^{(1)}$ wie ein Spin-1 transformiert. Die beiden Darstellungen sind verknüpft durch (4.120).

Vom Ortsoperator erhalten wir damit zum Beispiel den Tensoroperator

$$r_0^{(1)} = r_3, \qquad r_{\pm 1}^{(1)} = \mp\frac{1}{\sqrt{2}}(r_1 \pm i r_2), \tag{4.121}$$

zum Spin-1.

Auswahlregel: Wir können nun die Auswahlregeln für Tensoroperatoren herleiten. Für einen Hamiltonoperator mit der Drehsymmetrie $\boldsymbol{J}$ kann man die Eigenzustände $|\nu, j, m\rangle$ durch die Eigenwerte der Operatoren $\boldsymbol{J}^2, J_3$ charakterisieren (mit möglichen zusätzlichen Quantenzahlen ν). Sei $T^{(l)}$ ein Tensoroperator zum Spin-l, dann gilt das *Wigner-Eckart-Theorem* (der Faktor $\sqrt{2j_1+1}$ ist willkürlich aber konventionell)

$$\langle \nu_2, j_2, m_2 | T^{(l)}_m | \nu_1, j_1, m_1 \rangle = \frac{\langle \nu_2, j_2 \| T^{(l)} \| \nu_1, j_1 \rangle}{\sqrt{2j_1+1}} \langle l, m; j_1, m_1 | j_2, m_2 \rangle \,. \tag{4.122}$$

Das *reduziertes Matrixelement* $\langle \nu_2, j_2 \| T^{(l)} \| \nu_1, j_1 \rangle$ hängt dabei nicht von m_1, m_2 oder m ab. Die Matrixelemente innerhalb einer Darstellung sind proportional zu den Clebsch-Gordan Koeffizienten $\langle l, m; j_1, m_1 | j_2, m_2 \rangle$. Insbesondere gilt die Auswahlregel

$$\langle \nu_2, j_2, m_2 | T^{(l)}_m | \nu_1, j_1, m_1 \rangle = 0, \quad \text{außer } m_2 = m_1 + m \text{ und } |j_1 - l| \le j_2 \le j_1 + l \,. \tag{4.123}$$

Das Wigner-Eckart-Theorem folgt aus der Aussage, dass die Zustände

$$|\tilde{\nu}, k, q\rangle = \sum_{m, m_1} \langle l, m; j_1, m_1 | k, q \rangle \, T^{(l)}_m | \nu_1, j_1, m_1 \rangle, \tag{4.124}$$

welche man durch „Addition“ der Drehimpulse l (von $T^{(l)}$) und j_1 (von $|j_1, m_1\rangle$) erhält, auch wirklich wie Spin-k Zustände transformieren (man beachte, dass der Tensoroperator $T^{(l)}$ im Allgemeinen den Zustand $\nu_1 \mapsto \tilde{\nu}$ ändert). In der Tat ergibt sich mit (4.118)

$$J_3 |\tilde{\nu}, k, q\rangle = \sum_{m, m_1} \langle l, m; j_1, m_1 | k, q \rangle \underbrace{J_3 T^{(l)}_m}_{T^{(l)}_m J_3 + \hbar m T^{(l)}_m} |\nu_1, j_1, m_1\rangle = \hbar(m_1 + m) |\tilde{\nu}, k, q\rangle \,. \tag{4.125}$$

Weiterhin erhalten wir

$$\begin{aligned} J_\pm |\tilde{\nu}, k, q\rangle &= \sum_{m, m_1} \langle l, m; j_1, m_1 | k, q \rangle \underbrace{J_\pm T^{(l)}_m}_{= T^{(l)}_m J_\pm + \hbar \mu^\pm_{l,m} T^{(l)}_{m\pm1}} |\nu_1, j_1, m_1\rangle \qquad (4.126) \\ &= \hbar \sum_{m, m_1} \Big[\mu^\pm_{l,m} \langle l, m; j_1, m_1 | k, q \rangle T^{(l)}_{m\pm1} |\nu_1, j_1, m_1\rangle + \mu^\pm_{j_1, m_1} \langle l, m; j_1, m_1 | k, q \rangle T^{(l)}_m |\nu_1, j_1, m_1 \pm 1\rangle \Big] \\ &= \hbar \sum_{m, m_1} \Big[\mu^\pm_{l, m\mp1} \langle l, m \mp 1; j_1, m_1 | k, q \rangle + \mu^\pm_{j_1, m_1 \mp 1} \langle l, m; j_1, m_1 \mp 1 | k, q \rangle \Big] T^{(l)}_m |\nu_1, j_1, m_1\rangle \\ &\overset{(4.114)}{=} \hbar \mu^\pm_{l,q} \sum_{m, m_1} \langle l, m; j_1, m_1 | k, q \pm 1 \rangle \, T^{(l)}_m |\nu_1, j_1, m_1\rangle = \hbar \mu^\pm_{l,q} |\tilde{\nu}, k, q+1\rangle \,. \qquad (4.127) \end{aligned}$$

Ein Vergleich mit (4.80) und (4.82) zeigt, dass sich die Zustände $|\tilde{\nu}, k, q\rangle$ (bei festen $\tilde{\nu}, k$) wie eine irreduzible Darstellung $\mathcal{D}_k$ zum Spin-k transformieren. Zustände zu verschiedenen Darstellung sind orthogonal und damit gilt $\langle \nu_2, j_2, m_2 | \tilde{\nu}, k, q \rangle = 0$ außer für $k = j_2$ und $q = m_2$.[9]

[9] Dies folgt mit $\boldsymbol{J}^2 |\tilde{\nu}, k, q\rangle = \hbar^2 k(k+1) |\tilde{\nu}, k, q\rangle$ und $\boldsymbol{J}^2 |\nu_2, j_2, m_2\rangle = \hbar^2 j_2(j_2+1) |\nu_2, j_2, m_2\rangle$ aus $0 = \langle \nu_2, j_2, m_2 | \boldsymbol{J}^2 | \tilde{\nu}, k, q\rangle - \langle \tilde{\nu}, k, q | \boldsymbol{J}^2 | \nu_2, j_2, m_2 \rangle^* = (k - j_2)(k + j_2 + 1) \langle \nu_2, j_2, m_2 | \tilde{\nu}, k, q \rangle$. Die zweite Auswahlregel erhält man aus $0 = \langle \nu_2, j_2, m_2 | J_3 | \tilde{\nu}, k, q\rangle - \langle \tilde{\nu}, k, q | J_3 | \nu_2, j_2, m_2 \rangle^* = \hbar(q - m_2) \langle \nu_2, j_2, m_2 | \tilde{\nu}, k, q \rangle$.

Da in der Ausreduktion von $\mathcal{D}_l \otimes \mathcal{D}_{j_1}$ die Darstellung $\mathcal{D}_k$ nur einmal vorkommt,[10] können wir die Transformation (4.124) umkehren mit

$$T^{(l)}_m |\nu_1, j_1, m_1\rangle = \sum_{k,q} \langle l, m; j_1, m_1 | k, q\rangle \, |\tilde{\nu}, k, q\rangle \,. \tag{4.128}$$

Für den Beweis des Theorems müssen wir nur noch zeigen, dass

$$\langle \nu_2, j_2, m_2 | \tilde{\nu}, j_2, m_2\rangle = c \tag{4.129}$$

mit einer von m_2 unabhängigen Konstanten c. Dies folgt aber rekursiv (startend von $m_2 = j_2$) aus

$$\begin{aligned}\hbar\mu^+_{j_2,m_2-1}\langle \nu_2, j_2, m_2 | \tilde{\nu}, j_2, m_2\rangle &= \langle \tilde{\nu}, j_2, m_2 | J_+ | \nu_2, j_2, m_2 - 1\rangle^* = \langle \nu_2, j_2, m_2 - 1 | J_- | \tilde{\nu}, j_2, m_2\rangle \\ &= \hbar\mu^-_{j_2,m_2}\langle \nu_2, j_2, m_2 - 1 | \tilde{\nu}, j_2, m_2 - 1\rangle \,, \end{aligned} \tag{4.130}$$

da $\mu^-_{j_2,m_2} = \mu^+_{j_2,m_2-1} \neq 0$ für $j_2 \geq m_2 > -j_2$.

Beispiel

Optische Auswahlregeln: Die Wechselwirkung eines Elektrons mit einem schwachen Lichtfeld wird beschrieben durch die Dipolwechselwirkung ($\boldsymbol{\mathcal{E}}$ ist das elektrische Feld am Ursprung)

$$V_{\text{ww}} = e\,\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}} \,. \tag{4.131}$$

Die Absorption und Emission von Licht hängt daher von den Matrixelementen des Dipoloperators $\boldsymbol{d} = -e\boldsymbol{r}$ ab. Der Dipoloperator ist ein polarer Vektor. Damit ist $\boldsymbol{d}$ ein Tensoroperator zum Spin-1. Wir erhalten damit die optischen Auswahlregeln für die Übergänge mit $\Delta m = m' - m$, $\Delta l = l' - l$

$$\langle l', m' | \boldsymbol{d} | l, m\rangle = 0, \qquad \text{außer } \Delta m = 0, \pm 1 \text{ und } \Delta l = 0, \pm 1. \tag{4.132}$$

Zudem verschwindet das Matrixelement mit $l = l' = 0$. Wir werden später sehen, dass die Zustände $|l, m\rangle$ die Parität $(-1)^l$ haben. Damit erhält man zusätzlich, dass $\Delta l = 0$ verboten ist.

4.6 Zentralkraftproblem

Im Folgenden untersuchen wir stationäre Zustände im Zentralpotential $V(\boldsymbol{r}) = V(r)$ mit dem Radius $r = |\boldsymbol{r}|$. Der Hamiltonoperator auf $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$ ist gegeben durch

$$H = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) \,. \tag{4.133}$$

[10] Das Wigner-Eckart-Theorem folgt auch direkt aus dem schurschen Lemma, sobald man gezeigt hat, dass $T^{(l)}_q |\nu_1, j_1, m_1\rangle$ mit $\mathcal{D}_l \otimes \mathcal{D}_{j_1}$ transformiert. Falls die Darstellung mehrfach vorkommen würde, hätte man einfach pro Darstellung eine Konstante.

Die Rotation wird durch den Drehimpulsoperator $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} = -i\hbar \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{\nabla}$ erzeugt. Auf Grund der Rotationssymmetrie des Problems vertauschen die Operatoren $\boldsymbol{L}^2, L_3$ mit dem Hamiltonoperator. Das Eigenwertproblem $H\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})$ kann damit auf die Eigenräume $|l, m\rangle$ zu den Operatoren $\boldsymbol{L}^2, L_3$ reduziert werden. Deshalb werden wir zuerst das Eigenwertproblem des Drehimpulsoperators auf $\mathcal{H}$ untersuchen.

Das Drehimpulsquadrat ist gegeben durch $\boldsymbol{L}^2 = (\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p})^2$. Wir würden gerne die Vektoridentität $(\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p})^2 = \boldsymbol{r}^2\boldsymbol{p}^2 - (\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{p})^2$ verwenden. Allerdings gilt diese nicht direkt, da die Operatoren nicht kommutieren. Darum muss man die Ordnung der Operatoren beibehalten und erhält stattdessen (mit $[p_k r_k, p_j] = p_k[r_k, p_j] = i\hbar\delta_{jk}p_j$)

$$\boldsymbol{L}^2 = (\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p})\cdot(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}) = \sum_{j,k}\big[r_j \overbrace{p_k r_j}^{=r_j p_k - i\hbar\delta_{kj}} p_k - r_j \overbrace{p_k r_k p_j}^{=p_j r_k p_k - i\hbar(1-\delta_{jk})p_j}\big] = \boldsymbol{r}^2\boldsymbol{p}^2 - i\hbar(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}) - (\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p})^2 + 2i\hbar(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p})\,.$$

In Polarkoordinaten ist $\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{p} = -i\hbar\, \boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{\nabla} = -i\hbar\, r\partial/\partial r$. Damit folgt

$$\frac{\boldsymbol{L}^2}{\hbar^2} = -r^2\Delta + \left(r\frac{\partial}{\partial r}\right)^2 + r\frac{\partial}{\partial r} = -r^2\Delta + r\frac{\partial^2}{\partial r^2}r \tag{4.134}$$

oder äquivalent

$$\boldsymbol{p}^2 = -\hbar^2\Delta = -\frac{\hbar^2}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\boldsymbol{L}^2}{r^2}\,. \tag{4.135}$$

Der zweite Term entspricht der Drehimpulsbarriere in der Mechanik.

Kugelflächenfunktionen: Wir gehen zu *Kugelkoordinaten* über, so dass wir die Rotationssymmetrie direkt ausnutzen können. Kugelkoordinaten (r, θ, φ) sind gegeben durch

$$\boldsymbol{r} = r\,\boldsymbol{e}_r, \quad \text{mit} \qquad \boldsymbol{e}_r = \sin\theta\cos\varphi\,\boldsymbol{e}_1 + \sin\theta\sin\varphi\,\boldsymbol{e}_2 + \cos\theta\,\boldsymbol{e}_3\,, \tag{4.136}$$

dabei ist $r > 0$ und $(\theta, \varphi) \in \Omega = S^2$ mit $d\Omega = d(\cos\theta)d\varphi$.

Drehungen lassen r invariant, deshalb wirkt $\boldsymbol{L}$ nur auf $L^2(\Omega)$. Die Drehung um die z-Achse wird erzeugt durch L_3. In Kugelkoordinaten hat diese Erzeugende die Form

$$(L_3\psi)(\theta, \varphi) = -i\hbar\frac{d}{d\alpha}\psi(\theta, \varphi + \alpha)\Big|_{\alpha=0} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi(\theta, \varphi)\,. \tag{4.137}$$

Eine (infinitesimale) Drehung um die x-Achse ändert die Ortskoordinate (mit $r = 1$) wie [vgl. (4.46)]

$$\boldsymbol{e}_r(\alpha) = \boldsymbol{e}_r + \alpha\,\boldsymbol{e}_1 \times \boldsymbol{e}_r + O(\alpha^2) = \boldsymbol{e}_r - \alpha\cos\theta\,\boldsymbol{e}_2 + \alpha\sin\theta\sin\varphi\,\boldsymbol{e}_3 + O(\alpha^2)\,. \tag{4.138}$$

In Kugelkoordinaten ist dies[11]

$$\theta(\alpha) = \theta - \alpha\sin\varphi + O(\alpha^2), \qquad \varphi(\alpha) = \varphi - \alpha\cot\theta\cos\varphi + O(\alpha^2)\,. \tag{4.139}$$

[11] Aus (4.138) erhält man $\cos[\theta(\alpha)] = \cos\theta + \alpha\sin\theta\sin\varphi + O(\alpha^2)$ und $\tan[\varphi(\alpha)] = \tan\varphi - \alpha\cot\theta/\cos\varphi + O(\alpha^2)$. Die Gleichung (4.139) ergibt sich durch Linearisierung.

Damit ist die x-Komponente des Drehimpulsoperators gegeben durch

$$(L_1\psi)(\theta,\varphi) = -i\hbar\frac{d}{d\alpha}\psi(\theta(\alpha),\varphi(\alpha))\Big|_{\alpha=0} = i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\psi(\theta,\varphi)\,. \tag{4.140}$$

Die y-Komponente erhält man aus dem Kommutator (4.57)

$$\begin{aligned} L_2 &= \frac{i}{\hbar}[L_1,L_3] = i\hbar[\sin\varphi\,\partial_\theta + \cot\theta\cos\varphi\,\partial_\varphi,\partial_\varphi] = i\hbar[\sin\varphi,\partial_\varphi]\partial_\theta + i\hbar[\cos\varphi,\partial_\varphi]\cot\theta\,\partial_\varphi \\ &= i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\,. \end{aligned} \tag{4.141}$$

Für die weitere Rechnung sind die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

$$L_\pm = L_1 \pm iL_2 = e^{\pm i\varphi}\left(\pm\hbar\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\,L_3\right) \tag{4.142}$$

wichtig.

Wir suchen nach *Kugelflächenfunktionen* $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$, welche sich mit der Darstellung $\mathcal{D}_l$ unter $\boldsymbol{L}$ transformieren. Dafür muss gelten [siehe (4.80) und (4.82)]

$$\begin{aligned} L_3Y_{l,m} &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}Y_{l,m} = \hbar mY_{l,m}, \\ L_\pm Y_{l,m} &= e^{\pm i\varphi}\left(\pm\hbar\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\,L_3\right)Y_{l,m} = \hbar\mu^\pm_{l,m}Y_{l,m\pm1}\,. \end{aligned} \tag{4.143}$$

Die Gleichung (4.143) wird gelöst durch

$$Y_{l,m}(\theta,\varphi) = e^{im\varphi}f_{l,m}(\theta)\,. \tag{4.144}$$

Zur Bestimmung von $f_{l,m}(\theta)$ benutzen wir zuerst $L_+Y_{l,l} = 0$,

$$e^{i\varphi}\left(\hbar\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\,L_3\right)Y_{l,l} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial}{\partial\theta} - l\cot\theta\right)f_{l,l} = 0, \tag{4.145}$$

mit der Lösung $f_{l,l}(\theta) = \sin^l\theta$. Damit f bei $\theta = 0$ analytisch ist, brauchen wir $l = 0,1,2,\ldots$. Es sind somit nur ganzzahlige Darstellungen erlaubt. Nach der Normierung auf Ω, erhalten wir die Kugelflächenfunktion[12]

$$Y_{l,l}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l\,l!}\sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}(2l)!}\,\sin^l\theta\,e^{il\varphi}\,. \tag{4.146}$$

Die restlichen Kugelflächenfunktionen erhält man einfach durch sukzessives Anwenden von L_- mit dem Resultat[13]

$$Y_{l,m}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l\,l!}\sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}}\,\frac{e^{im\varphi}}{\sin^m\theta}\left(\frac{d}{d\cos\theta}\right)^{l-m}\sin^{2l}\theta\,. \tag{4.147}$$

[12] Der Faktor $(-1)^l$ kommt von der Condon–Shortley Phasenkonvention.

[13] Man benutzt dazu, dass Faktor $e^{-i\varphi}$ (in L_-) L_3 um $\hbar$ erniedrigt. Zudem gilt $\sin^{m-1}\theta\,\partial_{\cos\theta}(\sin^m\theta\,f) = -(\partial_\theta + m\cot\theta)f$; das heißt $L^-/(\hbar e^{-i\varphi}) = \sin^{m-1}\theta\,\partial_{\cos\theta}\sin^m\theta$.

$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	
$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} r_3 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$	$Y_{1,\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}(r_1 \pm i r_2) = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin\theta$
$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (2r_3^2 - r_1^2 - r_2^2)$	$Y_{2,\pm1} = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}(r_1 \pm i r_2) r_3 = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin\theta\cos\theta$
$= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$	$Y_{2,\pm2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}(r_1 \pm i r_2)^2 = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{\pm 2i\varphi} \sin^2\theta$

Tabelle 4.1: Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}$ für $l = 0, 1, 2$

Aus der allgemeinen Überlegung (4.79) wissen wir, dass $\boldsymbol{L}^2 Y_{l,m} = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m}$.

Man kann die Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ auch als (homogene) Polynome des Ortsvektors $\boldsymbol{r} = r\boldsymbol{e}_r$ (bei $r = 1$) auffassen. Im Speziellen gilt auf der Einheitskugel $r_3 = \cos\theta$, $r_1 \pm i r_2 = e^{\pm i\varphi} \sin\theta$ und $r_1^2 + r_2^2 + r_3^3 = 1$, vgl. (4.121). Damit folgt

$$Y_{l,m\geq0}(\boldsymbol{r}) = \frac{(-1)^l}{2^l\, l!} \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \frac{(r_1 + i r_2)^m}{(r^2 - z^2)^m} \left(\frac{d}{dz}\right)^{l-m} (r^2 - z^2)^l \Big|_{\substack{z=r_3 \\ r^2 = r_1^2 + r_2^2 + r_3^2}},$$
$$Y_{l,m<0}(\boldsymbol{r}) = (-1)^m Y_{l,|m|}(\boldsymbol{r})^* . \tag{4.148}$$

Aus den allgemeinen Überlegungen (4.83) wissen wir, dass eine Kugelflächenfunktion $Y_{l,m}$ sich wie ein Spin-l unter Drehungen transformieren, d.h.

$$Y_{l,m}(R_{\boldsymbol{e}}(\alpha)\boldsymbol{r}) = (e^{i\alpha \boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{L}/\hbar} Y_{l,m})(\boldsymbol{r}) \overset{(4.143)}{=} \sum_{m'} u^{(l)}_{\boldsymbol{e};m',m}(\alpha) Y_{l,m'}(\boldsymbol{r}) . \tag{4.149}$$

Damit kann man die Kugelflächenfunktionen verwenden, um aus einem Vektoroperator $\boldsymbol{v}$ Tensoroperatoren zu formen.[14] In der Tat gilt [vgl. (4.116)]

$$U_{\boldsymbol{e}}(\alpha) Y_{l,m}(\boldsymbol{v}) U^\dagger_{\boldsymbol{e}}(\alpha) \overset{(U^\dagger U = 1)}{=} Y_{l,m}\big[U_{\boldsymbol{e}}(\alpha) \boldsymbol{v} U^\dagger_{\boldsymbol{e}}(\alpha)\big] \overset{(4.51)}{=} Y_{l,m}(R_{\boldsymbol{e}}(\alpha)\boldsymbol{v}) = \sum_{m'} u^{(l)}_{\boldsymbol{e};m',m}(\alpha) Y_{l,m'}(\boldsymbol{v}) .$$

Somit ist $Y_l(\boldsymbol{v})$ ein Tensoroperator zum Spin-l. Für den Ortsvektor $\boldsymbol{r}$ nennt man $Y_l(\boldsymbol{r})$ auch *Multipolmomente*.

Beispiele für die einfachsten Kugelflächenfunktionen sind in der Tabelle 4.1 gegeben. Wir erhalten damit das Dipolmoment (Spin-1)

$$Y_{1,0}(\boldsymbol{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\, r_3, \quad Y_{1,\pm}(\boldsymbol{r}) = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\, (r_1 \pm i r_2) . \tag{4.150}$$

Die Kugelflächenfunktionen haben eine wohldefinierte Parität. Die Paritätsoperation $P\colon \boldsymbol{r} \mapsto -\boldsymbol{r}$ ist äquivalent zu $\theta \mapsto \pi - \theta$, $\varphi \mapsto \varphi + \pi$, somit transformiert $e^{im\varphi} \mapsto$

[14] Wir benötigen, dass die einzelnen Komponenten von $\boldsymbol{v}$ vertauschen $[v_j, v_k] = 0$.

$(-1)^m\, e^{im\varphi}$, $\sin\theta \mapsto \sin\theta$, $\cos\theta \mapsto -\cos\theta$ und wir erhalten [vgl. (4.147)]

$$P\,Y_{l,m}(\theta,\varphi) = (-1)^l Y_{l,m}(\theta,\varphi), \qquad \begin{cases} l \text{ gerade:} & \text{gerade unter } P, \\ l \text{ ungerade:} & \text{ungerade unter } P. \end{cases} \tag{4.151}$$

Man kann zeigen, dass in $L^2(\Omega)$ jeder ganzzahlige Spin genau einmal vorkommt. Die $Y_{l,m}$ sind damit vollständig auf $L^2(\Omega)$ und orthonormiert,

$$\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} Y_{l,m}(\theta,\varphi)Y^*_{l,m}(\theta',\varphi') = \delta(\cos\theta-\cos\theta')\delta(\varphi-\varphi'), \tag{4.152}$$

$$\int Y^*_{l,m}(\theta,\varphi)Y_{l',m'}(\theta,\varphi)\,d\Omega = \delta_{ll'}\delta_{mm'}. \tag{4.153}$$

Radiale Wellengleichung: Mit diesen Vorüberlegungen sind wir bereit, die stationäre Schrödingergleichung

$$\left[\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}+V(r)\right]\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \quad \overset{(4.135)}{\Rightarrow} \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2mr}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\boldsymbol{L}^2}{2mr^2}+V(r)\right]\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})$$

für eine Zentralkraftproblem zu lösen. Wegen der Drehsymmetrie gehen wir über zu Kugelkoordinaten und wählen den Separationsansatz

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \frac{u(r)}{r}\,Y_{l,m}(\theta,\varphi), \qquad \boldsymbol{L}^2\,Y_{l,m} = \hbar^2\,l(l+1)\,Y_{l,m}\,. \tag{4.154}$$

Die *radiale Wellenfunktion* $u(r)$ ist für $r>0$ definiert. Es gilt die Normierung

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int_0^\infty dr \int_\Omega d\Omega\, r^2|\psi(\boldsymbol{r})|^2 = \int_0^\infty dr\,|u(r)|^2 \underbrace{\int_\Omega d\Omega\,|Y_{l,m}(\theta,\varphi)|^2}_{=1} = \int_0^\infty |u(r)|^2\,dr \tag{4.155}$$

und damit ist $u \in L^2([0,\infty[)$. Es gilt zudem $u(0)=0$ (und somit $u\in\mathcal{H}_{\mathrm{HR}}$), da ansonsten $\psi \propto r^{-1}$ für kleine r und $-\Delta\psi = 4\pi\delta^{(3)}(\boldsymbol{r})$.

Damit verbleibt das *Radialproblem*

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m\,r^2}+V(r)}_{V_{\mathrm{eff}}(r)}\right]u(r) = E\,u(r) \tag{4.156}$$

eines Teilchens in einer Dimension im effektiven Potential V_{eff} zu lösen. Nur für $l=0$ ist $V_{\mathrm{eff}}(r)=V(r)$. Ansonsten wirkt zusätzlich zu $V(r)$ die abstoßende Drehimpulsbarriere auf das Teilchen, siehe Abbildung 4.2.

4.7 Wasserstoffatom

Das Wasserstoffatom kann mit reduzierter Masse und $V(r) = -e^2/r$ auf die Form (4.156) gebracht werden.

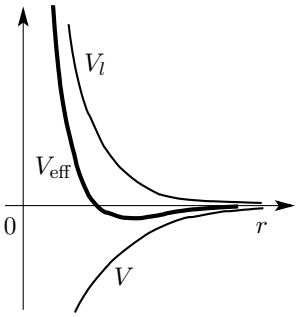


Abbildung 4.2: Der Drehimpuls erzeugt die Potentialbarriere $V_l = \hbar^2 l(l+1)/2mr^2$ und verdrängt die Wellenfunktion aus der Umgebung des Ursprungs. Das Potential $V(r)$ kombiniert sich mit $V_l(r)$ zum effektiven Potential $V_{\text{eff}}(r)$.

2-Körper Problem: Wir wiederholen zuerst die Schwerpunktsseparation: Sei der Hamiltonoperator für zwei wechselwirkende Teilchen mit Massen $m_{1,2}$ ist auf $L^2(\mathbb{R}^6) = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes L^2(\mathbb{R}^3)$ gegeben durch

$$H = \frac{\boldsymbol{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\boldsymbol{p}_2^2}{2m_2} + V(|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|). \tag{4.157}$$

Wir gehen zu Schwerpunkts- und Relativkoordinaten $\boldsymbol{R}$ und $\boldsymbol{r}$ über,

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2, \qquad \boldsymbol{R} = \frac{m_1\boldsymbol{r}_1 + m_2\boldsymbol{r}_2}{m_1 + m_2}; \tag{4.158}$$

ebenso für die (konjugierten) Impulse

$$\boldsymbol{p} = \frac{m_2\boldsymbol{p}_1 - m_1\boldsymbol{p}_2}{m_1 + m_2}, \qquad \boldsymbol{P} = \boldsymbol{p}_1 + \boldsymbol{p}_2. \tag{4.159}$$

Wir definieren die reduzierte und die totale Masse

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \qquad M = m_1 + m_2. \tag{4.160}$$

Die Kettenregel besagt

$$\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}_1} = \frac{m_1}{M}\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{R}} + \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}, \qquad \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}_2} = \frac{m_2}{M}\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{R}} - \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}\,. \tag{4.161}$$

Wir erhalten

$$\boldsymbol{p} = -\frac{i\hbar}{M}\left(m_2\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}_1} - m_1\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}_2}\right) = -i\hbar\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}, \qquad \boldsymbol{P} = -i\hbar(\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}_1} + \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}_2}) = -i\hbar\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{R}}\,. \tag{4.162}$$

Wie gewünscht sind $\boldsymbol{P}$ und $\boldsymbol{p}$ die konjugierten Impulse zu $\boldsymbol{R}$ und $\boldsymbol{r}$. Der Hamiltonoperator hat in Relativ- und Schwerpunktskoordinaten die Form

$$H = \frac{\boldsymbol{P}^2}{2M} + \frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu} + V(r)\,. \tag{4.163}$$

Der Hamiltonoperator H erlaubt die Separation

$$\psi(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}) = \phi(\boldsymbol{R}) \otimes \psi(\boldsymbol{r}) \tag{4.164}$$

in Schwerpunkts- und Relativbewegung. Es ergeben sich damit zwei unabhängige Schrödingergleichungen

$$\frac{\boldsymbol{P}^2}{2M}\phi(\boldsymbol{R}) = E_S\phi(\boldsymbol{R}) \quad \text{und} \quad \left[\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu} + V(r)\right]\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{4.165}$$

zu der Gesamtenergie $E_S + E$. Die erste Gleichung beschreibt die freie Bewegung des Schwerpunktes (vgl. Kapitel 2.6), die zweite die Relativbewegung. Die Schwerpunktsbewegung haben wir schon untersucht. Die Relativbewegung ist ein Zentralkraftproblem im Potential $V(r)$.

Wasserstoffatom: Das Relativproblem (wir verwenden, dass $\mu \approx m = m_e$, da $m_p \gg m_e$ für das Wasserstoffproblem) ist ein zentralsymmetrisches Problem mit dem Coulombpotential $V(r) = -Ze^2/r$. Dabei ist $Z = 1$ die Kernladungszahl. Das Radialproblem zum festen Drehimpuls $\hbar l$ ist gegeben durch (*Wasserstoffproblem*)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r}\right]u(r) = Eu(r). \tag{4.166}$$

Es ist nützlich die Energie und Länge durch a_B und E_R auszudrücken, siehe (1.32) und (1.33). Da wir an gebundenen Zuständen mit $E < 0$ interessiert sind, setzen wir

$$E = -\frac{Z^2 E_R}{n^2} = -\frac{Z^2 me^4}{2\hbar^2 n^2}, \qquad r = \frac{na_B}{2Z}x = \frac{n\hbar^2 x}{2Zme^2}, \tag{4.167}$$

wobei x die (dimensionslose) Position beschreibt und n die (dimensionslose) Energie. Bis jetzt haben wir noch keine Quantisierungsbedingung und somit sind noch alle Energien $n \geq 0$ erlaubt. Später werden wir sehen, dass n eine natürliche Zahl sein muss.

Wir schreiben die radiale Wellenfunktion (auf dem Hilbertraum $\mathcal{H}_{\text{HR}}$) als

$$u(r) = \sqrt{\frac{2Z}{na_B}}\, f(x), \tag{4.168}$$

wobei der Vorfaktor dafür sorgt, dass $f(x)$ genau dann auf 1 normiert ist wenn auch $u(r)$ normiert ist. Mit den neuen Variablen geht die Gleichung (4.166) über in

$$\underbrace{\left[-x\frac{d^2}{dx^2} + \frac{l(l+1)}{x} + \frac{x}{4}\right]}_{=N} f(x) = nf(x)\,. \tag{4.169}$$

Das Wasserstoffproblem ist damit äquivalent dazu, die Eigenzustände $f_n(x)$ und Eigenwerte n des Operators N zu finden. Man beachte, dass N wegen der Transformation von u auf f nicht hermitesch ist; siehe auch Fussnote 16.

Wir werden analog zum harmonischen Oszillator vorgehen und die Operatoren N_+ (Erzeugungsoperator) und N_- (Vernichtungsoperator) einführen mit

$$N_\pm = \pm x\frac{d}{dx} - \frac{x}{2} + N\,. \tag{4.170}$$

Die für uns relevanten Kommutatoren sind [vgl. (3.122) und (3.123)]

$$[N, N_\pm] = \pm\underbrace{[N, x\partial_x]}_{=-\frac{x}{2}+N} - \underbrace{[N, \tfrac{1}{2}x]}_{=-x\partial_x} = \pm N_\pm\,. \tag{4.171}$$

Startend von einem Eigenzustand $|n\rangle$ von N zum Eigenwert n gilt

$$NN_+|n\rangle = \big([N, N_+] + N_+N\big)|n\rangle = N_+|n\rangle + N_+N|n\rangle = (n+1)N_+|n\rangle\,. \tag{4.172}$$

Damit ist $N_+|n\rangle \propto |n+1\rangle$. Analog findet man $N_-|n\rangle \propto |n-1\rangle$. Das Spektrum von N ist nach unten beschränkt und die Leiter $|n\rangle \overset{N_-}{\mapsto} |n-1\rangle\cdots$ muss abbrechen.[15] Bezeichnen wir den Eigenwert des letzten Zustandes mit $\bar{n}$, bedeutet dies

$$0 = N_-f_{\bar{n}}(x) = \left[-x\frac{d}{dx} - \frac{x}{2} + N\right] f_{\bar{n}}(x) = \left[-x\frac{d}{dx} - \frac{x}{2} + \bar{n}\right] f_{\bar{n}}(x) \tag{4.173}$$

mit der allgemeinen Lösung (c ist die Normierungskonstante)

$$f_{\bar{n}}(x) = c\,g_{\bar{n}}(x), \quad g_{\bar{n}}(x) = x^{\bar{n}}e^{-x/2}\,. \tag{4.174}$$

Wir werden im Folgenden die unnormierten Eigenzustände mit g bezeichnen, um sie von den normieren Zuständen f zu unterscheiden. Wir müssen noch sicherstellen, dass $g_{\bar{n}}$ auch wirklich ein Eigenzustand von N zum Eigenwert $\bar{n}$ ist. Eine direkte Rechnung zeigt

$$Ng_{\bar{n}} = \left[-x\frac{d^2}{dx^2} + \frac{l(l+1)}{x} + \frac{x}{4}\right] g_{\bar{n}} = \bar{n}g_{\bar{n}} + \frac{l(l+1) - \bar{n}(\bar{n}-1)}{x}g_{\bar{n}}\,. \tag{4.175}$$

Für einen Eigenzustand muss der letzte Term verschwinden. Es gilt daher $\bar{n} = l+1$. Die zweite Lösung mit $\bar{n} = -l$ muss verworfen werden, da diese nicht normierbar ist.

Damit haben wir das Spektrum bestimmt: zu einem festen Drehimpuls l ist der Grundzustand des Wasserstoffatoms die Eigenfunktion g_{l+1} zu der Energie $-Z^2E_R/(l+1)^2$. Der absolute Grundzustand ist der Zustand mit $(n, l) = (1, 0)$. Ausgehend von den Zuständen g_{l+1} zu den Quantenzahlen $(n, l) = (l+1, l)$ kann man den Rest des Spektrums durch Anwenden von N_+ erhalten, siehe Abbildung 4.3. Dabei erhöht N_+ die Quantenzahl n jeweils um 1. Das Spektrum, gegeben durch

$$E_{n,l} = E_n = -\frac{Z^2E_R}{n^2}, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \quad \text{(Hauptquantenzahl)}, \tag{4.176}$$

[15] Für einen formalen Beweis zeigt man einfach, dass $(f, Nf) \geq 0$ mit f beliebig.

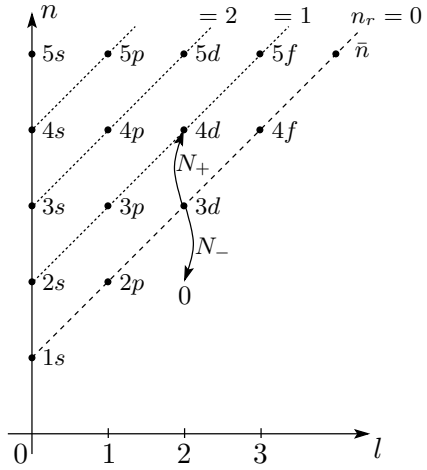
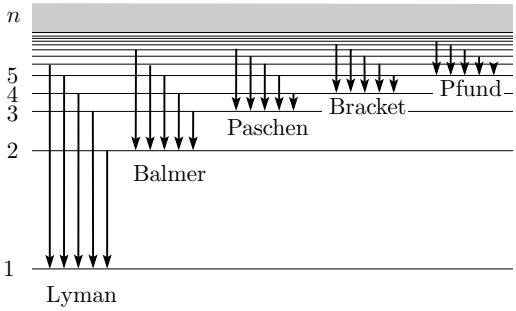


Abbildung 4.3: Quantenzahlen (n, l) des Wasserstoffproblems. Die Drehimpulse zu $l = 0, 1, 2, 3$ werden konventionell durch s, p, d, f bezeichnet. Der Operator N_+ (N_-) erhöht (erniedrigt) n bei festem l. Der absolute Grundzustand ist bei $(1, 0)$. Die Entartung ist n^2.



Endniveau n	Name	Energiebereich
$n = 1$	Lyman	UV
$n = 2$	Balmer	sichtbar
$n = 3$	Paschen	IR
$n = 4$	Bracket	IR
$n = 5$	Pfund	IR

Abbildung 4.4: Übergänge im Wasserstoffatom: Lyman-, Balmer-, Paschen-, Bracket- und Pfund-Serien. Die Lyman Serie liegt im ultraviolett (UV) Bereich mit Energien größer als 10 eV; die Balmer Serie liegt im sichtbaren Bereich mit Energien im Bereich größer als 1,9 eV (rot, cyan, violett); die Paschen Serie liegt im infrarot (IR) Bereich mit Energien größer als 0,65 eV.

hängt damit nicht von l ab.

Die Eigenwerte E_n treten mit den Entartungen

$$D_n = \sum_{l=0}^{n-1} \underbrace{(2l+1)}_{\sum_m} = n^2 \tag{4.177}$$

auf. Die Quantenzahlen n, l, m heißen Hauptquantenzahl n, Neben- oder Bahndrehimpulsquantenzahl l, und magnetische Quantenzahl m. Die zusätzliche Entartung in l ist eine Konsequenz der Tatsache, dass die mechanischen Bahnen im Coulombpotential geschlossen sind. Wird der Spin berücksichtigt verdoppelt sich die Entartung auf $D_n = 2n^2$. Die optischen Auswahlregeln verlangen, dass für die Übergänge $\Delta l = 1$ gilt. Sie gehören zu einer der Serien in der Abbildung 4.4.

Für den Zustand $g_{n,l}$ $(n \geq l + 1)$ muss man N_+ insgesamt n_r-mal auf g_{l+1} anwenden ($n_r = n - l - 1$ ist die radiale Quantenzahl). Die unnormierten Eigenzustände zum

Eigenwert n sind daher gegeben durch

$$g_{n,l}(x) = N_+^{n_r}(x^{l+1}e^{-x/2}), \qquad \text{mit } N g_{n,l}(x) = n g_{n,l}(x)\,. \tag{4.178}$$

Der Zustand $g_{l+1}(x) = x^{l+1}e^{-x/2}$ entspricht bei festem $n = l+1$ dem Zustand mit dem höchsten Drehimpuls. Die Wellenfunktion hat das Maximum bei $\bar{x} = 2n$. Mit

$$\ln g_{n,n-1}(x) = \ln g_{l+1}(x) = \ln g_{l+1}(\bar{x}) - \frac{(x-\bar{x})^2}{8n} + O(x-\bar{x})^3 \tag{4.179}$$

erhalten wir, dass die typische Ausdehnung ξ gegeben ist durch $\xi = 2n^{1/2}$. Für große l ist das Teilchen daher relativ scharf positioniert ($\xi \ll \bar{x}$). Im Zustand $g_{n,n-1}$ führt das Teilchen daher eine „Kreisbahn“ mit Radius $\bar{r} \simeq n a_B \bar{x}/Z \simeq n^2 a_B/Z$ aus, vgl. (1.32).

Wir haben bis jetzt das Spektrum bestimmt und die Eigenfunktionen bis auf die Normierung erhalten. In der folgenden Rechnung bestimmen wir die Normierung mit dem Resultat (4.186). Wir werden wie zuvor bei festem l rechnen und daher den Index l unterdrücken. Wir benötigen die Beziehungen

$$N_- N_+ = N(N+1) - l(l+1) \qquad \text{und} \qquad x = 2N - N_+ - N_-\,. \tag{4.180}$$

Das natürliche Skalarprodukt des Problems ist

$$(f,g) = \int_0^\infty \frac{f^*(x)g(x)}{x}\,dx, \qquad \langle f|g\rangle = (f, xg), \qquad \text{mit } f,g \in \mathcal{H}_{\text{HR}}\,. \tag{4.181}$$

Bezüglich diesem Skalarprodukt sind N_- und N_+ zueinander adjungierte Operatoren mit $(N_+ f, g) = (f, N_- g)$. Zudem ist N bezüglich $(\cdot,\cdot)$ hermitesch, so dass die Eigenfunktionen g_n orthogonal sind mit $(g_n, g_m) = 0$, $n \neq m$.[16]

Wir berechnen zunächst die Normierung von g_n bezüglich $(\cdot,\cdot)$. Wir finden die Rekursionsbeziehung

$$(g_{n+1}, g_{n+1}) = (N_+ g_n, N_+ g_n) = (g_n, N_- N_+ g_n) = \underbrace{[n(n+1) - l(l+1)]}_{=(n-l)(n+l+1)=c_n}(g_n, g_n)\,. \tag{4.182}$$

Bei $n_r = 0$ haben wir $g_{\bar{n}}(x) = x^{l+1}e^{-x/2}$ ($\bar{n} = l+1$) mit der Normierung

$$(g_{\bar{n}}, g_{\bar{n}}) = \int_0^\infty x^{2l+1}e^{-x}\,dx = (2l+1)!\,. \tag{4.183}$$

Daraus folgt

$$(g_n, g_n) = c_{n-1}\,(g_{n-1}, g_{n-1}) = c_{n-1}\cdots c_{\bar{n}}\,(2l+1)! = n_r!\,(n+l)!\,. \tag{4.184}$$

[16] Die Zustände f_n (und g_n) sind *nicht* orthogonal bezüglich $\langle\cdot|\cdot\rangle$. Das ist der Grund warum die Normierung so trickreich ist. Die Zustände $u(r)$ sind allerdings wieder orthogonal mit $\langle u_m|u_n\rangle = 0$, $m \neq n$. Es gilt $\langle f_m|f_n\rangle \neq \langle u_m|u_n\rangle$, weil die Transformation $x \mapsto r$ von n abhängt!

Die Normierung bezüglich dem Standardskalarprodukt ergibt sich dann mit

$$\begin{aligned}\langle g_n|g_n\rangle = (g_n, xg_n) &= 2(g_n, Ng_n) - \underbrace{(g_n, \overbrace{N_+ g_n}^{=g_{n+1}})}_{=0} - \underbrace{(g_n, N_- g_n)}_{=(N_+ g_n, g_n)=0} = 2n(g_n, g_n) \\ &= 2n\, n_r!\,(n+l)!\,. \end{aligned} \tag{4.185}$$

Damit haben wir gezeigt, dass die normierten Radialfunktionen des Wasserstoffatoms gegeben sind durch

$$f_{n,l}(x) = \frac{1}{\sqrt{2n\, n_r!\,(n+l)!}} g_{n,l}(x) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}}\, x^{l+1} L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)\, e^{-x/2} \tag{4.186}$$

mit

$$L_{n_r}^{(2l+1)}(x) = \frac{1}{n_r!} x^{-(l+1)} e^{x/2} N_+^{n_r}(x^{l+1} e^{-x/2}) \tag{4.187}$$

den zugeordneten Laguerre-Polynomen vom Grad n_r.

Wir erhalten damit die (normierten) Eigenzustände des Wasserstoffproblems

$$\psi_{n,l,m}(\boldsymbol{r}) = \sqrt{\frac{2Z}{na_B}}\, \frac{f_{n,l}(2Zr/na_B)}{r} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \tag{4.188}$$

zu den Eigenwerten

$$E_n = -\frac{Z^2 E_R}{n^2}\,. \tag{4.189}$$

Kapitel 5

Näherungsmethoden

Die wenigsten Probleme sind exakt lösbar und wir müssen auf approximative Lösungsmethoden zurückgreifen. Dazu stehen folgende Ansätze zur Verfügung:

1) Das Problem durch ein exakt lösbares Problem zu nähern.

2) Numerische Lösung via Computer – diese Strategie liefert genaue Zahlen, hilft dem Verständnis aber oft wenig.

3) Variationsansatz: Suche unter einer Familie von Lösungen die Beste – dies setzt ein Verständnis der Lösung (für den Ansatz) voraus.

4) Störungsrechnung: Systematische Verbesserung der Lösung.

Wir haben in den vorhergehenden Kapiteln einige exakte Lösungen vorgestellt. Viele Probleme können auf den harmonischen Oszillator zurückgeführt werden. Der Punkt 2) wird in anderen Vorlesungen behandelt. Wir starten mit dem Variationsansatz. Auf die Störungsrechnung gehen wir in Kapitel 5.2 ein. Man beachte, dass auch die WKB-Näherung aus Kapitel 2.9 für große Quantenzahlen sehr gute Resultate liefert.

5.1 Variationsprinzip

Die Variationsrechnung basiert auf dem Rayleigh-Ritz *Variationsprinzip*. Sei ψ ein beliebiger Zustand ($\|\psi\| = 1$), H ein Hamiltonoperator mit Grundzustandsenergie E_1, dann gilt

$$\langle\psi|H|\psi\rangle \geq E_1\,. \tag{5.1}$$

In Worten „Die Grundzustandsenergie ist der kleinste Erwartungswert der Energie“. Für den Beweis führen wir die vollständige Eigenbasis ψ_n zu H ein.[1] Wir erhalten

$$\begin{aligned}\langle\psi|H|\psi\rangle &= \sum_n \langle\psi|n\rangle \underbrace{\langle n|H|n\rangle}_{E_n \geq E_1} \langle n|\psi\rangle \\ &\geq E_1\,. \end{aligned} \tag{5.2}$$

Diese Gleichung erlaubt uns eine *obere* Grenze zur Grundzustandsenergie zu erhalten. Das Rayleigh-Ritz-Prinzip erlaubt auch angeregte Zustände abzuschätzen. Falls der Grundzustand ψ_1 bekannt ist, dann ergibt der kleinste Erwartungswert der Energie im Zustand $\psi^\perp$ mit $\langle\psi_1|\psi^\perp\rangle = 0$ den ersten angeregten Zustand. Für nichtentartete Probleme lässt sich das Prinzip iterieren.

Im Allgemeinen gilt das *Min-Max-Prinzip*

$$E_n = \min_{\dim M = n} \max_{\psi\in M} \langle\psi|H|\psi\rangle \tag{5.3}$$

wobei das Minimum über alle Unterräume M der Dimension n zu nehmen ist und stets $\|\psi\| = 1$ vorausgesetzt wird.

Weiter lassen sich auch Symmetrien ausnutzen. Sei $\mathsf{SO}(3)$ eine Symmetrie von H. Die Anwendung des Rayleigh-Ritz-Prinzips in den Unterräumen $\mathcal{H}_l$ zum Drehimpuls $\boldsymbol{L}^2 = \hbar^2 l(l+1)$ ergibt eine Schranke für die kleinste Energie mit Drehimpuls $\hbar^2 l(l+1)$.

Wir können auch *untere* Grenzen erhalten, dies ist im Allgemeinen jedoch viel schwieriger. Mit $H \geq H^{(0)}$ und $H^{(0)}$ lösbar mit den Eigenenergien $E_n^{(0)}$, erhalten wir aus dem Min-Max-Prinzip[2] die untere Schranke

$$E_n \geq E_n^{(0)}, \qquad n = 1, 2, \ldots \tag{5.4}$$

Beispiel: Heliumatom Das Heliumatom besteht aus einem Kern mit zwei Elektronen, deren Wechselwirkung wir als Störung auffassen. Wir betrachten nur die elektronischen Freiheitsgrade und beschreiben das Zweiteilchenproblem der Elektronen im Feld des Kerns ($Z = 2$). Der Hamiltonoperator $H = H^{(0)} + H^{(1)}$ auf $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes L^2(\mathbb{R}^3)$ ist gegeben durch

$$H^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - 2e^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right), \qquad H^{(1)} = \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}. \tag{5.5}$$

Der Hamiltonoperator H vertauscht mit der Austauschsymmetrie

$$V\colon \psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) \mapsto \psi(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1)\,. \tag{5.6}$$

[1] Wir setzen der Einfachheit halber voraus, dass H ein diskretes Spektrum hat.

[2] Der Ausdruck $A \geq B$ für zwei hermitesche Operatoren A, B bedeutet, dass $\langle\psi|A|\psi\rangle \geq \langle\psi|B|\psi\rangle$ für alle Zustände ψ.

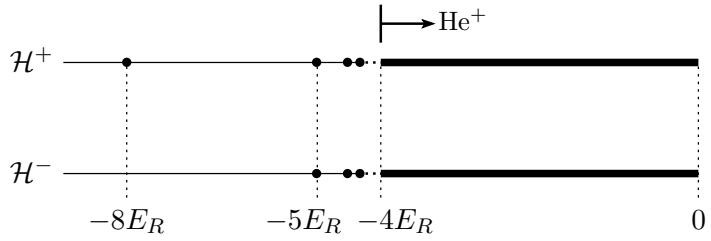


Abbildung 5.1: Spektrum des Heliumatoms ohne Wechselwirkung. Der Grundzustand ist im Sektor $\mathcal{H}^+$ bei der Energie $-8E_R$. Die Ionisationsgrenze ist bei $-4E_R$.

Wir können daher H in den beiden Eigenräumen von V

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^+ &= \{\psi \in \mathcal{H} : V\psi = \psi\} && (\psi \text{ symmetrisch}), \\ \mathcal{H}^- &= \{\psi \in \mathcal{H} : V\psi = -\psi\} && (\psi \text{ antisymmetrisch}) \end{aligned} \tag{5.7}$$

separat diagonalisieren. Das diskrete Spektrum von $H^{(0)}$ ist gegeben durch („zweimal“ Wasserstoffproblem, siehe Abbildung 5.1)

$$E_n^{(0)} = -4E_R \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) \tag{5.8}$$

mit den Eigenfunktionen

$$\begin{aligned} \psi^+_{1,0,0}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) &= \psi_{1,0,0}(\boldsymbol{r}_1) \otimes \psi_{1,0,0}(\boldsymbol{r}_2) \\ \psi^\pm_{n,l,m}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{n,l,m}(\boldsymbol{r}_1) \otimes \psi_{1,0,0}(\boldsymbol{r}_2) \pm \psi_{1,0,0}(\boldsymbol{r}_1) \otimes \psi_{n,l,m}(\boldsymbol{r}_2)\right] \end{aligned} \tag{5.9}$$

mit $\psi_{n,l,m}$ aus (4.188) ($Z = 2$ für das He^{++}-Ion). Wir betrachten dabei nur Zustände unterhalb des Kontinuums bei $-4E_R$, bei dem ein Elektron frei und das Helium zu He^+ ionisiert wird.

Wir werden später das Pauli-Prinzip kennenlernen. Die Symmetrie der Bahnwellenfunktion ψ bedingt eine Symmetrie der Spinwellenfunktion $\chi_{s,m} = |s, m\rangle$. Zustände aus $\mathcal{H}^+$ kommen mit der Singulett Wellenfunktion ($s = 0$) (*Parahelium*), während Zustände aus $\mathcal{H}^-$ (*Orthohelium*) dreifach Spin-entartet sind und mit der Triplett Wellenfunktion ($s = 1$) auftreten.

Der Grundzustand des Heliumatoms hat damit in Wirklichkeit die Struktur

$$\psi(\boldsymbol{r}_1, m_1; \boldsymbol{r}_2, m_2) = \psi^+_{1,0,0}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) \otimes \chi_{0,0}(m_1, m_2), \tag{5.10}$$

wobei $m_j = \pm$ die Spin-Quantenzahlen sind.

Unter dem Einfluss der positiven Störung $H^{(1)}$ werden die Eigenwerte (5.8) nach oben verschoben. Die Ionisationsgrenze $-4E_R$ (zweite Ionisationsenergie) bleibt jedoch unverändert, da der Grundzustand von He^+ von der Abstoßung der Elektronen unberührt bleibt.

Der Grundzustand im Wasserstoffatom hat die Form

$$\psi_{1,0,0}(\boldsymbol{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r/a_B} \,. \tag{5.11}$$

Für den Grundzustand des Heliumatoms machen wir den Variationsansatz

$$\psi^+(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = f(r_1) f(r_2), \qquad f(r) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi a_B^3}} e^{-\alpha r/a_B} \tag{5.12}$$

mit dem Variationsparameter $\alpha > 0$.

Wir müssen den Erwartungswert $\langle \psi^+ | H | \psi^+ \rangle$ berechnen. Wir erhalten

$$\begin{aligned} \langle \Delta_1 \rangle = \langle \Delta_2 \rangle &= -\int (\boldsymbol{\nabla} f)^2 \, dV = -4\pi \int_0^\infty r^2 |f'(r)|^2 \, dr = -\frac{\alpha^2}{a_B^2}, \\ \langle r_1^{-1} \rangle = \langle r_2^{-1} \rangle &= 4\pi \int_0^\infty r |f(r)|^2 \, dr = \frac{\alpha}{a_B}, \end{aligned} \tag{5.13}$$

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|} \right\rangle &= 2 \int d^3 r_1 \, f(r_1)^2 \int_{r_2 \le r_1} d^3 r_2 \, \frac{f(r_2)^2}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|} = 2 \int d^3 r_1 \, \frac{4\pi f(r_1)^2}{r_1} \int_0^{r_1} dr_2 \, r_2^2 f(r_2)^2 \\ &= \frac{\alpha}{a_B} \int_0^\infty dx \, x \, e^{-x} \int_0^x dy \, y^2 \, e^{-y} = \frac{5\alpha}{8 a_B} \,. \end{aligned} \tag{5.14}$$

Für die Berechnung der Wechselwirkungsenergie haben wir in der ersten Zeile verwendet, dass das Coulombpotential einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung außerhalb so ist, als ob sich die gesamte Ladung im Mittelpunkt befindet.

Wir finden damit das Resultat ($E_R = e^2/2a_B$)

$$\langle H^{(0)} \rangle = 2E_R(\alpha^2 - 4\alpha) \qquad \text{und} \qquad \langle H^{(1)} \rangle = 2E_R \frac{5}{8} \alpha \,. \tag{5.15}$$

Die Gesamtenergie wird durch $\alpha = \frac{27}{16}$ minimiert. Damit ergibt sich die folgende obere Schranke

$$E_1 \le -2E_R \left(\frac{27}{16} \right)^2 \approx -5{,}695 E_R \,. \tag{5.16}$$

für die Grundzustandsenergie. Dieses Resultat ist dem gemessenen Wert $E_1 \approx -5{,}807 E_R$ sehr nahe.

Ohne Wechselwirkung würden wir den Wert $\alpha = 2$ finden (Minimum von $H^{(0)}$), da die Ladung $Z = 2$ ist. Das Optimum liegt aber bei $\alpha = 27/16 \le 2$. Jedes Elektron schirmt den Kern für das andere Elektron mit einer effektiven Ladung 5/16 ab, wie in Abbildung 5.2 dargestellt.

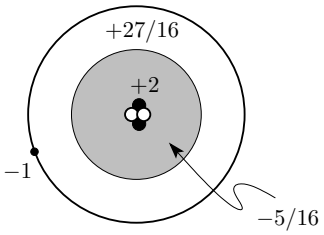


Abbildung 5.2: Abschirmung: das zweite Elektron (Ladung −1) bewegt sich im mittleren Feld des Kerns (Ladung +2) und des ersten Elektrons (effektive Abschirmladung −5/16); auf das zweite Elektron wirkt damit eine effektive Ladung 27/16.

5.2 Störungstheorie

Die Störungsanalyse hängt stark vom Problem ab: wir unterscheiden stationäre von zeitabhängigen Problemen und konzentrieren uns auf diskrete Spektren. Im einfachsten Fall liegt ein nichtentartetes Spektrum vor – wir behandeln deshalb den stationären, nichtentarteten Fall zuerst und analysieren dann entartete Eigenwerte. Zeitabhängige Probleme mit Fermis Goldener Regel schließen die Diskussion ab.

Stationärer, nichtentarteter Fall

Gegeben sei die stationäre Schrödingergleichung

$$H|n\rangle = (H^{(0)} + \varepsilon H^{(1)})|n\rangle = E_n|n\rangle. \tag{5.17}$$

mit ε einem kleinen Parameter und $H^{(0)}$ einfach genug, so dass man $|n^{(0)}\rangle$ und $E_n^{(0)}$ mit

$$H^{(0)}|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle \tag{5.18}$$

kennt. Wir nehmen der Einfachheit halber an, dass $H^{(0)}$ nur ein diskretes Spektrum hat, so dass die Vollständigkeitsrelation in der Form

$$\sum_n |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}| = 1 \tag{5.19}$$

gilt.

Für die Eigenzustände $|n\rangle$ und die Eigenenergien E_n setzen wir die Potenzreihen

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \varepsilon|n^{(1)}\rangle + \varepsilon^2|n^{(2)}\rangle + \cdots, \quad E_n = E_n^{(0)} + \varepsilon E_n^{(1)} + \varepsilon^2 E_n^{(2)} + \ldots \tag{5.20}$$

an. Man beachte, dass so eine Potenzreihe natürlich nicht immer konvergieren muss. Unter der Annahme, dass die Reihe für kleine ε konvergiert, können wir die Potenzreihen in (5.17) einsetzen und die Terme nach Ordnung in ε sammeln. Wir erhalten ($k \geq 1$)

$$\begin{aligned}
\varepsilon^0\colon &\quad H^{(0)}|n^{(0)}\rangle &&= E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle, \\
\varepsilon^1\colon &\quad H^{(0)}|n^{(1)}\rangle + H^{(1)}|n^{(0)}\rangle &&= E_n^{(0)}|n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|n^{(0)}\rangle, \\
&\qquad\qquad \vdots \\
\varepsilon^k\colon &\quad H^{(0)}|n^{(k)}\rangle + H^{(1)}|n^{(k-1)}\rangle &&= E_n^{(0)}|n^{(k)}\rangle + E_n^{(1)}|n^{(k-1)}\rangle + \cdots + E_n^{(k)}|n^{(0)}\rangle\,.
\end{aligned} \tag{5.21}$$

Es ist nützlich, die gesuchte Wellenfunktion $|n\rangle$ (vorerst) unkonventionell auf

$$\langle n^{(0)}|n\rangle = 1 \tag{5.22}$$

zu normieren, damit $\langle n^{(0)}|n^{(k)}\rangle = 0$ für $k \geq 1$ gilt.

Wir nehmen das Skalarprodukt von (5.21) mit $|n^{(0)}\rangle$ und erhalten die Beziehung

$$\langle n^{(0)}|H^{(1)}|n^{(k-1)}\rangle = E_n^{(k)} \tag{5.23}$$

zwischen der Wellenfunktion in der $k-1$ Ordnung und der Energie in der k-ten Ordnung.

Wir brauchen damit nur noch die Störung der Wellenfunktion zu berechnen. Dafür werden wir die Annahme benötigen, dass das Spektrum nicht entartet ist. Wir betrachten nun das Skalarprodukt von (5.21) mit $|m^{(0)}\rangle$ $(m \neq n)$

$$E_m^{(0)}\langle m^{(0)}|n^{(k)}\rangle + \langle m^{(0)}|H^{(1)}|n^{(k-1)}\rangle = E_n^{(0)}\langle m^{(0)}|n^{(k)}\rangle + \cdots + E_n^{(k-1)}\langle m^{(0)}|n^{(1)}\rangle\,. \tag{5.24}$$

Aus $m \neq n$ folgt $E_m^{(0)} \neq E_n^{(0)}$ (nicht entartetes Spektrum) und wir erhalten rekursiv die Komponenten

$$\langle m^{(0)}|n^{(k)}\rangle = \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\left[\langle m^{(0)}|H^{(1)}|n^{(k-1)}\rangle - E_n^{(1)}\langle m^{(0)}|n^{(k-1)}\rangle - \cdots - E_n^{(k-1)}\langle m^{(0)}|n^{(1)}\rangle\right] \tag{5.25}$$

der gestörten Wellenfunktion (der Term $m = n$ trägt wegen der Normierung nicht bei)

$$|n^{(k)}\rangle = \sum_{m;m\neq n} \langle m^{(0)}|n^{(k)}\rangle\,|m^{(0)}\rangle\,. \tag{5.26}$$

Man löst nun (5.23), (5.25) und (5.26) iterativ.

Wir geben die Resultate für $k \leq 2$ explizit an, wobei wir die Notation $|\mathrm{n}\rangle = |n^{(0)}\rangle$

und $\mathrm{E}_n = E_n^{(0)}$ verwenden:

$$\varepsilon^0: \begin{cases} E_n^{(0)} = \mathrm{E}_n \\ |n^{(0)}\rangle = |\mathrm{n}\rangle. \end{cases} \tag{5.27}$$

$$\varepsilon^1: \begin{cases} E_n^{(1)} = \langle \mathrm{n}|H^{(1)}|\mathrm{n}\rangle, \\ |n^{(1)}\rangle = \displaystyle\sum_{m\neq n} \frac{\langle \mathrm{m}|H^{(1)}|\mathrm{n}\rangle}{\mathrm{E}_n - \mathrm{E}_m} |\mathrm{m}\rangle. \end{cases} \tag{5.28}$$

$$\varepsilon^2: \begin{cases} E_n^{(2)} = \displaystyle\sum_{m\neq n} \frac{|\langle \mathrm{m}|H^{(1)}|\mathrm{n}\rangle|^2}{\mathrm{E}_n - \mathrm{E}_m}, \\ |n^{(2)}\rangle = \displaystyle\sum_{m\neq n} \left[\sum_{l\neq n} \frac{\langle \mathrm{m}|H^{(1)}|\mathrm{l}\rangle\langle \mathrm{l}|H^{(1)}|\mathrm{n}\rangle}{(\mathrm{E}_n - \mathrm{E}_m)(\mathrm{E}_n - \mathrm{E}_l)} - \frac{\langle \mathrm{m}|H^{(1)}|\mathrm{n}\rangle\langle \mathrm{n}|H^{(1)}|\mathrm{n}\rangle}{(\mathrm{E}_n - \mathrm{E}_m)^2} \right] |\mathrm{m}\rangle. \end{cases} \tag{5.29}$$

Man beachte, dass die Grundzustandsenergie in 2-ter Ordnung Störungstheorie immer abgesenkt wird.

Hellmann–Feynman Theorem: Sei $|\bar{n}\rangle$ der normierte Eigenzustand von H zum Eigenwert E_n (für den Zusammenhang zwischen $|\bar{n}\rangle$ und $|n\rangle$ siehe unten). Das *Hellmann-Feynman Theorem* besagt, dass

$$\frac{\partial E_n}{\partial \varepsilon} = \left\langle \bar{n} \middle| \frac{\partial H}{\partial \varepsilon} \middle| \bar{n} \right\rangle = \langle \bar{n}|H^{(1)}|\bar{n}\rangle \,. \tag{5.30}$$

Es liefert damit einen Zusammenhang zwischen den diagonalen Matrixelementen des Störoperators und der Ableitung der Energie. Es gilt insbesondere nichtperturbativ, das heißt bei endlichem ε. Für $\varepsilon = 0$ ist es einfach die Aussage (5.28) der ersten Ordnung Störungstheorie.

Als Beweis wenden wir $\partial/\partial\varepsilon$ auf die Schrödingergleichung (5.17) an mit dem Resultat

$$H^{(1)}|\bar{n}\rangle + H\frac{\partial}{\partial \epsilon}|\bar{n}\rangle = \frac{\partial E_n}{\partial \varepsilon}|\bar{n}\rangle + E_n\frac{\partial}{\partial \epsilon}|\bar{n}\rangle \,. \tag{5.31}$$

Das Skalarprodukt mit $|\bar{n}\rangle$ liefert das Theorem.

Normierung: Es verbleibt die Aufgabe, die Konstante Z mit

$$|\bar{n}\rangle = Z^{1/2}|n\rangle \tag{5.32}$$

zu finden, so dass $\langle\bar{n}|\bar{n}\rangle = 1$ korrekt normiert ist. Man nennt den Faktor Z die *Renormierung der Wellenfunktion*. Es gilt natürlich auch $Z = |\langle n^{(0)}|\bar{n}\rangle|^2$. Somit gibt Z die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass ein Teilchen, welches sich im Eigenzustand $|\bar{n}\rangle$ von H befindet, im ungestörten Zustand $|n^{(0)}\rangle$ von $H^{(0)}$ zu messen.

Wir betrachten $H^{(0)}$ als Funktion der ungestörten Energien $E_n^{(0)}$ bei festem $H^{(1)}$. Dann ist

$$\frac{\partial H}{\partial E_n^{(0)}} = \sum_m \underbrace{\frac{\partial E_m^{(0)}}{\partial E_n^{(0)}}}_{\delta_{mn}} |m^{(0)}\rangle\langle m^{(0)}| + \epsilon \underbrace{\frac{\partial H^{(1)}}{\partial E_n^{(0)}}}_{=0} = |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}| \tag{5.33}$$

der Projektor auf den ungestörten Zustand. Aus dem Hellmann-Feynman Theorem erhalten wir damit den Renormierungsfaktor[3]

$$\frac{\partial E_n}{\partial E_n^{(0)}} = \langle\bar{n}|n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}|\bar{n}\rangle = Z\,. \tag{5.34}$$

In 2-ter Ordnung hat dieser die Form

$$Z = \frac{\partial\left[E_n^{(0)} + \varepsilon E_n^{(1)} + \varepsilon^2 E_n^{(2)}\right]}{\partial E_n^{(0)}} = 1 - \varepsilon^2 \sum_{m\neq n} \frac{|\langle \mathrm{m}|H^{(1)}|\mathrm{n}\rangle|^2}{(\mathrm{E}_n - \mathrm{E}_m)^2}. \tag{5.35}$$

Der Faktor Z spielt eine wichtige Rolle in der Renormierung der Quantenfeldtheorie.

Stationärer, entarteter Fall

Das Problem der Entartung sieht man in (5.25). Der Energienenner $E_n^{(0} - E_m^{(0)}$ verschwindet wenn $|n^{(0)}\rangle$ und $|m^{(0)}\rangle$ die gleiche Energie haben. Die Störungstheorie ist im wesentlichen eine Entwicklung in $\varepsilon\,\langle m^{(0)}|H^{(1)}|n^{(0)}\rangle/(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})$ für $m \neq n$. Sobald der Energienenner klein wird im Vergleich zu $\langle m^{(0)}|H^{(1)}|n^{(0)}\rangle$ wird der Konvergenzradius unterdrückt.

Im entarteten Fall bezeichnen wir die Zustände zur Energie $E_n^{(0)}$ mit $|n_1^{(0)}\rangle, |n_2^{(0)}\rangle, \ldots, |n_k^{(0)}\rangle$ mit k der Entartung des Energieniveaus. Das Problem ist, dass im entarteten Unterraum $H^{(0)}$ keine ausgezeichnete Basis festlegt. Wir müssen daher Linearkombinationen finden, so dass das Problem der kleinen Energienenner nicht auftritt. Dies ist dann der Fall, wenn $H^{(1)}$ komplett diagonal ist.

Daher projizieren wir die Störung auf den Unterraum und erhalten die $k \times k$ Matrix

$$V = \begin{pmatrix} \langle n_1^{(0)}|H^{(1)}|n_1^{(0)}\rangle & \cdots & \langle n_1^{(0)}|H^{(1)}|n_k^{(0)}\rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle n_k^{(0)}|H^{(1)}|n_1^{(0)}\rangle & \cdots & \langle n_k^{(0)}|H^{(1)}|n_k^{(0)}\rangle \end{pmatrix}. \tag{5.36}$$

[3]Das erste Gleichheitszeichen in (5.30) gilt für die Ableitung nach einem beliebigen Paramete gilt für die Ableitung nach einem beliebigen Parameter.

Da der Hamiltonoperator $H^{(0)}$ auf dem Unterraum proportional zur Identität ist, bildet V die führende Ordnung und legt die „Eigenrichtungen“ fest. Wir diagonalisieren die hermitesche Matrix

$$V = U \underbrace{\operatorname{diag}(E_1^{(1)}, \ldots, E_k^{(1)})}_{=\tilde{V}} U^\dagger \tag{5.37}$$

mit einer unitären Transformation U. Damit erhalten wir die neue Basis

$$|\tilde{n}_j^{(0)}\rangle = \sum_{m=1}^{k} U_{mj} |n_m^{(0)}\rangle \tag{5.38}$$

in der V diagonal ist. Die Eigenwerte $E_j^{(1)}$ geben nach (5.28) die Korrekturen der Energie in Ordnung ε an. Wir führen nun die Störungstheorie in der Basis aus, in der $|n_m^{(0)}\rangle$ durch $|\tilde{n}_j^{(0)}\rangle$ ersetzt wird. Da $\tilde{V}$ eine Diagonalmatrix im entarteten Unterraum ist, treten keine Probleme mit den Energienennern mehr auf, und die Formel (5.28), (5.29) und auch die analogen Formeln für höhere Ordnungen können direkt verwendet werden. Man schränkt dazu die Summationen einfach noch zusätzlich ein, so dass $\sum_{m\neq n} \mapsto \sum_{m\neq n_1,\cdots,n_k}$ alle Terme im Unterraum zur gleichen Energie ausschließt.

Beispiele

Stark Effekt im Wasserstoffatom: Wir untersuchen die Störung des Niveaus $n = 2$ des Wasserstoffatoms mit

$$H^{(0)} = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \tag{5.39}$$

durch ein homogenes elektrisches Feld $\boldsymbol{\mathcal{E}} = \mathcal{E}\boldsymbol{e}_3$ mit der Dipolwechselwirkung

$$H^{(1)} = e\,\boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \boldsymbol{r} = e\mathcal{E} r_3\,. \tag{5.40}$$

Wir sind interessiert an schwachen elektrischen Feldern und darum spielt $\mathcal{E}$ die Rolle des Störparameters ε.

Das Energieniveau $E_2 = -E_R/4$ von $H^{(0)}$ ist 4-fach entartet mit den Zuständen

$$\psi_{2,l,m}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{a_B}} \frac{f_{2,l}(r/a_B)}{r} Y_{l,m}(\theta,\varphi)\,. \tag{5.41}$$

Für die entartete Störungstheorie benötigen wir die Matrixelemente

$$V_{l'm',lm} = \langle 2, l', m'|r_3|2, l, m\rangle \tag{5.42}$$

Der Störoperator r_3 ist die $m = 0$ Komponente des Tensoroperators $r_m^{(1)}$ zum Spin-1, siehe (4.121). Aus dem Wigner-Eckart Theorem folgt die Auswahlregel

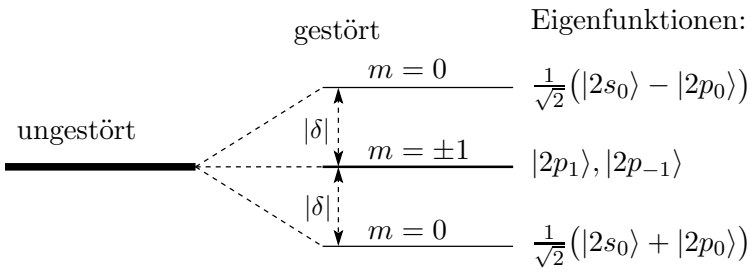


Abbildung 5.3: Stark Effekt: der 4-fach entartete Zustand zu $n = 2$ spaltet in 2 nicht-entartete und einen 2-fach entarteten Zustand auf.

$\Delta m = 0$, $\Delta l = 0, \pm 1$. Die Paritätsauswahlregel verlangt $\Delta l = \pm 1$. Damit hat die Störmatrix die Form (wir bezeichnen die Zustände mit nl_m)

$$V = \begin{array}{c} \begin{array}{cccc} 2s_0 & 2p_0 & 2p_1 & 2p_{-1} \end{array} \\ \begin{pmatrix} 0 & \delta & 0 & 0 \\ \delta^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{array} \begin{array}{l} 2s_0 \\ 2p_0 \\ 2p_1 \\ 2p_{-1} \end{array} \tag{5.43}$$

mit dem verbleibenden Matrixelement

$$\begin{aligned} \delta = \langle 2s_0|H^{(1)}|2p_0\rangle &= a_B e E \overbrace{\int_0^\infty dx\, f_{2,0}(x) x f_{2,1}(x)}^{=-3\sqrt{3}} \overbrace{\int d\Omega\, Y_{0,0} \cos\theta\, Y_{1,0}}^{=1/\sqrt{3}} \\ &= -3 a_B e \mathcal{E} \end{aligned} \tag{5.44}$$

Die Diagonalisierung von V liefert

$$E_\pm^{(1)} = \pm 3 a_B e \mathcal{E} \qquad \text{zu den Zuständen} \qquad \psi_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2,0,0} \mp \psi_{2,1,0})\,. \tag{5.45}$$

Damit wird der 4-fach entarteten Zustande bei $-E_R/4$ in zwei nicht-entartete und einen 2-fach entarteten Zustand aufgespaltet, siehe Abbildung 5.3.

Die typische Skala des elektrischen Feldes im Atom ist

$$\mathcal{E}_B = \frac{e}{a_B^2} \approx 51 \cdot 10^9\, \mathrm{V/cm}, \tag{5.46}$$

das Feld im Abstand eines Bohrradius. Typische Laborfelder sind viel kleiner als diese Skala. Die Korrektur

$$3 a_B e \mathcal{E} = 6 \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_B} E_R \tag{5.47}$$

ist damit klein, was die Störungstheorie rechtfertigt.

Feinstruktur im Wasserstoffatom: Relativistische Effekte führen zu Korrekturen der Energieniveaus im Wasserstoffatom. Eine wichtige Korrektur ist die Spin-Bahn ($\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$) Kopplung mit dem Hamiltonoperator[4]

$$H_{LS} = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\,\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{e^2}{r^3}\,\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \tag{5.48}$$

auf dem Spin-Bahn Hilbertraum $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)\otimes\mathbb{C}^{2s+1}$ mit $s=\frac{1}{2}$. Diese führt zur Feinstruktur des Spektrums. Der Spin-Bahn Operator $\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$ ist ein Skalaroperator zum Gesamtdrehimpuls. Deshalb ist es hilfreich den Bahndrehimpuls $\boldsymbol{L}$ und den Spin $\boldsymbol{S}$ zum Gesamtdrehimpuls $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$ zu addieren, welcher mit $\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$ kommutiert. Die relevanten Clebsch-Gordan Koeffizienten sind

$$\langle l, m-\tfrac{1}{2};\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}|l\pm\tfrac{1}{2},m\rangle = \pm\sqrt{\frac{l\pm m+\frac{1}{2}}{2l+1}}, \qquad \langle l, m+\tfrac{1}{2};\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}|l\pm\tfrac{1}{2},m\rangle = \sqrt{\frac{l\mp m+\frac{1}{2}}{2l+1}}\,.$$

Die kombinierten Spin-Bahn Wellenfunktionen sind damit gegeben durch

$$\boldsymbol{\psi}_{n,l,j,m}(\boldsymbol{r}) = \sqrt{\frac{2}{na_B}}\frac{f_{n,l}(2r/na_B)}{r}\boldsymbol{Y}^l_{j=l\pm\frac{1}{2},m}(\theta,\varphi) \tag{5.49}$$

mit

$$\boldsymbol{Y}^l_{j=l\pm\frac{1}{2},m}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}\begin{pmatrix}\pm\sqrt{l\pm m+\frac{1}{2}}\,Y_{l,m-1/2}(\theta,\varphi)\\ \sqrt{l\mp m+\frac{1}{2}}\,Y_{l,m+1/2}(\theta,\varphi)\end{pmatrix}. \tag{5.50}$$

Aus $\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{J}^2-\boldsymbol{L}^2-\boldsymbol{S}^2)$ folgt

$$\Delta^l_{j,m} = \int (\boldsymbol{Y}^l_{j,m})^\dagger(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S})\boldsymbol{Y}^l_{j,m}\,d\Omega = \frac{\hbar^2}{2}\Big[j(j{+}1){-}l(l{+}1){-}\frac{3}{4}\Big] = \frac{\hbar^2}{2}\begin{cases} l, & j=l+\frac{1}{2},\\ -(l+1), & j=l-\frac{1}{2}.\end{cases}$$

Diese Gleichung beschreibt die *landésche Intervallregel*, dass $E_j - E_{j-1}\propto j$ ist (bei festem l).

In erster Ordnung ist die Korrektur der Wasserstoff Energieniveau daher gegeben durch

$$\langle H_{LS}\rangle = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{8e^2}{n^3a_B^3}\Delta^l_{j,m}\overbrace{\int\frac{f_{n,l}(x)^2}{x^3}\,dx}^{=[8l(l+\frac{1}{2})(l+1)]^{-1}} = \frac{\alpha^2E_R}{2n^3(l+\frac{1}{2})}\begin{cases}\frac{1}{l+1}, & j=l+\frac{1}{2},\\ -\frac{1}{l}, & j=l-\frac{1}{2}.\end{cases} \tag{5.51}$$

[4]Der Operator $\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$ ist natürlich kurz für $(\boldsymbol{L}\otimes 1)\cdot(1\otimes\boldsymbol{S}) = \sum_j L_j\otimes S_j$. Es gibt noch eine zusätzliche Korrektor der Ordnung α^2 durch die relativistische Korrektur der kinetischen Energie $\propto p^4/m^3c^2$.

Dabei haben wir benutzt, dass die typische Stärke der Spin-Bahn Wechselwirkung gegeben ist durch

$$\frac{\hbar^2}{m^2c^2a_B^2}\frac{e^2}{2a_B} = \frac{e^4}{\hbar^2c^2}E_R = \alpha^2 E_R \approx 725\,\mu\text{eV} \tag{5.52}$$

mit der Feinstrukturkonstante

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}\,. \tag{5.53}$$

Aus (5.51) kann man sehen, dass die Spin-Bahn Wechselwirkung die Energie absenkt, wenn Spin und Bahn entgegengesetzt sind mit $j = l - \frac{1}{2}$. Anderenfalls wird die Energie erhöht.

Zeeman-Effekt im Wasserstoffatom: Der Zeeman-Effekt wird durch die Störung durch das Magnetfeld $\boldsymbol{B} = B\boldsymbol{e}_3$

$$H_Z = \frac{\mu_B}{\hbar}B(L_3 + gS_3) \tag{5.54}$$

des Paulioperators (4.97) beschrieben. Wir betrachten den Fall eines starken Magnetfeldes mit $\mu_B B \gtrsim \alpha^2 E_R$, $B \gtrsim 10^5\,\text{G}$. Dann ist der Hamiltonoperator H_Z die wichtigste Störung, welche die $2n^2$-fache Entartung im Wasserstoffproblem (mit Spin) aufhebt. In diesem Fall bleibt man in der Produktdarstellung $|l, m_l; \frac{1}{2}, m_s\rangle$ mit $m_s = \pm\frac{1}{2}$ und erhält die Aufspaltung

$$\langle H_Z\rangle = \mu_B B(m_l + gm_s) \tag{5.55}$$

in erster Ordnung. Zum Beispiel spalten sich die Niveaus eines p-Zustand gemäß Abbildung 5.4 auf.

5.3 Zeitabhängige Störungstheorie

Die zeitabhängige Störungstheorie befasst sich mit einem autonomen System an das eine zeitabhängige Störung angelegt wird. Der Hamiltonoperator hat die Form

$$H(t) = H^{(0)} + H^{(1)}(t)\,, \tag{5.56}$$

wobei die Störung $H^{(1)}(t)$ jetzt zeitabhängig ist.

Mit der unitären Transformation $V_t = e^{iH^{(0)}t/\hbar}$ gehen wir über in das *Wechselwirkungsbild* mit

$$|\tilde{\Psi}_t\rangle = V_t|\Psi_t\rangle\,. \tag{5.57}$$

Der transformiere Zustand $|\tilde{\Psi}_t\rangle$ erfüllt nach (3.100) die Schröderingergleichung

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\tilde{\Psi}_t\rangle = \tilde{H}^{(1)}(t)|\tilde{\Psi}_t\rangle \tag{5.58}$$

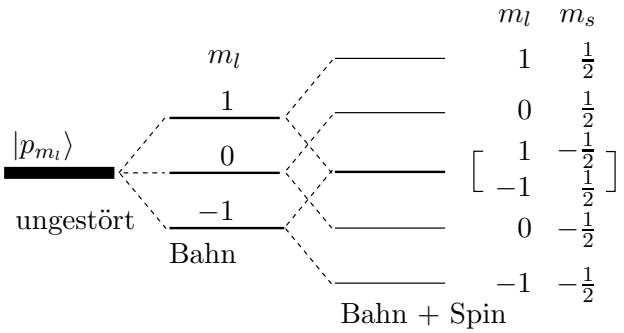


Abbildung 5.4: Zeeman Aufspaltung des $6 = 2 \times 3$-fach (Spin×Bahn) p-Zustandes im Wasserstoffatom. Das orbitale Moment produziert ein Triplett mit zweifach entarteten Zuständen (Spin). Der gyromagnetische Faktor $g = 2$ des Elektronspins kompensiert gerade die Halbzahligkeit des Spindrehmomentes, so dass Bahn und Spin die gleiche Energieaufspaltung ergeben und es resultiert eine Quintuplet mit zweifach entartetem zentralen Zustand.

mit dem dem Hamiltonoperator

$$\tilde{H}^{(1)}(t) = H^{(0)} + \underbrace{i\hbar \dot{V}_t V_t^\dagger}_{=-H^{(0)}} + V_t H^{(1)} V_t^\dagger = e^{iH^{(0)}t/\hbar} H^{(1)}(t) e^{-iH^{(0)}t/\hbar}\,, \tag{5.59}$$

welcher proportional zur Störung ist.

Wir nehmen an, dass $H^{(1)}(t) \to 0$ für $t \to -\infty$ und wählen als Anfangszustand bei $t = -\infty$ den stationären Zustand $|a\rangle$ zum Hamiltonoperator $H^{(0)}$ zur Energie E_a. In erster Ordnung wird (5.58) durch

$$|\tilde{\Psi}_t\rangle = |a\rangle - \frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt'\, \tilde{H}^{(1)}(t')\,|a\rangle \tag{5.60}$$

gelöst. Die *Übergangswahrscheinlichkeit* $P_{a\to e}(t)$ zum Eigenzustand $|e\rangle$, mit $\langle e|a\rangle = 0$, am Zeitpunkt t ist gegeben durch

$$P_{a\to e}(t) = |\langle e|\tilde{\Psi}_t\rangle|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{i\omega_{ea}t'}\langle e|H^{(1)}(t')|a\rangle\right|^2 . \tag{5.61}$$

Damit ist die Wahrscheinlichkeit $P_{a\to e}$ durch die Fouriertransformation von $H^{(1)}(t)$ bei der Übergangsfrequenz

$$\omega_{ea} = \frac{1}{\hbar}(E_e - E_a) \tag{5.62}$$

bestimmt.

Um weiter zu kommen müssen wir Annahmen über die Zeitabhängigkeit der Störung $H^{(1)}(t)$ machen. Typische Fälle sind

1) statische Störung mit $H^{(1)}(t \geq 0) = V$,

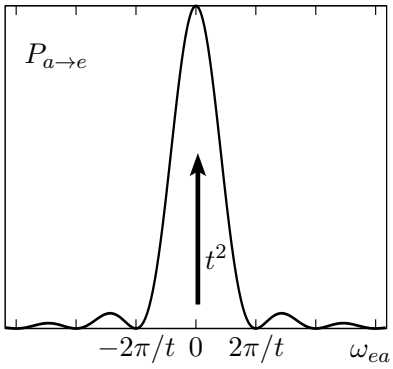


Abbildung 5.5: Übergangswahrscheinlichkeit $P_{a\to e}(t)$ für eine statische Störung. Die Fläche des Hauptmaximums wächst gemäß $t^2 \cdot (2\pi/t) \propto t$.

2) harmonische Störung mit $H^{(1)}(t \geq 0) = Ve^{-i\omega t} + V^\dagger e^{i\omega t}$,
mit $H^{(1)}(t < 0) = 0$.

Statische Störung: Wir erhalten

$$P_{a\to e}(t) = \left| \frac{e^{i\omega_{ea}t} - 1}{i\omega_{ea}} \frac{\langle e|V|a\rangle}{\hbar} \right|^2 = \left(\frac{\sin(\omega_{ea}t/2)}{\omega_{ea}/2} \right)^2 \frac{|\langle e|V|a\rangle|^2}{\hbar^2}. \tag{5.63}$$

Der Vorfaktor des Matrixelementes $|\langle e|V|a\rangle|^2/\hbar^2$ beschreibt die Energieerhaltung. Beim Energieerhaltenden Prozess mit $\omega_{ea} = 0$ hat er den Wert t^2. Insgesamt zerfällt er auf der Breite $\delta\omega_{ea}$ mit $\delta\omega_{ea}\, t \approx 2\pi$, siehe Abbildung 5.5. Direkt nach dem Einschalten der Störung ist $\delta\omega_{ea} = \infty$ und es können im Prinzip Übergänge zu beliebigen Energien erfolgen. Für lange Zeiten t sind nur fast-energieerhaltende Prozesse erlaubt.

Wir betrachten den Fall, dass die Endzustände dicht liegen mit einer *Zustandsdichte* (Zustände pro Energie) $\rho(E_e)$ bei der Energie E_e. Damit haben wir einen typischen Abstand $\Delta = \rho^{-1}$ zwischen zwei Energieniveaus und $\sum_e \mapsto \int dE_e\, \rho(E_e)$. Wir sind nun an der Gesamtwahrscheinlichkeit $P(t) = \sum_e P_{a\to e}(t) = \int dE_e\, \rho(E_e) P_{a\to e}(t)$ interessiert.

Für Zeiten t, lang genug, so dass die Matrixelemente $|\langle e|V|a\rangle|^2$ und die Zustandsdichte $\rho(E_E)$ konstant sind für die relevanten Energiezustände mit $|E_e - E_a| < \hbar\,\delta\omega_{ea}$, finden wir die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit

$$P(t) = \frac{|\langle e|V|a\rangle|^2}{\hbar^2} \rho(E_a) \underbrace{\int \left(\frac{\sin(\omega_{ea}t/2)}{\omega_{ea}/2} \right)^2 dE_e}_{=2\hbar t \int dx\, \sin^2(x)/x^2} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle e|V|a\rangle|^2 \rho(E_a)\, t\,. \tag{5.64}$$

Die *Übergangsrate* ist damit gegeben durch *Fermis Goldene Regel*

$$\Gamma = \frac{dP}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle e|V|a\rangle|^2\, \rho(E_e)\Big|_{E_e = E_a}\,. \tag{5.65}$$

Für die Herleitung brauchen wir, dass viele Zustände beitragen, d.h. $\delta\omega_{eg}/\Delta \gg 1$ ($t \ll 2\pi\hbar\rho$), und dass die Störungstheorie anwendbar ist mit $\Gamma t \ll 1$.

Harmonische Störung: Für den Fall mit $H^{(1)}(t) = Ve^{-i\omega t} + V^\dagger e^{i\omega t}$ erhalten wir ($\omega_\pm = \omega_{ea} \pm \omega$)

$$\begin{aligned} P_{a\to e}(t) &= \left| \frac{e^{i\omega_+ t} - 1}{i\omega_+} \frac{\langle e|V^\dagger|a\rangle}{\hbar} + \frac{e^{-i\omega_- t} - 1}{i\omega_-} \frac{\langle e|V|a\rangle}{\hbar} \right|^2 \\ &= \left(\frac{\sin(\omega_+ t/2)}{\omega_+/2} \right)^2 \frac{|\langle e|V^\dagger|a\rangle|^2}{\hbar^2} + \left(\frac{\sin(\omega_- t/2)}{\omega_-/2} \right)^2 \frac{|\langle e|V|a\rangle|^2}{\hbar^2} \\ &\quad + \frac{8\sin(\omega_+ t/2)\sin(\omega_- t/2)}{\omega_+\omega_-} \operatorname{Re}\Big[e^{i\omega t} \langle e|V|a\rangle^* \langle e|V^\dagger|a\rangle \Big] . \end{aligned} \tag{5.66}$$

Der letzte Term oszilliert mit der Frequenz $\propto \omega$ und führt zu keinen Übergängen. Damit gibt es zwei Gruppen von Zuständen mit $\omega_+ \approx 0$ und $\omega_- \approx 0$, welche unabhängig zur Übergangswahrscheinlichkeit beitragen. Wir erhalten die Übergangsrate

$$\Gamma = \Gamma_{\text{em}} + \Gamma_{\text{abs}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle e|V^\dagger|a\rangle|^2 \, \rho(E_e)\Big|_{E_e = E_a - \hbar\omega} + \frac{2\pi}{\hbar} |\langle e|V|a\rangle|^2 \, \rho(E_e)\Big|_{E_e = E_a + \hbar\omega} . \tag{5.67}$$

Der erste Term mit $E_e = E_a - \hbar\omega$ beschreibt dabei einen Emissionsprozess, der zweite Term mit $E_e = E_a + \hbar\omega$ beschreibt die Absorption von Energie.

Kapitel 6

Identische Teilchen

Wie schon in Kapitel 3 erwähnt ist der Hilbertraum von N identischen Teilchen gegeben durch

$$\mathcal{H}^{(N)} = \otimes^N \mathcal{H} = \mathcal{H} \otimes \cdots \otimes \mathcal{H} \tag{6.1}$$

mit $\mathcal{H}$ dem Einteilchenhilbertraum. Auf diesen Hilbertraum ist es natürlich, die Symmetrie

$$P_{(jk)}\big(\cdots \otimes \psi_j \otimes \cdots \otimes \psi_k \otimes \cdots\big) = \cdots \otimes \psi_k \otimes \cdots \otimes \psi_j \otimes \cdots\,, \tag{6.2}$$

welche den *Austausch* der Teilchen j und k beschreibt, einzuführen. Da die Teilchen identisch sind, sind die relevanten Observablen invariant unter dieser Operation. Ein wichtiges Beispiel sind die *Einteilchenoperatoren*

$$O^{(\mathrm{ges})} = \sum_{j=1}^{N} o_j, \qquad o_j = \underbrace{1 \otimes \cdots \otimes 1}_{(j-1)\text{-Faktoren}} \otimes O \otimes 1 \otimes \cdots \tag{6.3}$$

zu denen zum Beispiel der Schwerpunkt, der Gesamtimpuls, der Gesamtspin und die Gesamtenergie gehören.

6.1 Permutationsgruppe

Im Allgemeinen ist der Austausch von identischen Teilchen gegeben durch ein Element σ der Permutationsgruppe S_N. Dabei ist σ eine bijektive Abbildung der Menge $\{1, \ldots, N\}$ auf sich selbst mit

$$\sigma\colon j \mapsto \sigma(j), \qquad (j = 1, \ldots, N)\,. \tag{6.4}$$

Das Produkt ist dabei einfach die Zusammensetzung der jeweiligen Abbildungen, $(\tau\sigma)(j) = \tau(\sigma(j))$. Die Permutation wirkt auf dem N-Teilchen Hilbertraum $\mathcal{H}^{(N)}$ mit

$$P_\sigma\colon \psi_1 \otimes \cdots \otimes \psi_N \quad \mapsto \quad \psi_{\sigma(1)} \otimes \cdots \otimes \psi_{\sigma(N)} = |\psi_{\sigma(1)}, \ldots, \psi_{\sigma(N)}\rangle\,. \tag{6.5}$$

Damit gilt $P_\tau P_\sigma = P_{\tau\sigma}$ für zwei Permutationen $\sigma, \tau \in S_N$.[1] Ein allgemeiner Zustand Ψ des Hilbertraumes $\mathcal{H}^{(N)}$ ist natürlich kein Produktzustand $\psi_1 \otimes \cdots \otimes \psi_N$. Allerdings kann jeder Zustand als Summe von Produktzuständen geschrieben werden und wegen der Linearität ist P_σ damit auf einem beliebigen Zustand definiert.

Transpositionen sind Vertauschungen zweier Elemente $j \neq k$ und werden durch (jk) bezeichnet. Die Gruppe mit $N!$ Elementen wird durch Transpositionen erzeugt. Schreibt man eine Permutation σ als Produkt von N_t Transpositionen ist die *Signatur* $\operatorname{sgn}\sigma = \pm 1$ der Permutation gerade durch die Parität $(-1)^{N_t}$ gegeben.[2] Es gilt natürlich

$$\operatorname{sgn}(\tau\sigma) = (\operatorname{sgn}\tau)(\operatorname{sgn}\sigma) \tag{6.6}$$

für das Produkt zweier Permutationen $\tau\sigma$.

Da die Teilchen identisch sind, sollte ein N-Teilchen Zustand $|\Psi\rangle \in \mathcal{H}^{(N)}$ unter einer Permutation P_σ bis auf eine Phase auf sich selbst abgebildet werden. Das heißt, wir verlangen

$$P_\sigma|\Psi\rangle = \eta(\sigma)|\Psi\rangle, \qquad |\eta(\sigma)| = 1\,. \tag{6.7}$$

Dabei ist P_σ eine unitäre Abbildung mit $P_\sigma^\dagger P_\sigma = 1$.

Für die Zusammensetzung $\tau\sigma$ bedeutet dies

$$\eta(\tau\sigma)|\Psi\rangle = P_{\tau\sigma}|\Psi\rangle = P_\tau P_\sigma|\Psi\rangle = \eta(\tau)\eta(\sigma)|\Psi\rangle \tag{6.8}$$

und damit muss $\eta(\tau\sigma) = \eta(\tau)\eta(\sigma)$ gelten.

Wir können nun zeigen, dass

$$\eta(\sigma) \equiv 1 \quad \text{(symmetrisch)} \qquad \text{oder} \qquad \eta(\sigma) = \operatorname{sgn}(\sigma) \quad \text{(antisymmetrisch)} \tag{6.9}$$

die einzigen Möglichkeiten sind.[3] Dazu betrachten wir $\eta(\sigma) = \eta(\sigma 1) = \eta(\sigma)\eta(1)$ und schließen $\eta(1) = 1$. Für eine beliebige Transposition (jk) gilt $(jk)^2 = (jk)(jk) = 1$ und damit folgt $\eta((jk)^2) = 1$ mit den zwei Möglichkeiten von (6.9) als einzige Lösung (wir haben $\eta((jk)) = \pm 1$ und das Resultat folgt, indem man eine beliebige Permutation in Transpositionen zerlegt)[4].

Beispiel: Wir betrachten Teilchen mit Spin-s. Der Einteilchenhilbertraum ist $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^{2s+1}$. Wir führen den kombinierten Index $x = (\boldsymbol{r}, m)$, $\boldsymbol{r} \in \mathbb{R}^3, m = -s, \cdots, s$ (Spin und Bahn) ein mit der Notation

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle, \qquad \langle\phi|\psi\rangle = \int dx\, \phi^*(x)\psi(x) = \sum_m \int d^3r\, \phi^*(\boldsymbol{r}, m)\psi(\boldsymbol{r}, m)\,. \tag{6.10}$$

[1] Man sagt, P ist eine Darstellung von S_N auf $\mathcal{H}^{(N)}$.

[2] Die Darstellung als Produkt von Transpositionen ist natürlich nicht eindeutig. Man kann allerdings zeigen, dass die Signatur nicht von der Darstellung abhängt.

[3] Es gibt im Prinzip die Möglichkeit, dass verschiedene Zustände unter P_σ mischen. Diese Parastatistik wollen wir nicht betrachten.

[4] Das Vorzeichen von $\eta((jk)) = \pm 1$ muss für alle Transpositionen gleich gewählt werden, da $(1j)(2k)(jk)(1j)(2k) = (12)$ und damit $\eta((jk)) = \eta((12))$.

Die Produktzustände von N-Teilchen sind damit durch $\Psi = \psi_1(x_1)\cdots\psi_N(x_N)$ gegeben. Eine Permutation σ wirkt auf diese Wellenfunktionen mit

$$(P_\sigma\Psi)(x_1,\ldots,x_N) = \langle x_1,\cdots,x_N|\psi_{\sigma(1)},\ldots,\psi_{\sigma(N)}\rangle = \Psi(x_{\sigma^{-1}(1)},\ldots,x_{\sigma^{-1}(N)})\,. \tag{6.11}$$

6.2 Spin-$\frac{1}{2}$

Der Hilbertraum $\mathcal{H}^{(N)}$ zum Einteilchenhilbertraum $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$ beschreibt N Spin-$\frac{1}{2}$ Teilchen. Wir führen den Raum der komplett (anti-)symmetrischen Zustände ein

$$\mathcal{H}_s^{(N)} = \{|\Psi\rangle : P_\sigma|\Psi\rangle = |\Psi\rangle,\ \text{für alle } \sigma\},\quad \mathcal{H}_a^{(N)} = \{|\Psi\rangle : P_\sigma|\Psi\rangle = \mathrm{sgn}(\sigma)|\Psi\rangle\}. \tag{6.12}$$

Der Gesamtspin $\boldsymbol{S}^{(\mathrm{ges})} = \sum_j \boldsymbol{S}_j$ ist invariant unter der Permutationsoperation. Deshalb müssen die Hilberträume $\mathcal{H}_s^{(N)}, \mathcal{H}_a^{(N)}$ Zustände mit wohldefinierten Gesamtspin enthalten.

Wir werden nun die Hilberträume bestimmen. Beginnen wir mit $\mathcal{H}_s^{(2)}$. Der Zustand zum maximalen $S_3^{(\mathrm{ges})}$ ist gegeben durch $|\uparrow\uparrow\rangle$ mit $(s=1, m=1)$. Durch Anwenden von $S_-^{(\mathrm{ges})}$ erhält man dann die restlichen Zustände des Tripletts, siehe auch (4.103). Somit haben wir $\mathcal{H}_s^{(2)} = \mathcal{D}_1$. Analog kann man für $\mathcal{H}_s^{(N)}$ zeigen, dass $\mathcal{H}_s^{(N)} = \mathcal{D}_{N/2}$. Man startet dafür einfach mit dem Zustand $|\uparrow\cdots\uparrow\rangle$ zum maximalen Gesamtspin. Damit kann man eine beliebige Darstellung $\mathcal{D}_{N/2}$ von $\mathsf{SU}(2)$ durch eine symmetrische Kombination von N Spin-$\frac{1}{2}$ realisieren. Eine analoge Idee funktioniert auch für die Darstellungen von $\mathsf{SU}(N)$ im Allgemeinen. Man braucht dazu allerdings noch die restlichen Darstellungen von S_N, welche durch die Young-Diagramme gegeben sind.

Nun zum antisymmetrischen Raum $\mathcal{H}_a^{(N)}$. Für $N = 2$ ist die antisymmetrische Kombination von zwei Spin-$\frac{1}{2}$ genau das Singulett. Damit gibt es einen Zustand im Raum $\mathcal{H}_a^{(2)} = \mathcal{D}_0$. Für $N > 2$ gibt es keinen Zustand; siehe auch die Diskussion des Pauli-Prinzips später.

6.3 Verschränkung

Oft hat ein Beobachter („Alice“) in einem Hilbertraum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ nur Zugriff auf einen Teilraum $\mathcal{H}_A$. So ein Fall tritt zum Beispiel ein, wenn das System aus zwei Spin-$\frac{1}{2}$ Teilchen besteht, aber Alice nur einen Spin manipulieren kann. Die Messungen M_A eines Zustandes ρ, welche Alice auf ihrem Teilraum ausführen kann, werden dann alleine durch die *reduzierte Dichtematrix*

$$\rho_A \colon \mathcal{H}_A \to \mathcal{H}_A, \qquad \rho_A = \mathrm{Sp}_B(\rho) \tag{6.13}$$

beschrieben, wobei Sp_B die Spur über den Hilbertraum $\mathcal{H}_B$ bedeutet. Der Erwartungswert von M_A

$$\langle M_A\rangle = \mathrm{Sp}(\rho M_A) = \underbrace{\mathrm{Sp}_A\,\mathrm{Sp}_B}_{=\mathrm{Sp}_{A\otimes B}}(\rho M_A) = \mathrm{Sp}_A(\rho_A M_A)\,. \tag{6.14}$$

ist damit alleine durch ρ_A festgelegt. Man beachte, dass startend von einem reinen Zustand ρ im Allgemeinen ρ_A kein reiner Zustand ist.

Betrachten wir zuerst den Zustand $|\Psi_1\rangle = |s=1, m=1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$ im Hilbertraum $\mathbb{C}^2\otimes\mathbb{C}^2$. Die zugehörige Dichtematrix ist gegeben durch

$$\rho_1 = |\uparrow\uparrow\rangle\langle\uparrow\uparrow|\,. \tag{6.15}$$

Für Messungen auf dem Teilsystem von Alice reicht das Wissen um die reduzierte Dichtematrix

$$\rho_{1,A} = \mathrm{Sp}_B(\rho_1) = \sum_{m_B=\pm}\big(1\otimes\langle m_B|\big)\,|\uparrow\uparrow\rangle\langle\uparrow\uparrow|\,\big(1\otimes|m_B\rangle\big) = |\uparrow\rangle\langle\uparrow|\,. \tag{6.16}$$

Man beachte, dass in diesem Fall $\rho_{1,A}$ wieder ein reiner Zustand ist mit $\rho_{1,A}^2 = \rho_{1,A}$.

Als zweites Beispiel betrachten wir den Zustand $|\Psi_2\rangle = |s=0, m=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\big(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\big)$. Die Dichtematrix ist gegeben durch

$$\rho_2 = \frac{1}{2}\big(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\big)\big(\langle\uparrow\downarrow| - \langle\downarrow\uparrow|\big) = \frac{1}{2}\Big(|\uparrow\downarrow\rangle\langle\uparrow\downarrow| + |\downarrow\uparrow\rangle\langle\downarrow\uparrow| - |\uparrow\downarrow\rangle\langle\downarrow\uparrow| - |\downarrow\uparrow\rangle\langle\uparrow\downarrow|\Big)\,. \tag{6.17}$$

In diesem Fall ist der reduzierte Zustand

$$\rho_{2,A} = \frac{1}{2}\big(|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow|\big) = \frac{1}{2}\cdot 1 \tag{6.18}$$

kein reiner Zustand. Der Zustand $\rho_{2,A}$ ist sogar der *maximal gemischte* Zustand, bei welchem $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ jeweils mit 50% vorkommen.

Das unterschiedliche Verhalten von $|\Psi_1\rangle$ und $|\Psi_2\rangle$ hängt damit zusammen, dass $|\Psi_1\rangle = |\uparrow\rangle\otimes|\uparrow\rangle$ ein *Produktzustand* ist. Man zeigt allgemein: sei $|\Psi\rangle = |\psi_A\rangle\otimes|\psi_B\rangle$ ein Produktzustand mit beliebigen $|\psi_A\rangle$ und $|\psi_B\rangle$. Dann erhält man, dass die reduzierte Dichtematrix

$$\rho_A = \mathrm{Sp}_B\big(|\psi_A\rangle\otimes|\psi_B\rangle\langle\psi_A|\otimes\langle\psi_B|\big) = \big(\mathrm{Sp}_B\,|\psi_B\rangle\langle\psi_B|\big)|\psi_A\rangle\langle\psi_A| = |\psi_A\rangle\langle\psi_A| \tag{6.19}$$

dem reinen Zustand $|\psi_A\rangle$ entspricht. Damit haben wir folgendes einfaches Kriterium für einen beliebigen reinen Zustand $|\Psi\rangle$ auf $\mathcal{H}_A\otimes\mathcal{H}_B$:

$$|\Psi\rangle \text{ kann als Produktzustand geschrieben werden} \quad\Leftrightarrow\quad \rho_A \text{ ist ein reiner Zustand.} \tag{6.20}$$

Man nennt Zustände, welche nicht als Produktzustände geschrieben werden können *verschränkte* Zustände. Insbesondere erhalten wir das Resultat, dass der Singulettzustand $|s=0,m=0\rangle$ ein verschränkter Zustand ist und damit nicht als Produktzustand geschrieben werden kann. In anderen Worten, wir haben gezeigt, dass es keine unitären Operatoren U_A und U_B gibt, so dass

$$(U_A \otimes U_B)|0,0\rangle = |\psi_A\rangle \otimes |\psi_B\rangle \tag{6.21}$$

mit beliebigen $|\psi_A\rangle$ und $|\psi_B\rangle$.

6.4 Bosonen und Fermionen

Wie wir schon gesehen haben, gilt für identische Teilchen $P_\sigma|\Psi\rangle = \eta(\sigma)|\Psi\rangle$. Damit gilt für eine beliebige Observable M, dass der Erwartungswert

$$\langle\Psi|M|\Psi\rangle = \underbrace{\frac{1}{N!}\sum_{\sigma\in S_N}|\eta(\sigma)|^2}_{=1}\langle\Psi|M|\Psi\rangle = \frac{1}{N!}\sum_\sigma \langle P_\sigma\Psi|M|P_\sigma\Psi\rangle = \langle\Psi|M^{(\mathrm{sym})}|\Psi\rangle\,. \tag{6.22}$$

derselbe ist, wie der Erwartungswert der (symmetrischen) Observablen

$$M^{(\mathrm{sym})} = \frac{1}{N!}\sum_\sigma P_\sigma^\dagger M P_\sigma\,. \tag{6.23}$$

Man kann sich damit auf symmetrische Observablen beschränken. Zum Beispiel sind die Einteilchenoperatoren symmetrische Observablen.

Man sieht nun einfach, dass für ein beliebiges $\tau \in S_N$,

$$P_\tau^\dagger M^{(\mathrm{sym})} P_\tau = \frac{1}{N!}\sum_\sigma P_\tau^\dagger P_\sigma^\dagger M P_\sigma P_\tau \overset{(\mu=\sigma\tau)}{=} \frac{1}{N!}\sum_\mu P_\mu^\dagger M P_\mu = M^{(\mathrm{sym})} \tag{6.24}$$

oder in anderen Worten

$$[M^{(\mathrm{sym})}, P_\tau] = 0\,. \tag{6.25}$$

Damit sind die Teilchen *prinzipiell ununterscheidbar*, da keine Observable den Zustand $|\Psi\rangle$ von $P_\tau|\Psi\rangle$ unterscheiden kann.

Zudem bilden die Observablen $M^{(\mathrm{sym})}$ die Unterräume $\mathcal{H}_s^{(N)}$ und $\mathcal{H}_a^{(N)}$ aus (6.12) auf sich selbst ab. Insbesondere gilt das auch für den Hamiltonoperator und damit bleibt unter der Abbildung $\Psi_0 \mapsto \Psi_t = e^{-iHt/\hbar}\Psi_0$ der Unterraum $\mathcal{H}_s^{(N)}$ bzw. $\mathcal{H}_a^{(N)}$ erhalten.

Im Rahmen der relativistischen Quantenfeldtheorie kann man den *Spin-Statistik Zusammenhang* beweisen. Der besagt, dass der physikalische Hilbertraum von N identischen Teilchen vom Spin-s gegeben ist durch

$$\mathcal{H}_s^{(N)}, \qquad \text{falls } s \in \{0,1,2,\dots\}, \qquad \text{(Bosonen)}, \tag{6.26}$$

$$\mathcal{H}_a^{(N)}, \qquad \text{falls } s \in \{\tfrac{1}{2},\tfrac{3}{2},\dots\}, \qquad \text{(Fermionen)}. \tag{6.27}$$

Insbesondere gilt unter einer Transposition (jk) für die Wellenfunktionen

$$P_{(jk)}\Psi(\dots,x_j,\dots,x_k,\dots) = \Psi(\dots,x_k,\dots,x_j,\dots), \qquad \text{(Bosonen)}, \tag{6.28}$$

$$P_{(jk)}\Psi(\dots,x_j,\dots,x_k,\dots) = -\Psi(\dots,x_k,\dots,x_j,\dots), \qquad \text{(Fermionen)}. \tag{6.29}$$

6.5 Zweielektronensystem

Der Hilbertraum von zwei Elektronen (Spin-$\frac{1}{2}$) ist gegeben durch $\mathcal{H}_a^{(2)}$ mit $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)\otimes\mathbb{C}^2$. Wenn der Hamiltonoperator mit dem Quadrat $(\boldsymbol{S}^{(\mathrm{ges})})^2$ des Gesamtspins vertauscht, kann man Zustände nach dem Gesamtspin klassifizieren.

Insbesondere erhalten wir als mögliche Wellenfunktionen

$$\Psi(x_1,x_2) = \begin{cases} \Phi_s(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\,\chi_{0,0}(m_1,m_2), & \text{(Singulett)},\\ \Phi_{t,m}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\,\chi_{1,m}(m_1,m_2), & \text{(Triplett)}. \end{cases} \tag{6.30}$$

Wir haben schon gesehen, dass $\chi_{0,0}(m_1,m_2) = -\chi_{0,0}(m_2,m_1)$ (Singulett ist antisymmetrisch) und $\chi_{1,m}(m_1,m_2) = \chi_{1,m}(m_2,m_1)$ (Triplett ist symmetrisch). Damit die Gesamtwellenfunktion Ψ im Raum $\mathcal{H}_a^{(2)}$ liegt, brauchen wir damit

$$\Phi_s(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = \Phi_s(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1) \quad \text{und} \quad \Phi_t(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = -\Phi_t(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1). \tag{6.31}$$

Für den Triplettzustand verschwindet damit die Wahrscheinlichkeit

$$|\Phi_t(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_1)|^2 = 0, \tag{6.32}$$

die Elektronen am selben Ort zu finden.

Betrachten wir den einfachsten Fall von nichtwechselwirkenden Elektronen ohne Spin-Bahn Kopplung. Der Hamiltonoperator ist dann gegeben durch

$$H = h_1 + h_2 \qquad \text{mit} \qquad h_j = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_j + V(\boldsymbol{r}_j)\,. \tag{6.33}$$

Das Einteilchenproblem $h|\psi_\nu\rangle = \varepsilon_\nu|\psi_\nu\rangle$ hat die stationären Zustände $|\psi_\nu\rangle$ zu den Energien ε_ν und der Normierung $\langle\psi_\mu|\psi_\nu\rangle = \delta_{\mu\nu}$.

Damit erhalten wir die Gesamtortswellenfunktion

$$\Phi_{s/t}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\mu(\boldsymbol{r}_1)\psi_\nu(\boldsymbol{r}_2) \pm \psi_\nu(\boldsymbol{r}_1)\psi_\mu(\boldsymbol{r}_2)\right], \tag{6.34}$$

zur Energie $E = \varepsilon_\mu + \varepsilon_\nu$, das heißt $H\,\Phi_{s/t}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = E\,\Phi_{s/t}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$.

Die Wahrscheinlichkeit je ein Elektron bei $\boldsymbol{r}_1$ und $\boldsymbol{r}_2$ (im Volumen dV_j) zu finden, ist gegeben durch

$$\rho(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\,dV_1\,dV_2 = |\Phi_{s/t}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)|^2\,dV_1\,dV_2 = \big[\rho_d(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) \pm \rho_a(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\big]dV_1\,dV_2 \tag{6.35}$$

mit der *direkten* Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho_d(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\frac{1}{2}\Big[|\psi_\mu(\boldsymbol{r}_1)|^2|\psi_\nu(\boldsymbol{r}_2)|^2+|\psi_\mu(\boldsymbol{r}_2)|^2|\psi_\nu(\boldsymbol{r}_1)|^2\Big] \tag{6.36}$$

und der *Austauschdichte*

$$\rho_a(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\mathrm{Re}\Big[\psi^*_\nu(\boldsymbol{r}_1)\psi_\mu(\boldsymbol{r}_1)\psi^*_\mu(\boldsymbol{r}_2)\psi_\nu(\boldsymbol{r}_2)\Big]\,. \tag{6.37}$$

Die Austauschdichte ist ein Resultat der fermionischen Natur der Elektronen. Sie ist nur dann von Null verschieden, wenn der Überlapp $\psi^*_\nu(\boldsymbol{r})\psi_\mu(\boldsymbol{r})$ nicht verschwindet. Insbesondere bedingt dies, dass die Elektronen nicht zu weit voneinander entfernt sind. Die Austauschdichte erniedrigt (Triplett) oder erhöht (Singulett) die Aufenthaltswahrscheinlichtkeit, die beiden Elektronen an einem benachbarten Ort mit $\boldsymbol{r}_1\approx\boldsymbol{r}_2$ zu finden.

Beispiel: Helium Atom Die Zustände [vgl. (5.9)]

$$\psi^\pm_{n,l,m}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{n,l,m}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{1,0,0}(\boldsymbol{r}_2)\pm\psi_{1,0,0}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{n,l,m}(\boldsymbol{r}_2)\right] \tag{6.38}$$

sind näherungsweise die Wellenfunktionen der angeregten Zustände $(1s)(nl)$ des Heiliumatoms. Das Vorzeichen + entspricht einem Singulettzustand (Parahelium). Der Zustand ψ^- ist ein Triplett (Orthohelium).

Ohne Wechselwirkung haben die Zustände $\psi^\pm_{n,l,m}$ die Energie [vgl. (5.8)]

$$E^{(0)}_n=-4E_R\left(1+\frac{1}{n^2}\right)\,. \tag{6.39}$$

Auf Grund der Wechselwirkung $V_{12}=e^2/|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|$ erfährt diese Energie eine Verschiebung $\Delta E_{n,l}$. Man beachte, dass die Verschiebung wegen der Rotationssymmetrie nicht von m abhängen kann.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist gegeben durch $\rho=\rho_d\pm\rho_a$. Damit erhält man $\Delta E^\pm_{n,l}=\langle\psi^\pm_{n,l,m}|V_{12}|\psi^\pm_{n,l,m}\rangle=I_{n,l}\pm J_{n,l}$ in erster Ordnung Störungstheorie. Dabei ist die direkte Energie

$$I_{n,l}=e^2\int dV_1\,dV_2\frac{\rho_d(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}=e^2\int dV_1\,dV_2\frac{|\psi_{1,0,0}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{n,l,m}(\boldsymbol{r}_2)|^2}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}>0 \tag{6.40}$$

natürlich positiv. Es gilt aber zudem, dass die Austauschenergie

$$J_{n,l}=e^2\int dV_1\,dV_2\frac{\rho_a(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}=e^2\int dV_1\,dV_2\frac{\psi^*_{1,0,0}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{n,l,m}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{1,0,0}(\boldsymbol{r}_2)\psi^*_{n,l,m}(\boldsymbol{r}_2)}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}$$

auch positiv ist.[5] Damit liegt die Energie des Singulettzustand ψ^+ jeweils höher als die des Triplettzustandes. Wegen der Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen,

[5] Mit $\rho(\boldsymbol{r})=\psi^*_{1,0,0}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{n,l,m}(\boldsymbol{r}_1)$ gilt $\int dV_1\,dV_2\,\rho(\boldsymbol{r}_1)\rho(\boldsymbol{r}_2)^*/|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|=\int dV\,\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r})^*/4\pi$, wobei $\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{E}=4\pi\rho$.

ist es deshalb für die Elektronen günstig die Spins auszurichten und ein Triplett zu formen. Diese *Austauschwechselwirkung* ist die Grundlage des Magnetismus der Materie.

6.6 Ideale Fermionen und Pauli Prinzip

Der Hamiltonoperator H von idealen Fermionen ist ein Einteilchenoperator zur Gesamtenergie. Das Einteilchenproblem h wirkt dabei auf dem Hilbertraum $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^{2s+1}$. Im N-Teilchen Hilbertraum $\mathcal{H}^{(N)}$ (ohne Symmetrisierung) hat das Eigenwertproblem $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ die Lösung

$$\begin{aligned} &H|\nu_1,\dots,\nu_N\rangle = E|\nu_1,\dots,\nu_N\rangle, \qquad E = \varepsilon_{\nu_1} + \cdots + \varepsilon_{\nu_N}, \\ &\Psi_{\nu_1,\dots,\nu_N}(x_1,\dots,x_N) = \langle x_1,\dots,x_N|\nu_1,\dots,\nu_N\rangle = \psi_{\nu_1}(x_1)\cdots\psi_{\nu_N}(x_N)\,. \end{aligned} \tag{6.41}$$

Um daraus fermionische Zustände aus dem korrekten Hilbertraum $\mathcal{H}_a^{(N)}$ zu erhalten, antisymmetrisieren wir und erhalten $\Psi_{\{\nu_1,\dots,\nu_N\}} \in \mathcal{H}_a^{(N)}$ mit [6]

$$\begin{aligned} \Psi_{\{\nu_1,\dots,\nu_N\}}(x_1,\dots,x_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma\in S_N} (\operatorname{sgn}\sigma)\psi_{\nu_1}(x_{\sigma(1)})\dots\psi_{\nu_N}(x_{\sigma(N)}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\nu_1}(x_1) & \cdots & \psi_{\nu_N}(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\nu_1}(x_N) & \cdots & \psi_{\nu_N}(x_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\bigl(\psi_{\nu_j}(x_l)\bigr)\,. \end{aligned} \tag{6.42}$$

Man nennt diesen Zustand auch eine *Slater-Determinante*. Der Zustand beschrieben durch die Slater-Determinante hängt nur von der Menge $\{\nu_1,\dots,\nu_N\}$ ab und nicht von der Anordnung, da eine Permutation auf ν_j höchstens das Vorzeichen von $\Psi_{\{\nu_1,\dots,\nu_N\}}$ ändert.

Es gilt zudem das *Pauli-Prinzip*: jeder Einteilchenzustand kann nur einmal vorkommen. Gilt nämlich $\nu_j = \nu_m$ für $m \neq j$, so erhalten wir $\Psi_{\{\nu_1,\dots,\nu_N\}} = 0$. Der Grund ist, dass die zwei Spalten j und m in (6.42) dann linear abhängig sind.

Deshalb gehen wir über zu den *Besetzungszahlen* $n_\nu \in \{0,1\}$ und charakterisieren den Zustand mit $n_\nu = 1$, falls der Zustand ψ_ν vorkommt, und $n_\nu = 0$ sonst. Insgesamt müssen wir N Zustände besetzt haben, damit gilt

$$\sum_\nu n_\nu = N, \qquad \sum_\nu n_\nu \varepsilon_\nu = E\,. \tag{6.43}$$

Man kann auch für Bosonen wegen der Symmetrie unter Vertauschung Besetzungszahlen einführen. Für Bosonen gilt allerdings das Pauli-Prinzip nicht und wir haben $n_\nu \in \{0,1,2,\dots\}$.

[6] Da wir über alle Permutationen summieren und $\operatorname{sgn}\sigma = \operatorname{sgn}(\sigma^{-1})$ dürfen wir die Koordinaten x_k anstelle von σ^- mit σ permutieren.

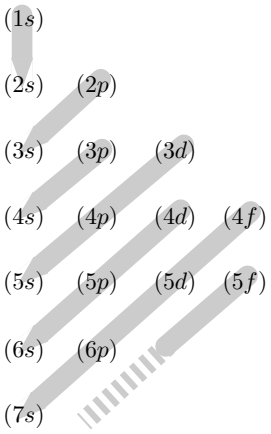


Abbildung 6.1: Anordnung der Schalen (nl) für die Energie des letzten Elektrons im Thomas-Fermi Atom. n = Hauptquantenzahl, l = Drehimpulsquantenzahl.

Schalenmodell: Mit dem Pauliprinzip kann man das Periodensystem (für nicht-wechselwirkende Elektronen) erklären. In jedem Einteilchenzustand kann sich höchstens ein Elektron befinden. Man erhält die tiefste Energie, wenn man die untersten Niveaus zuerst füllt. In einem Atom mit Kernladung Z bewegen sich Z Elektronen im Potential $V(\boldsymbol{r}) = -Ze^2/r$. Die Zustände sind $\psi_{n,l,m}$ zur Energie

$$\varepsilon_n = -\frac{Z^2 E_R}{n^2}\,. \tag{6.44}$$

Das Energieniveau mit Hauptquantenzahl n ist dabei $2n^2$-fach entartet (der Faktor 2 kommt vom Spin-$\frac{1}{2}$).

Wie wir schon im Beispiel des Heliumatoms gesehen haben, führt Wechselwirkung dazu, dass zusätzliche Entartung aufgehoben wird, so dass nur noch die Drehimpulsentartung bleibt. Insbesondere gibt es in einem Atom die Schalen (nl) mit der Entartung $2(2l+1)$, das heißt

$$s\text{-Schale (ent. 2)}, \qquad p\text{- (ent. 6)}, \qquad d\text{- (ent. 10)} \quad \text{und} \quad f\text{- (ent. 14)}. \tag{6.45}$$

Im Rahmen des Thomas-Fermi Atoms findet man die folgende Anordnung der Energie der Schalen

$$(1s) < (2s) < (2p) < (3s) < (3p) < (4s) < (3d) < (4p) < (5s) < (4d) < \cdots\,. \tag{6.46}$$

Diese Anordnung lässt sich mit Hilfe des Schemas 6.1 einprägen. Entsprechend findet man das Periodensystem der Elemente in der Form 6.2.

Wir gehen durch die Periodentafel mit einigen Kommentaren:

- H, He: die $(1s)$ Schale wird aufgefüllt
- Li, Be: die $(2s)$ Schale, B-Ne: die $(2p)$ Schale wird aufgefüllt. $(2s)$ und $(2p)$ haben verschiedene Energien, die Orbitale mit kleinem l sind näher am Kern und deshalb sind ihre Energien kleiner, $\varepsilon_{2s} < \varepsilon_{2p}$.

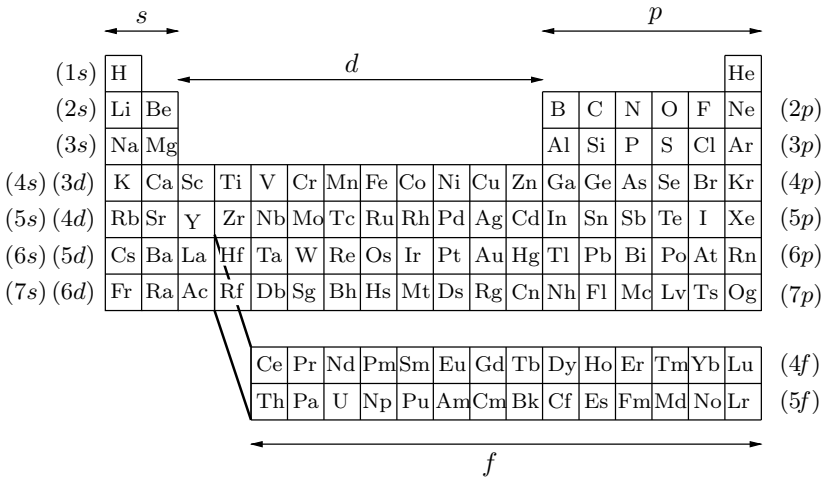


Abbildung 6.2: Periodentafel der Elemente.

- Na-Ar: wie zuvor wird erst die $(3s)$, dann die $(3p)$ Schale gefüllt.
- K-Kr: die Energien von $(4s)$ sind fast gleich wie die von $(3d)$. Es ergibt sich die komplizierte Füllung (wir geben nur die Anzahl der Elektronen in der $(4s)$ Schale an):

  $$\text{K } (4s)^1,\ \text{Ca } (4s)^2,\ \cdots,\ \text{V } (4s)^2,\ \text{Cr } (4s)^1,\ \text{Mn } (4s)^2, \cdots,\ \text{Ni } (4s)^2,\ \text{Cu } (4s)^1,\ \text{Zn } (4s)^2\,.$$

  Mit Ga-Kr wird die $(4p)$-Schale gefüllt. Die $(3d)$-Schalen sind kompakt und daher chemisch weniger wichtig; sie liefern aber die magnetischen Momente welche den Ferro- oder Antiferro-Magnetismus der Elemente Cr-Ni erzeugt.
- Rb-Xe: im Wesentlichen eine Wiederholung der Sequenz K-Kr. Wiederum haben die s-Orbitale etwa die gleiche Energie wie die d-Orbitale der vorherigen Schale.

Für die chemischen Eigenschaften der Elemente sind die jeweils äußeren Elektronen relevant. Entsprechend haben Elemente in einer Kolonne der periodischen Tafel ähnliche chemische Eigenschaften. Zum Beispiel sind

- die Edelgase He-Rn mit ihren vollen Orbitalen sehr inert,
- die Alkali-Metalle (H), Li-Fr mit einem Elektron und
- die Halogene F-At mit einem „Loch“ sehr reaktiv.

Einige Bezeichnungen

$\boldsymbol{v}$	Vektor
$v_j, \quad j = 1, 2, 3$	Vektorkomponente
$v = \lvert\boldsymbol{v}\rvert = \sqrt{\boldsymbol{v}^2}$	Norm (Länge) des Vektors
V	Volumen
$dV = d^3r$	infinitesimales Volumenelement
$d\Omega = d(\cos\theta)\, d\varphi$	Kugelflächenelement
$\mathcal{H}$	Hilbertraum
H	Hamiltonoperator
E	Energie oder Energieeigenwert
$\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}$	Orts- und Impulsoperator
$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$	Drehimpulsoperator
$a^\dagger, a$	Erzeugungs- und Vernichtungsoperator
$\Psi(\boldsymbol{r}, t)$	Wellenfunktion
$\psi(\boldsymbol{r})$	stationäre Wellenfunktion
χ	Spin-Wellenfunktion
$\psi_n = \lvert n\rangle$	Eigenfunktion (meist zur Energie)
E_n	Eigenenergie
$l = 0, 1, \ldots$	Bahndrehimpulsquantenzahl
$s = 0, \frac{1}{2}, 1, \ldots$	Spinquantenzahl
$T^{(l)}$	Tensoroperator zum Spin-l
$u^{(s)}$	Darstellung der Drehgruppe zum Spin-s
$\boldsymbol{S}^{(s)}$	Darstellung der Erzeugenden (Spinoperator) zum Spin-s
$\boldsymbol{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial r_1}, \frac{\partial}{\partial r_2}, \frac{\partial}{\partial r_3}\right)$	Nabla-Operator
$\Delta = \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{\nabla}$	Laplace-Operator
$e > 0$	Elementarladung
$\hbar$	Plancksches Wirkungsquantum
$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$	Bohrsches Magneton
$E_R = \frac{e^2}{2a_B} = \frac{me^4}{2\hbar^2}$	Rydbergenergie
$a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}$	Bohrradius