

Quantenmechanik

SKRIPT

ZUR VERANSTALTUNG MODERNE PHYSIK A
PHYSIK BACHELOR OF EDUCATION

UND ZUM MODUL QUANTENMECHANIK / THEORETISCHE CHEMIE I
NANOSCIENCE BACHELOR OF SCIENCE

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER EBERHARD KARLS UNIVERSITÄT TÜBINGEN

Wintersemester 2023/24

Prof. Dr. Martin Oettel

Tübingen, Wintersemester 23/24

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Grenzen der klassischen Physik	4
2.1	Photoelektrischer Effekt	6
2.2	Atomspektren	7
2.3	Atomspektren im Magnetfeld	8
3	“Alte” Quantentheorie (Bohr/Sommerfeld)	10
3.1	Rutherford 1911	10
3.2	Bohrsche Postulate	11
3.3	Allgemeine Bohr-Sommerfeld-Quantisierungsbedingung	15
4	Materiewellen	20
4.1	Freie Teilchen	20
4.2	Teilchen im Potenzial	23
5	Grundlagen der Wellenmechanik	26
5.1	Operatoren	27
5.2	Quantisierungsregel	29
5.3	Wahrscheinlichkeitswellen	30
5.4	Impulsraum	34
5.4.1	Das Gaußsche Wellenpaket in 1D - Modell für ein lokalisiertes, freies Teilchen	36
5.5	Erwartungswerte, Schwankungen	39
5.6	Orts-Impuls-Unschärferelation (Heisenberg’sche Unschärferelation)	41
5.7	Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung	43
5.7.1	Unendlicher Kasten 1D	46
6	Quantensysteme in 1D	49
6.1	Allgemeine Eigenschaften von Lösungen in 1D	49
6.2	Rechteckpotenziale	53
6.2.1	Kasten endlicher Tiefe	53
6.2.2	Streuzustände an Potenzialstufen	59
6.2.3	Tunneleffekt an Potenzialbarriere	64
6.3	Der harmonische Oszillator	67

7	Formaleres: Zustandsräume und Postulate der Quantenmechanik	73
7.1	Zustände und Operatoren	73
7.2	Orts- und Impulsraum	78
7.3	Postulate der klassischen Mechanik	79
7.4	Postulate der Quantenmechanik	80
7.5	Anwendung: Analyse des Doppelspaltexperimentes	83
7.6	Verträgliche und nicht verträgliche Observable	90
7.7	Weitere wichtige formale Resultate	91
8	Drehimpuls	93
8.1	Drehimpulsoperator	93
8.2	Drehimpulsalgebra	95
8.2.1	Kommutatoren	95
8.2.2	Eigenwerte von \hat{L}^2 und \hat{L}_z	96
8.2.3	Eigenfunktionen von \hat{L}^2 , \hat{L}_z in der Ortsdarstellung	99
8.3	Matrixdarstellung	103
9	Das Wasserstoff-Atom	106
9.1	Allgemeines Zentralpotential	106
9.2	H-Atom	108
9.3	Energie-Eigenfunktionen des H-Atoms (Wasserstoff-Orbitale)	113
9.4	Darstellung/Visualisierung der Eigenfunktionen (Orbitale)	115
10	Atome in externen Feldern	121
10.1	Hamilton-Operator in externen Feldern	121
10.2	“Normaler” Zeeman-Effekt im H-Atom	122
10.3	H-Atom mit Spin	125
10.4	H-Atom mit Spin: Korrekturen der Energieniveaus für $B = 0$	128
10.4.1	Spin-Bahn-Term	129
10.4.2	Relativistische Korrektur der kinetischen Energie	130
10.4.3	Darwin-Term	131
10.4.4	Korrekturen in den Energieniveaus	131
10.5	Feinstruktur+Magnetfeld	134
10.5.1	$B \ll 1 \text{ T}$	135
10.5.2	$B \gg 1 \text{ T}$	137

10.5.3	$B \sim 1 \text{ T}$	138
11	Mehrteilchen-Systeme	140
11.1	Unterscheidbare Teilchen	140
11.2	Ununterscheidbare Teilchen	142
11.3	EPR-Paradoxon	144
11.4	Bell'sche Ungleichungen	145
11.4.1	CHSH-Form (Clauser, Horne, Shimony, Holt)	146
11.4.2	Form von Wigner und d'Espagnat (WdE):	150
11.5	Experimente zu EPR	152
11.6	Gebundene Elektronen: Austauschenergie und H_2 -Molekül	156
11.6.1	Das H_2 -Molekül	159
12	Aspekte der Quanteninformation	163
12.1	Einführung	163
12.2	Quantenbits (qubits)	166
12.3	“Quantum computing”: Allgemeines	168
12.4	Teleportation	169
12.5	Einfache Schaltoperationen an qubits	171
12.5.1	Einzel-qubit-Schaltungen	172
12.5.2	Zwei-qubit-Schaltungen	174
12.6	Universelle Quantenschaltung	177
12.6.1	Einzel-qubit-Schaltungen	178
12.6.2	Beliebige n -qubit-Schaltungen	179
12.7	Klassische Schaltungen auf einem Quantencomputer	182
12.8	Quanten-Algorithmen	184
12.8.1	Überblick	184
12.8.2	Quanten-Fouriertransformation	186

1 Einführung

Warum theoretische Physik (hier insbesondere Quantenmechanik) überhaupt?

Bertolt Brecht:

“Ich rate, lieber mehr zu können als man macht, als mehr zu machen, als man kann.”

- QM ist eine wichtige Grundlage, um aktuelle Entwicklungen in der Physik zu verstehen (bspw. sind Nobelpreise immer ein aktuelles Thema)
- Experimentalphysik: gelegentlich nicht auf Zusammenhänge und Prinzipien fokussiert
Physik ist kein Kompendium zusammenhangloser Erfahrungstatsachen!
- fruchtbares Wechselspiel von Experiment und Theorie für die Gewinnung neuer Erkenntnisse ist eine “Kerneigenschaft” der Physik
- Theoretische Physik ... ist intellektuell befriedigend ...

Warum Quantenmechanik für Nanoscience?

- wenn alles “richtig klein” wird (nm und sub-nm), dann gibt’s eben nur Quantenmechanik
- Quantenmechanik erscheint in
 - Atombau und chemische Bindung (Chemie)
 - Struktur und Eigenschaft von Festkörpern (Physik, Chemie)
 - Wechselwirkungen mit Licht:
Mikroskopie, Spektroskopie, Röntgenstreuung...
(Physik, Chemie, Biologie)
 - Wechselwirkungen mit Feldern/Teilchen:
NMR, Neutronenstreuung, Elektronenmikroskopie...
(Physik, Chemie, Biologie)
- “curriculares” Problem: Nur ein einführender Kurs zur QM ist Pflicht.
 - entweder dieser QM-Kurs
 - oder Theoretische Chemie I

Viele Anwendungen (insbesondere in der Chemie) verwenden Grundlagen, die frühestens im “großen” QM-Kurs der Physik gelehrt werden (üblicherweise im Sommersemester)
Theorie der chemischen Bindung: TC2 und Spezialkurse (Prof. Fink)

- Grundlagen hier befähigen Sie zum Selbststudium weiterführender Inhalte

Allgemeine Betrachtungen

Quantentheorie allgemein

- **Ruf:** unverständlich, absurd, unlogisch - esoterisch?
- **aber:** präzise, z.T. verblüffende Vorhersagen (Stichworte: Teilcheninterferenzen, Verschränkung, Quantenteleportation,...) → bisher keine experimentellen Widersprüche!
- **tieferliegend:** mathematische Formalismus ist verstanden (diesen lernen Sie nun in Grundzügen hier!) → physikalisches Verständnis stellenweise unvollständig

Probleme im Wechselspiel Formalismus ↔ Verständnis

einerseits

- Formalismus nötig, um experimentelle Resultate zu erklären bzw. vorherzusagen (“shut up and calculate!”)
- darüber hinausgehendes “Begreifen” oder “Begreifen-Wollen” ist **metaphysisch**, d.h. schon als Fragestellung nicht der Physik oder den Naturwissenschaften zugehörig (**nicht messbar – nicht Teil der Naturwissenschaft**)

andererseits zeigt die QM gewisse Widersprüche zu akzeptierten Grundsätzen der Naturbeschreibung:

- **Satz vom zureichenden Grund: Jedes Sein oder Erkennen kann/soll (in angemessener Weise) auf ein anderes zurückgeführt werden**
QM hat einen “intrinsischen Indeterminismus” bezüglich der Vorhersage eines Messergebnisses (nur statistische Aussagen möglich)
- **Lichtgeschwindigkeit = Maximalgeschwindigkeit**
QM: Nichtlokalität von Quantenkorrelationen (verschränkte Zustände)
- **Messungen sind Beobachtungen durch externe Agenten**
QM: Messprozess ist Teil der Theorie
- QM hat eine gewisse Unanschaulichkeit der mathematischen Strukturen (Wellenfunktionen, Operatoren, Hilbertraum,...)
dies korreliert mit
Anwendung jenseits alltäglicher Beobachtungsskalen (kein “Selektionsdruck”: Beschreibung muss nicht der unmittelbaren Sinneswahrnehmung angepasst sein)
- **aber: Abstraktionen sind lernbar**
(das ist Teil der menschlichen Wissenskultur)

Mathematische Voraussetzungen

Mathe I und II für Naturwissenschaften (Stefan Keppeler)

- Komplexe Zahlen (Kap. 7)
- Differentialrechnung mit einer oder mehrerer Variablen (Kap. 4.5, 9, 11)
- Integrale und Integration im Raum (Kap. 8, 12)
- Vektorräume, Eigenwerte, Eigenvektoren (Kap. 5, 10)

Voraussetzungen aus der Physik

Physik I und II

- Bewegungsgleichungen:
Planetenbahnen, harmonischer Oszillator
- einfache Differenzialgleichungen der Physik
- elektromagnetische Wellen und Wellengleichungen
- Ladungen: Satz von Gauß, Stromdichten, Kontinuitätsgleichung

Physik III (Optik) ist sehr hilfreich, aber nicht unbedingt notwendig

- Wellenoptik: Interferenz am Spalt, Doppelspalt und Gitter

2 Grenzen der klassischen Physik

Die Physik gegen Ende des 19. Jh. schien vielen Wissenschaftlern ein befriedigendes, in sich geschlossenes System zu sein, das nur noch einer weiteren Vervollkommnung bedurfte.

Die Elemente dieses Systems kennen Sie:

- Physik der stofflichen Materie
 - Mechanik der Punktteilchen und Kontinua (Flüssigkeiten, Gase)
Newtons Axiome
Grundkurs 1
 - Elektrodynamik für Punktladungen und Felder
Maxwellsche Gleichungen + Lorentz-Kraft
Grundkurs 2, Grundkurs 3 (Optik)

Mechanik und Elektrodynamik sind miteinander verknüpft: mikroskopische Ladungen folgen den Newtonschen Gleichungen und makroskopische Phänomene ergeben sich aus Mittelungen mikroskopischer Größen (“Elektronen”theorie von Lorentz 1891).

Es war noch offen, ob die stoffliche Materie eher “atomar” oder kontinuierlich war. Der atomare Standpunkt kam eher von der Chemie (z.B. Dalton, Proportionsgesetze). Andererseits waren die Maxwell-Gleichungen so erfolgreich in der Beschreibung elektromagnetischer Felder, dass diese durchaus die “stoffliche Grundlage” der Materie sein konnten. Populär war auch eine “Energetik” (Ostwald), die Materie als Manifestationen eines allgemeinen Energieprinzips sieht.

- Physik des Äthers
Äther wurde als stofflicher Träger der elektromagnetischen Wellen gebraucht. Ladungen könnten auf den Äther zurückgehen (Ätherwirbel).
- Thermodynamik und Statistische Mechanik
Thermodynamik ist eine Theorie für beobachtbare Größen an makroskopischen Systemen. Beobachtbare Größen ergeben sich aus den verschiedenen Formen, wie Energie mit dem System ausgetauscht werden kann, wie z.B. $-pdV$ für mechanische Arbeit und μdN für chemische Arbeit in einem Gas.
Grundkurs 1
Statistische Mechanik erklärt die thermodynamischen Relationen aus einer Mittelung über die Dynamik mikroskopischer Partikel, die natürlich Newton folgt. Diese Erklärung war so erfolgreich, dass sie ein starkes Indiz für den “atomaren” Aufbau der Materie war.
Grundkurs 1 (Kinetische Gastheorie)

Es gab viele Beobachtungen, die in diesem System nicht erklärt waren. Dazu gehören:

- **Gesetzmäßigkeiten der Atomspektren**
- **spezifische Wärme als Funktion der Temperatur**
- **Strahlung des schwarzen Körpers**
- **Konstanz der Lichtgeschwindigkeit**

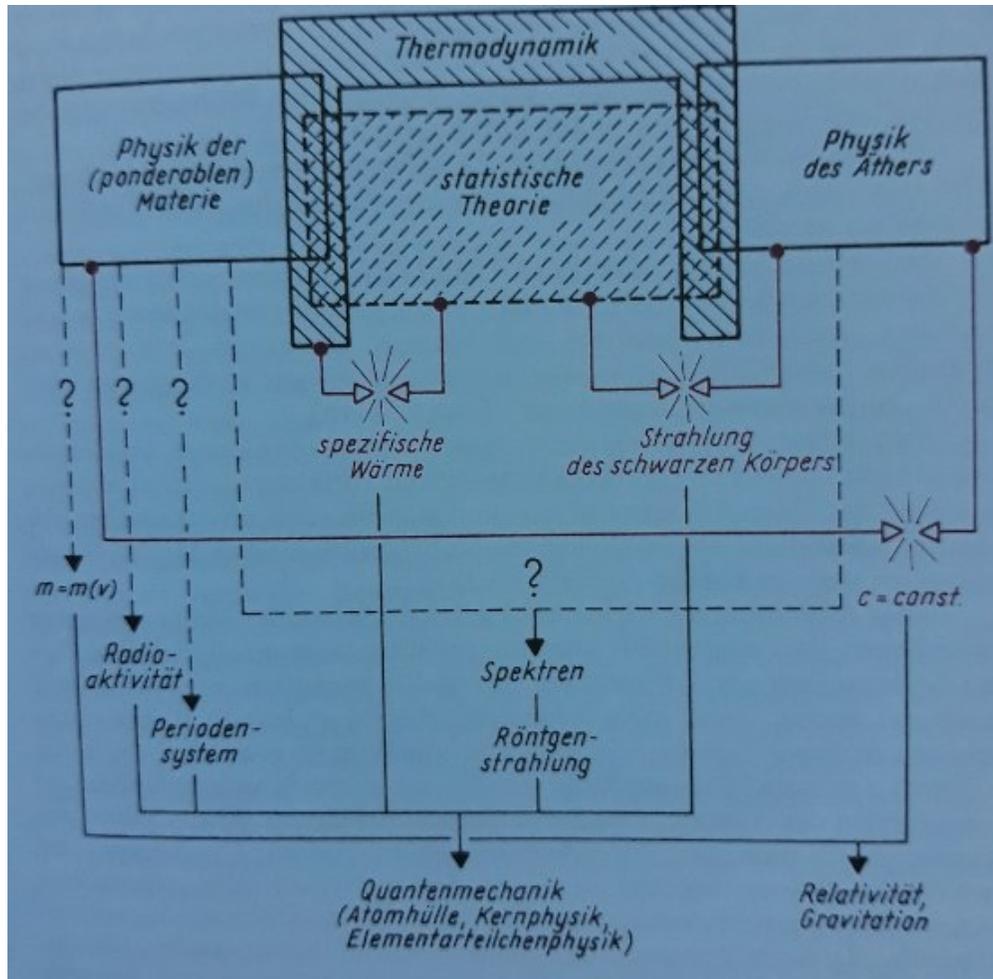


Abbildung 1: Struktur der Physik gegen Ende des 19. Jh. (aus K. Simonyi, Kulturgeschichte der Physik).

- photoelektrischer Effekt
- Röntgenstrahlen
- Radioaktivität
- ...

Viele neue Beobachtungen sind noch kein Grund für Krisenstimmung. Erst wenn die Beobachtungen im Widerspruch zu Vorhersagen aus dem "System" stehen, und das "System" trotz vieler Bemühungen nicht entsprechend verbessert werden kann, dann wird es kritisch.

Die Beobachtungen, die oben fettgedruckt sind, führten zu einer kritischen Lage für das System der klassischen Physik. Das Problem der **Konstanz der Lichtgeschwindigkeit** führte zur Relativitätstheorie. Die Probleme der **Strahlung des schwarzen Körpers** und der **spezifische Wärme als Funktion der Temperatur** führten zur Vorstellung von quantisierter Energie in der Natur. Letztendlich waren die Forschungen an **Atomspektren** (insbesondere das H[Wasserstoff]-Spektrum) der Katalysator für die Entstehung der Quantenmechanik.

2.1 Photoelektrischer Effekt

Der photoelektrische Effekt war eher unwichtig für die Herausbildung der Quantenmechanik, aber ist retrospektiv **das** Beispiel für die Energiequantelung geworden, deswegen sei er hier diskutiert.

Prof. Vogelsang hat das Entscheidende zum photoelektrischen Effekt zusammengefasst, so dass ich aus seinem Skript zitiere (Abb. 2).

Bereits 1887 hatten Hertz und Hallwachs beobachtet, dass sichtbares Licht oder Ultraviolettstrahlung negative Ladungen (Elektronen, die allerdings 1887 noch nicht bekannt waren) aus einer Metalloberfläche freisetzen kann. Dabei (und in späteren Messungen durch Lenard) wurden folgende Beobachtungen gemacht:

- (1) Es muss eine materialabhängige Frequenzschwelle ν_0 überschritten werden, damit Elektronen austreten können. Strahlung mit Frequenz $\nu < \nu_0$ kann keine Elektronen freisetzen, egal welche Intensität sie hat.
- (2) Die Freisetzung von Elektronen beginnt bei Bestrahlung "sofort", d.h. ohne merkliche Verzögerung ($< 10^{-9}$ s).
- (3) Die kinetische Energie der Elektronen steigt (linear) mit der Frequenz der Strahlung an (Lenard 1902), ist aber unabhängig von ihrer Intensität.
- (4) Die Anzahl der freigesetzten Elektronen (der Strom) ist proportional zur Intensität der Strahlung.

Diese Befunde waren unvereinbar mit den Erwartungen der klassischen Physik. Nach der Elektrodynamik würde man erwarten, dass die Elektronen durch die Strahlung beschleunigt werden. Erhöhte Intensität der Strahlung sollte die Energie der Elektronen erhöhen. Die Frequenz geht hier nicht ein. Eine Schwelle (die mit der Austrittsarbeit aus dem Metall verbunden sein könnte) sollte bei genügend hoher Strahlungsintensität keine Rolle spielen. Und schließlich müsste ein Elektron zunächst genügend Energie sammeln, was zu einer zeitlichen Verzögerung führen sollte.

Einstein schlug als Lösung vor, dass die elektromagnetische Strahlung gequantelt ist. Strahlung der Frequenz ν besteht aus Photonen der Energie $h\nu$. Das Elektron absorbiert ein Photon und erhält dabei kinetische Energie. Es muss noch eine Austrittsarbeit W aufgebracht werden, was die Materialabhängigkeit des Effekts erklärt. Dies gibt als Energiebilanz:

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W . \quad (\text{I.19})$$

Man sieht unmittelbar das Auftreten einer Schwelle, da für $\nu = W/h$ die Geschwindigkeit des Elektrons verschwindet. Darüberhinaus erklärt die Formel den Anstieg der kinetischen Energie mit ν . Genauer macht sie die Vorhersage eines *linearen* Anstiegs. Dieser wurde in detaillierten Messungen 1916 durch Millikan bestätigt. Da der Anstieg den Koeffizienten h hat, konnte Millikan bereits damals sehr genau das Plancksche Wirkungsquantum bestimmen. Er fand $h = 6.584 \cdot 10^{-34}$ Js, sehr nahe am heutigen Wert von $h = 6.626 \dots \cdot 10^{-34}$ Js. In Bezug auf die Hohlraumstrahlung aus dem letzten Abschnitt bedeutet Einsteins Erklärung, dass auch diese bei Frequenz ν aus n Photonen der Energie $h\nu$ besteht.

Abbildung 2: Photoeffekt (Skript von Werner Vogelsang).

Dazu ein paar Anmerkungen:

- erst ab 1897 (Entdeckung des Elektrons durch J. J. Thomson) war es klar, dass die herausgelösten negativen Ladungen Elektronen waren
- die Einstein-Arbeit von 1905 blieb einige Jahre einigermaßen unbeachtet
- die meisten quantitativen Befunde wurden von Philipp Lenard gesammelt. Trotz der Widersprüchlichkeit zu den Erwartungen aus der klassischen Physik hatte Lenard sich

noch einige Jahre nach Einsteins Arbeit sich an klassischen Erklärungen versucht und die Quantenhypothese nicht akzeptiert.

2.2 Atomspektren

Es gibt Absorptionsspektren (welche Frequenzen bzw. Wellenlängen elektromagnetischer Strahlung werden absorbiert?) bzw. Emissionsspektren (welche Frequenzen bzw. Wellenlängen werden emittiert?).

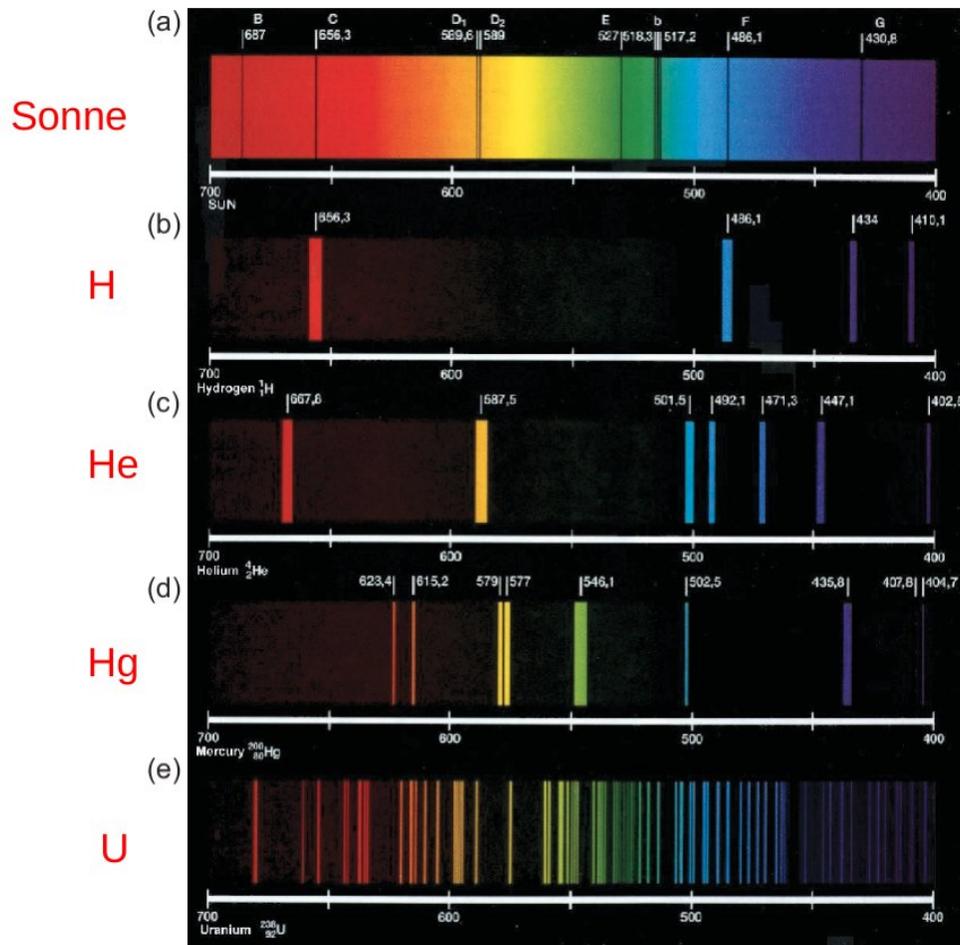


Abbildung 3: Vergleich der Lage von Fraunhofer-Linien (schwarze Linien in (a)) mit Emissionslinien von einigen Elementen ((b)–((e)). Die gute Koizidenz führte zu der Schlussfolgerung “Absorptionslinie = Emissionslinie”.

Für atomare Spezies (H, He,...) bestehen diese Spektren aus scharfen Linien. Historisch hat man scharfe Linien zuerst als schwarze Linien im Emissionsspektrum der Sonne beobachtet:

- 1802 William Hyde Wollaston
- 1814 Joseph von Fraunhofer (deswegen der Name Fraunhofer-Linien)

Später gelang die Identifikation dieser Fraunhofer-Linien als Absorptionslinien bestimmter chemischer Elemente:

- 1850er Bunsen und Kirchhoff finden die Na-Emissionslinie
- 1860 Vergleich mit Fraunhofer-Linien: teilweise Übereinstimmung \rightarrow Absorptionsfrequenzen = Emissionsfrequenzen (s. Abb. 3).
- H-Spektrum: Ångström vermisst sehr genau 4 Linien der sogenannten “Balmer-Serie” (Bezeichnung C, F, G', h im Fraunhofer-Spektrum)
- 1885 Balmer (Mathematiklehrer Untere Töchterschule Basel, PD für Mathematik an der Uni Basel) findet empirisch, dass

Wellenlänge	n
$\lambda_C = A \frac{9}{5}$	3
$\lambda_F = A \frac{4}{3}$	4
$\lambda'_G = A \frac{25}{21}$	5
$\lambda_h = A \frac{9}{8}$	6

wobei A eine Konstante ist. Er hat dies zusammengefasst zu $\lambda_n = A \frac{n^2}{n^2-2^2}$ (Balmer-Formel). Die relative Genauigkeit war $< 10^{-4}$! Er konnte (natürlich) keine Erklärung dafür anbieten.

- es ist geschickter, die Balmer-Formel für die Wellenzahlen ($k = 2\pi/\lambda$) oder Frequenzen ($f = c/\lambda$) anzugeben und zu verallgemeinern:

$$f_{nm} = cR \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Diese Formel stammt von Rydberg (1888), die Balmer-Formel folgt für $m = 2$. Die Konstante $4/A = R$ heisst deswegen Rydberg-Konstante. Die Formel legt nahe, dass es noch andere Linienserien des Wasserstoffs gibt (für $m = 1$ und $m = 3, 4, \dots$ mit $n > m$), die in der Tat dann in den späteren Jahren gefunden worden sind.

Letztendlich hat diese mystisch-simple Formel Niels Bohr zu seinem Modell geführt (s. nächstes Kapitel), und dieses wiederum war der Ausgangspunkt für die heutige Quantenmechanik.

2.3 Atomspektren im Magnetfeld

Emittierte oder absorbierte Strahlung ist ein elektromagnetisches Phänomen, und so ist es naheliegend zu fragen, was passiert, wenn ein äußeres E - oder B -Feld angelegt wird. Schon der große Michael Faraday hatte das probiert, aber nichts gefunden, weil man große Felder braucht und sehr präzise Spektrographen (damals von der Art Gitterspektrographen), die er nicht hatte.

Zeeman fand nun eine solche Aufspaltung einer Spektrallinie bei großen Magnetfeldern:

- in 3 Linien (ungeradzahlig): **normaler Zeeman-Effekt**
- in 4,6,...Linien (geradzahlig): **anomaler Zeeman-Effekt**

Der **normale Zeeman-Effekt** heisst nur deshalb so, weil er von Lorentz mit der klassischen Physik gut erklärt werden konnte. Die Erklärung ist qualitativ folgende:

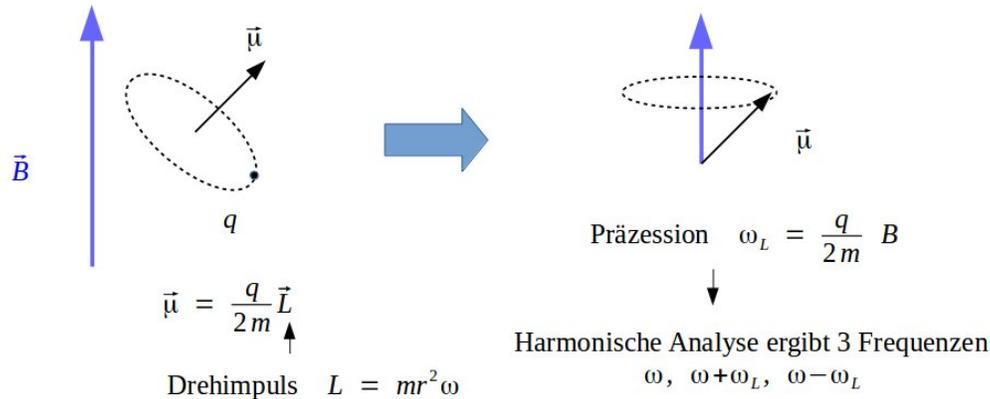


Abb. 5: Photographie Zeemans von den später beobachteten Triplettaufspaltungen der beiden gelben Quecksilberlinien (aus [11], Tafel I, Nr. 21).

Abbildung 4: Klassische Erklärung des “normalen” Zeeman-Effektes.

Man nehme an, dass Elektronen auf geschlossenen Bahnen (Kreisbahnen mit Kreisfrequenz ω) sich bewegen. Diese winzigen Kreisströme erzeugen ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$. Das extern angelegte \vec{B} -Feld lässt nun $\vec{\mu}$ um die Richtung von \vec{B} mit der Kreisfrequenz $\omega_L = (q/2m)B$ präzedieren. Macht man eine harmonische Analyse für die gesamte Bewegung des Elektrons, so findet man 3 Frequenzen: ω sowie $\omega \pm \omega_L$. Weiterhin erzeugt ein Kreisstrom mit einer bestimmten Frequenz $f = \omega/2\pi$ elektromagnetische Strahlung mit der Frequenz f (der Kreisstrom ist quasi eine mikroskopische Radioantenne). Also muss man für die gesamte Bewegung des Elektrons (Überlagerung von 3 Kreisbewegungen) emittiertes Licht mit 3 Frequenzen erwarten.

Dafür gab es 1902 den Nobelpreis für Zeeman und Lorentz.

Ironie der Geschichte: der **anomale Zeeman-Effekt** ist eher der quantenmechanische Normalfall (dazu später). Die Analyse des anomalen Zeeman-Effektes in den frühern 1920ern offenbarte die Schwächen der klassischen Erklärung von Lorentz (“Zeeman-Krise”). Heisenberg begann damit seine wissenschaftliche Karriere und abstrahierte das Problem dann soweit, dass er seine Quantenmechanik fand.

3 “Alte” Quantentheorie (Bohr/Sommerfeld)

Ab 1897 war man sich sicher, dass negative Ladungen in Form von Elektronen Bestandteil der Materie ist. Damit Materie neutral ist, muss es also noch positive Ladung geben. Die Verteilung der positiven und negativen Ladungen in Stoffen war unklar. Eine populäre Vorstellung war ein kontinuierlich, positiv geladener Hintergrund, in dem punktförmige Elektronen eingebettet sind (Thomson’s “plum pudding”).

3.1 Rutherford 1911

Rutherfords berühmtes Streuexperiment mit α -Teilchen (von denen man wusste, dass sie zweifach positiv geladen waren) ergab jedoch ein anderes Bild. Das Experiment bestand darin, die α -Teilchen auf eine dünne Goldfolie zu schießen und die abgelenkten Teilchen nach der Folie zu detektieren:

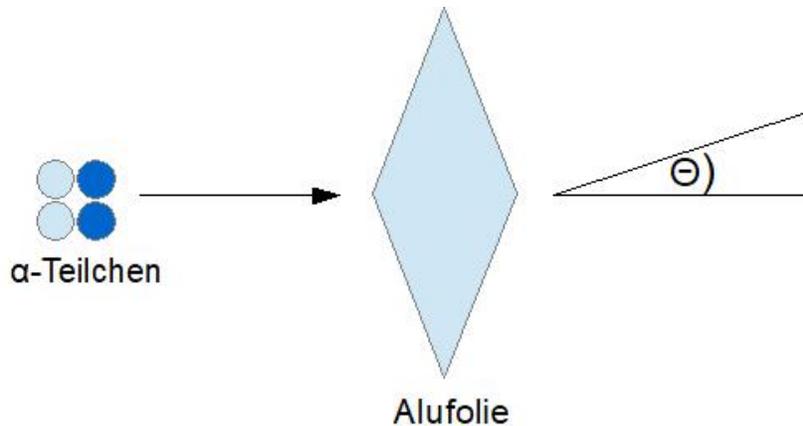


Abbildung 5: Rutherfords Streuexperiment. Dabei wurde die Anzahl der abgelenkten Teilchen als Funktion von θ gemessen (differentialer Wirkungsquerschnitt). Dieser konnte auch klassisch berechnet werden für eine einfallende positive Punktladung, die auf eine ruhende positive Punktladung trifft. (Diese Rechnung ist auch berühmt.) Die Übereinstimmung mit den Daten war ausgezeichnet.

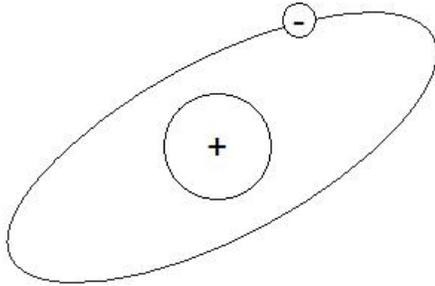
Die meisten α -Teilchen flogen unbeeindruckt durch die Folie. Wenige Teilchen wurden sehr stark abgelenkt, und die Resultate waren konsistent mit der Annahme, dass auch die positive Ladung de facto punktförmig lokalisiert in der Materie vorliegt. Dies nun legt nahe, dass Materie aus neutralen Atomen besteht, diese wiederum aus einer positiven Punktladung im Zentrum, um das die Elektronen sich bewegen. (“Planetenmodell”).

Also besteht das H-Atom aus einer einfachen, positiven Punktladung (Kern, “Sonne”) und das zugehörige Elektron (“Planet”) spürt ein attraktives Coulomb-Potenzial, welches $\propto 1/r$ ist, wie das Gravitationspotenzial!

Mechanisch stabile Bahnen im gebundenen Zustand sind *Ellipsen* (siehe Physik I).

Problem:

- Ladung auf gekrümmter Bahn ist beschleunigt
- Nach Maxwell-Theorie: Kontinuierliche Abstrahlung von Licht mit Frequenz $f_0, 2f_0, 3f_0, \dots$ wobei f_0 die Umlauffrequenz des e^- ist
- Energieverlust durch Abstrahlung \rightarrow Annäherung an Kern \rightarrow Kollaps



$$V_{ep} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \text{ (Coulomb-Potenzial)}$$

\sim Gravitationspotenzial!

Abbildung 6: Im Planetenmodell für das H-Atom bewegt sich das Elektron auf einer Kepler-Ellipse um den positiven Kern.

3.2 Bohrsche Postulate

Demnach gibt es also unlösbare Schwierigkeiten mit dem Planetenmodell. Irgendetwas an den Voraussetzungen (Newtonsche Mechanik, Maxwellsche Elektrodynamik) musste man ändern, um weiterzukommen.

Bohrs Vorschlag (Postulate) 1913

- (1) Es gibt stationäre Zustände mit diskreten Übergängen. Sie sind mit klassischer Mechanik beschreibbar. Sie sind strahlungslos.
- (2) Übergänge zwischen stationären Zuständen sind mit Strahlungsemission verbunden gemäß Planck/ Einstein

$$E_1 - E_2 = h\nu$$

mit:

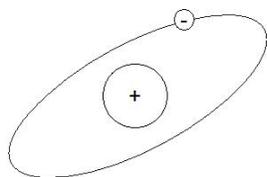
ν : Frequenz der emittierten Strahlung

Bohr "opfert" Maxwell, nicht Newton!

Bohr kannte bis 1912 Balmers Arbeit nicht. Dann jedoch wurde ihm klar, was zu tun war. Die stationären Zustände mussten so gewählt werden, dass ihre Energiedifferenzen mit der Balmer-Formel kompatibel waren:

Erste Ad-hoc-Herleitung der stationären Zustände

Kepler-Problem:



$$\begin{aligned} \text{Energie } E &< 0 \\ &= E_{\text{geb}} - E(\infty) \end{aligned}$$

Abbildung 7: Die Energie E des gebundenen Elektrons wird bezüglich der Energie $E(\infty)$ angegeben, diese ist die Energie, die das ruhende Elektron unendlich weit vom Kern entfernt hat.

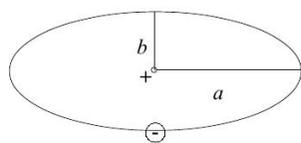
Der Vergleich von Gravitationspotenzial und Coulomb-Potenzial ergibt:

$$V_{\text{grav}} = -\frac{GMm}{r} \quad \text{vgl. mit} \quad V_{ep} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad \Rightarrow \quad GMm \hat{=} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} e^2$$

Nach klassischer Mechanik sollten sich also Elektronen auf elliptischen Bahnen um den Kern bewegen, wie Planeten um die Sonne im Kepler-Problem.

Integration des Kepler-Problems:

Nun sind ja im Keplerproblem elliptische Bahnen mit beliebigen Halbachsen und dementsprechend mit beliebigen Umlaufzeiten oder Umlauffrequenzen möglich. Das schränkt Bohr jetzt ein. Dafür ist zuerst eine Beziehung zwischen Umlauffrequenz f und Betrag der Bindungsenergie $|E|$ nützlich (siehe auch Physik I!).



$$\begin{aligned} \text{Umlaufzeit } T \\ \text{Umlauffrequenz } f \hat{=} \frac{1}{T} \end{aligned}$$

Abbildung 8: Elliptische Bahn mit großer Halbachse a und kleiner Halbachse b .

$$a = \frac{GmM}{2|E|} \rightarrow \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|E|}$$

$$\frac{a^3}{T^2} = \frac{GM}{4\pi^2} = \frac{1}{\text{Kepler-Konstante}} \quad (3. \text{ Keplersches Gesetz})$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow f = \frac{1}{T} &= \frac{\sqrt{GM}}{2\pi} \frac{1}{a^{3/2}} \\ GM &\hat{=} \frac{1}{m} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} e^2, \text{ s. oben} \\ a &= \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|E|}, \text{ s. oben} \\ &= \sqrt{\frac{1}{m}} \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0}} \frac{e}{2\pi} \sqrt{8\pi\epsilon_0}^3 |E|^{3/2} \frac{1}{e^3} \\ &= \sqrt{\frac{1}{m}} \sqrt{2} \frac{8\pi\epsilon_0}{2\pi} \frac{|E|^{3/2}}{e^2} \quad (\text{vereinfachen}) \\ f &= \sqrt{\frac{2}{m}} \frac{4\epsilon_0}{e^2} |E|^{3/2} \end{aligned}$$

Ad-hoc-Quantisierungsbedingung

Bohrs Ziel ist die Balmer-Formel. Dafür lässt er nur solche Elektronenbahnen zu, deren Frequenz f_n sich daraus ergibt, dass die Bindungsenergie gleich $-nhf_n/2$ ist. Das ist völlig ad-hoc, aber funktioniert!

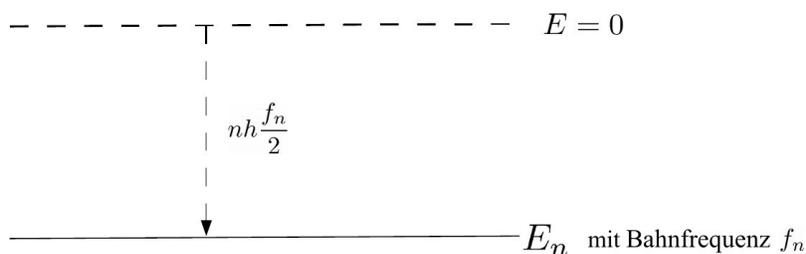


Abbildung 9: Bohrs Ad-hoc-Quantisierungsbedingung

$$\begin{aligned} \Rightarrow |E_n| &= \frac{n}{2} h f_n \\ &= \frac{n}{2} h \sqrt{\frac{2}{m}} \frac{4\epsilon_0}{e^2} |E_n|^{3/2} \end{aligned}$$

Löse für:

$$\boxed{|E_n| = \frac{e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}}$$

Damit wird die Übergangsfrequenz:

$$\nu_{nm} = \underbrace{\frac{1}{h}(E_n - E_m)}_{cR_\infty} = \frac{e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^3} \underbrace{\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)}_{\text{Rydberg / Balmer}}$$

Die auftauchenden Naturkonstanten sollte man auswendig wissen:

$$m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg (Elektronmasse)}$$

$$e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C (Elementarladung)}$$

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js (Plancksches Wirkungsquantum)}$$

$$\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \frac{\text{As}}{\sqrt{\text{m}}} \text{ (Vakuum-Dielektrizitätskonstante)}$$

$$\rightarrow R_\infty \approx 1.1 \times 10^7 \frac{1}{\text{m}} \text{ (Rydberg-Konstante)}$$

Die "Ad-hoc"-Bedingung enthält aber tiefere Einsichten:

- Korrespondenzprinzip:

Werden in einem quantenmechanischen System Längen groß, dann sollte die klassische Physik wieder gelten.

$a \rightarrow$ groß: Übergang zur klassischen Physik (Newton+Maxwell)

$n \rightarrow$ groß

$|E| \rightarrow$ klein

Die Übergangsfrequenz zwischen einer Bahn und ihrem Nachbar sollte gleich der Umlauffrequenz der Bahn selber sein:

$$h\nu_{n,n-1} \stackrel{!}{=} hf_n$$

$$h\nu_{n,n-1} = E_n - E_{n-1} \approx \frac{dE_n}{dn}$$

Nun ist

$$\frac{d|E_n|}{dn} = 2 \frac{e^4 m}{8\varepsilon_0 h^2} \frac{1}{n^2} \frac{1}{n} = \frac{2}{n} |E_n|$$

andererseits aber auch

$$hf_n = \frac{2|E_n|}{n} \leftrightarrow |E_n| = \frac{n}{2} hf_n \quad (\text{Ad-hoc Bedingung})$$

\rightarrow in der Tat: abgestrahlte Frequenz = Umlauffrequenz !

- Quantisierung des Drehimpulses:

Allgemein gilt für die zeitlichen Bahnmittelwerte der kinetischen und potenziellen Energie auf der Keplerbahn Folgendes:

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = |E|$$

$$\text{Wegen } E = \langle E_{\text{pot}} \rangle + \langle E_{\text{kin}} \rangle \Rightarrow \langle E_{\text{pot}} \rangle = -2\langle E_{\text{kin}} \rangle$$

Spezialfall Kreisbahn:

E_{kin} und E_{pot} sind zu jedem Zeitpunkt konstant, insbesondere ist $E_{\text{kin}} = p^2/(2m) = |E|$.

Der Drehimpuls ist nun:

$$\begin{aligned} L &= mrv \\ mv &= \sqrt{2|E|m} \\ r = a &= \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{|E|} \\ &= \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{2m}{|E|}} \\ \frac{1}{\sqrt{|E|}} &= \frac{n}{2} h \sqrt{\frac{2}{m}} \frac{4\epsilon_0}{e^2} \\ \rightarrow \boxed{L} &= n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \end{aligned}$$

Dieses einfache Resultat ist überraschend. Es ist nicht ganz korrekt, wie wir später noch sehen werden.

3.3 Allgemeine Bohr-Sommerfeld-Quantisierungsbedingung

Die Drehimpulsquantisierung war Aushangspunkt für eine allgemeinere Quantisierungsvorschrift, die anwendbar auf alle Systeme mit quasiperiodischen Bahnen sein sollte. Beachte, dass der Drehimpuls als “Länge mal Impuls” ein Spezialfall einer “Wirkung” ist, die in der klassischen Mechanik eine große Rolle spielt.

Ein Freiheitsgrad

$$\oint_{E=\text{konst.}} pdq = nh \quad (\text{Wirkungsintegral mit } n = 1, 2, \dots)$$

Interpretation:

p : Impuls

q : zugehörige generalisierte Koordinate

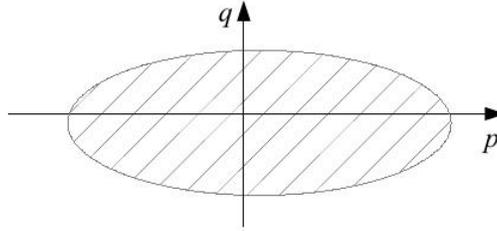


Abbildung 10: Flächeninhalt der von der periodischen Bahn eingeschlossenen Fläche. Diese Bahn nennt man auch Bahn im Phasenraum.

Mehrere Freiheitsgrade

Umformulierung des mechanischen Problems in Wirkungsvariablen p_i und zugehörige Winkelvariablen q_i mittels kanonischer Transformation

Bedingung: $p_i = p_i(q_i)$, $p_i \neq p_i(q_j)$ wenn $j \neq i$

$$\Rightarrow \oint p_i dq_i = n_i h \quad n_i = (0), 1, 2, \dots$$

Eine Quantenzahl für jedes (p_i, q_i) -Paar. Ob die niedrigste Quantenzahl 0 oder 1 ist, ist nicht eindeutig.

Bsp.: H-Atom

- ebene Bahn, geeignete Koordinaten

$$q_i = (r, \varphi)$$

$$p_i = (p_r, p_\varphi)$$

mit: $p_\varphi = L$

- Hamilton-Funktion (Gesamtenergie)

$$H = \underbrace{\frac{1}{2m}(p_r^2 + \frac{L^2}{r^2})}_{E_{\text{kin}}(=T)} - \underbrace{\frac{e^2}{4\epsilon_0 r}}_{E_{\text{pot}}(=V)}$$

- Hamilton-Gleichungen:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \text{und} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

1. ($i = \varphi$)

$$\dot{p}_\varphi = \dot{L} = -\frac{\partial H}{\partial \varphi} = 0 \quad \Rightarrow L \text{ erhalten}$$

$$\dot{\varphi} = \frac{\partial H}{\partial L} = \frac{1}{m} \frac{L}{r^2} \quad \Rightarrow L = mr^2 \dot{\varphi}$$

2. ($i = r$)

$$\dot{p}_r = -\frac{\partial H}{\partial r} = +\frac{L^2}{mr^3} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2}$$

$$\dot{r} = \frac{\partial H}{\partial p_r} = \frac{p_r}{m}$$

- Quantisierung:

“ φ -Quantisierung”

$$\oint p_\varphi d\varphi = 2\pi L \stackrel{!}{=} n_\varphi h \quad (n_\varphi = 1, 2, \dots)$$

entspricht Drehimpulsquantisierung

“ r - Quantisierung”

$$\oint p_r dr = \int_0^T dt p_r \dot{r} = - \int_0^T \dot{p}_r r dt \quad (\text{partielle Integration})$$

benutze aus Hamilton-Gleichung $\dot{p}_r = \frac{L^2}{mr^3} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2}$

$$= - \int_0^T dt E_{\text{pot}} - \int_0^T dt \frac{l^2}{mr^2}$$

benutze die Bahnmittel $\langle E_{\text{pot}} \rangle = 2E$, $\langle E_{\text{kin}} \rangle = -E$

und $\dot{\varphi} = \frac{L}{mr^2}$

$$= -2TE - L \underbrace{\int_0^T dt \dot{\varphi}}_{2\pi}$$

Zuvor hatten wir schon: $T = \frac{1}{f} = \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{e^2}{4\epsilon_0} |E|^{-3/2}$

$$\Rightarrow \oint p_r dr = \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{e^2}{2\epsilon_0} \frac{1}{|E|^{1/2}} - \underbrace{2\pi L}_{n_\varphi h} \stackrel{!}{=} n_r h \quad (n_r = 0, 1, 2, \dots)$$

oder

$$\sqrt{\frac{m}{2}} \frac{e^2}{2\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{|E|}} = (n_r + n_\varphi) h$$

$$|E| = \frac{m}{8\epsilon_0^2 h^2} e^4 \frac{1}{(n_r + n_\varphi)^2}$$

Das ist natürlich konsistent mit dem vorigen Resultat aus der ad-hoc-Herleitung, wenn man identifiziert:

\Rightarrow "Hauptquantenzahl" $n = n_r + n_\varphi = 1, 2, \dots$

Nur von dieser hängt also die Bahnenergie ab. Die zweite unabhängige Quantenzahl ist die

\Rightarrow "Drehimpulsquantenzahl" $n_\varphi = 1, 2, \dots$

Entartung:

Entartung besagt, dass Bahnen mit verschiedenen Quantenzahlen die gleiche Energie besitzen.

Dies tritt hier ab $n = 2$ auf:

n	n_r	n_φ	(modern)
1	0	1	1s
2	0	2	2p
	1	1	2s

Nach Bohr–Sommerfeld gibt es also 2 unabhängige Bahnen im ersten angeregten Zustand. Allerdings könnten diese noch im Raum beliebig orientiert sein. Unterwirft man das Bohr–Sommerfeld H–Atom einem Magnetfeld, dann zeigt sich, dass auch diese Orientierungen relativ zur Achse des Magnetfeldes quantisiert sind und durch eine magnetische Quantenzahl n_m beschrieben werden.

Das ist alles schon ziemlich gut und im Großen und Ganzen auch in Übereinstimmung mit spektroskopischen Experimenten (also der Beobachtung von Bahnenergieunterschieden). Verallgemeinerungen über das H–Atom hinaus werden aber kompliziert. Systeme ohne Bindungszustände (im einfachsten Fall freie Teilchen oder auch Streuung von Teilchen an Potenzialen oder Barrieren) können sowieso nicht behandelt werden. Letztendlich beruhen diese Probleme auf dem Festhalten an der Vorstellung eines wohldefinierten, quasi punktförmigen Elektrons, welches sich auf einer klassischen Bahn im Potenzial des Atomkerns bewegt.

Anmerkung: Es gibt einen einfachen Zusammenhang zwischen kinetischer und potenzieller Energie einer klassischen Bahn in einem Zentralpotenzial mit $V = E_{\text{pot}} \propto r^\alpha$ (über Virialsatz):

Virialsatz

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = -\frac{1}{2} \langle \vec{F} \cdot \vec{r} \rangle = \frac{1}{2} \langle \vec{\nabla} E_{\text{pot}} \cdot \vec{r} \rangle$$

ist $E_{\text{pot}} \sim r^\alpha \Rightarrow \vec{\nabla} E_{\text{pot}} \cdot \vec{r} = \alpha E_{\text{pot}}$
dann folgt: $\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{\alpha}{2} \langle E_{\text{pot}} \rangle$

Coulomb–Problem oder Gravitationsproblem:

$$\alpha = -1 \qquad \langle E_{\text{kin}} \rangle = -\frac{1}{2} \langle E_{\text{pot}} \rangle \Rightarrow -E$$

4 Materiewellen

Eine der Quellen der modernen Quantenmechanik war die Einsicht, dass mikroskopische Teilchen sowohl Wellen- als auch Teilcheneigenschaften besitzen. Das war ideengeschichtlich vielleicht sogar gar nicht so abwegig, denn in der Optik hatte man eine solche Diskussion ja schon einmal geführt (Newton, Laplace: Licht ist korpuskular, alle anderen: Licht ist eine Welle), aber auf einem “entweder-oder” beharrt. Als erster hat wohl Louis de Broglie in seiner Dissertation tiefgründiger darüber nachgedacht. Diese ist 1924 erschienen und nur 23 Seiten lang in der deutschen Übersetzung!

Kernpunkt ist die Annahme, dass es zu einem bewegten Teilchen immer ein assoziiertes Wellenphänomen gibt (von ihm Phasenwelle genannt), was auch immer das sein mag. Aus der Wellentheorie wissen wir, dass es für diese Phasenwelle dann eine Phasengeschwindigkeit und eine Gruppengeschwindigkeit geben muss. Etwas detaillierter überlegt sich de Broglie:

Bewegung eines Materiepunkts \Leftrightarrow Wellenausbreitung (*Phasenwelle*)

- Ruhesystem der Teilchen

$$hf_0 = m_0c^2$$

Die Phasenwelle hat eine Frequenz, die über die Einstein-Beziehung der Ruhemasse entspricht.

- relativ zum Beobachter bewegtes Teilchen

$$hf = \frac{m_0c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

Die Phasenwelle hat eine Frequenz, die über die Einstein-Beziehung der bewegten Masse entspricht. Die Phasenwelle hat eine **Phasengeschwindigkeit**

$$V_{\text{Ph}} = \frac{c}{\beta} = \frac{c^2}{v_{\text{Teilchen}}} > c.$$

Wichtig ist nun, dass die **Gruppengeschwindigkeit** gleich der Geschwindigkeit des Materieteilchens ist:

$$V_{\text{Gr}} (\text{Phasenwellen}) \stackrel{!}{=} v_{\text{Teilchen}}$$

Das passt gut zur Optik. Signal- und Energietransport mit Wellen erfolgt mit der Gruppengeschwindigkeit $< c$. Die Phasengeschwindigkeit in einer elektromagnetischen Welle kann $> c$ sein, das ist aber nicht beobachtbar.

4.1 Freie Teilchen

Analogie zum Licht

$$\text{freies Teilchen (Photon)} \quad \leftrightarrow \quad \text{ebene Welle } (\sim e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)})$$

Führe ein “Amplitudenfeld” ψ für die Phasenwelle ein. Im allgemeinen ist dies eine Überlagerung verschiedener ebener Wellen (Wellenpaket, hier als Beispiel in 1D)

$$\psi(x, t) = \int dk f(k) e^{i(kx - \omega t)}$$

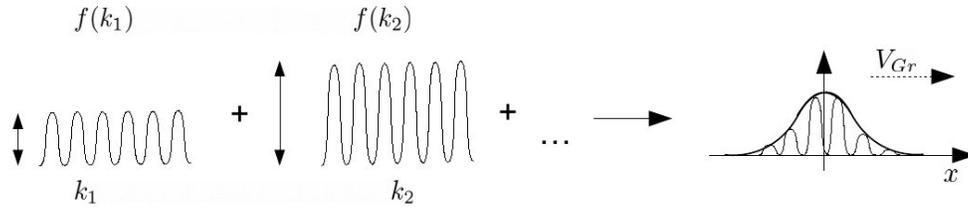


Abbildung 11: Die Überlagerung vieler ebener Wellen mit Wellenzahl k_i und mit unterschiedlichen Amplituden $f(k_i)$ kann ein lokalisiertes Wellenpaket beschreiben. Wir machen das später noch etwas genauer.

Die Kreisfrequenz der Welle ist i.a. eine Funktion der Wellenzahl, $\omega = \omega(k)$. (Da $k = 2\pi/\lambda$, ist also ω i.a. wellenlängenabhängig.)

$$V_{\text{Gr}} = \frac{\partial \omega}{\partial k} \quad (\text{aus der Optik!})$$

Nun benutzen wir **de Broglies Forderung**:

$$\frac{\partial \omega}{\partial k} = V_{\text{Gr}} \stackrel{!}{=} v \quad (v = v_{\text{Teilchen}})$$

Um weiterzukommen, müssen wir die Energie E des Teilchens mit der Kreisfrequenz ω und der Wellenzahl k der assoziierten Phasenwelle verknüpfen:

Hamilton'sche Gleichung:

$$v = \frac{\partial E}{\partial p} \quad \text{für nicht-relativistische Teilchen}$$

(E = Hamiltonfunktion: Gesamtenergie)

Wie ist nun der Zusammenhang von E mit ω, k ?

De Broglie beruft sich auf Einstein (1905).

Für Photonen:

$$E = hf = \hbar\omega$$

Es liegt nahe, für massive Teilchen (wie Elektronen) eine analoge Gleichung zu fordern:

$$E \stackrel{?}{=} \hbar\omega \quad (\text{Annahme!})$$

Daraus folgt nun

$$\begin{aligned} V_{\text{Gr}} &= \frac{\partial \omega}{\partial k} && \text{einerseits} \\ V_{\text{Gr}} = v &= \frac{\partial E}{\partial p} = \hbar \frac{\partial \omega}{\partial p} && \text{andererseits} \end{aligned}$$

Vergleicht man beide Zeilen, so folgt

$$p = \hbar k \xrightarrow{3D} \vec{p} = \hbar \vec{k}$$

mit $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, $|\vec{k}| = k = \frac{2\pi}{\lambda}$

$$p = \frac{h}{\lambda} \text{ oder } \lambda = \frac{h}{p}$$

wobei $p = |\vec{p}|$

Das ist die berühmte de Broglie Beziehung!

Nun:

$$V_{\text{Gr}} = \frac{\partial \omega}{\partial k} = v = \frac{p}{m} = \frac{\hbar k}{m}$$

Andererseits gilt wegen $E = p^2/(2m)$:

$$E(k) = \hbar \omega(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Also ist die assoziierte Phasenwelle für ein freies Teilchen eine ebene Welle mit Wellenzahl k und Kreisfrequenz $\omega(k) = \hbar k^2/(2m)$. Das Amplitudenfeld ist

$$\begin{aligned} \psi_k(x, t) &= \psi_0 e^{i(kx - \omega t)} \\ &= \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(\hbar kx - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} t)} \end{aligned}$$

Beachte nun:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \psi_k(x, t) &= ik \psi_k(x, t) \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_k(x, t) &= -k^2 \psi_k(x, t) \\ \text{und } \frac{\partial}{\partial t} \psi_k(x, t) &= -i\hbar \frac{k^2}{2m} \psi_k(x, t) \end{aligned}$$

$$\text{Also: } i\hbar \frac{\partial \psi_k(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_k(x, t) \quad (1)$$

- Übergang 1D \rightarrow 3D ist leicht
- allgemein Welle: Superposition von ebenen Wellen
 $\psi(x, t) = \int dk f(k) \psi_k(x, t)$
erfüllt auch Gleichung 1

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\vec{\nabla}^2}_{\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}} \psi(\vec{r}, t)$$

Diese Gleichung nennen wir heutzutage die

Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen.

Sie lässt sich also aus dem spekulativen Ansatz von de Broglie verstehen.

Was kann nun dieses ψ der Phasenwelle sein? Mehr dazu im nächsten Kapitel.

Der Vergleich mit der Wellengleichung für elektromagnetische Wellen ist interessant.

Licht: "Amplitudenfeld" ist \vec{E}, \vec{B} und erfüllt die Wellengleichung:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla}^2 \vec{E}(\vec{r}, t)$$

Schrödinger-Gleichung \neq Wellengleichung

Grund: Dispersionsrelation von Licht ist $\omega(k) = ck$ (linear in k)

4.2 Teilchen im Potenzial

Betrachte ein langsam veränderliches Potenzial:

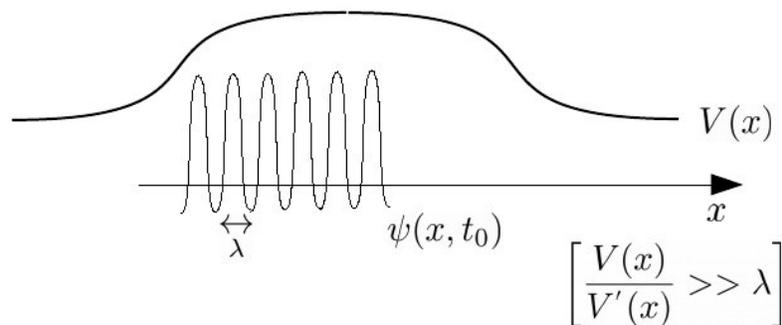


Abbildung 12: Ein langsam veränderliches Potenzial soll sich nur auf Längenskalen merklich verändern, die groß gegenüber der Wellenlänge der de-Broglie-Phasenwelle sind.

klassische Energie:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \underbrace{V}_{\text{quasi-konstant}}$$

Für die Dispersionsrelation $\omega(k)$ folgt wegen $\hbar\omega = E$

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V$$

Multipliziere mit ψ_k :

$$\begin{array}{rcc} \hbar\omega\psi_k & = & \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi_k + V\psi_k \\ \downarrow & & \downarrow \quad \downarrow \\ \boxed{i\hbar\frac{\partial\psi_k}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi_k + V\psi_k} \end{array}$$

(gilt für quasikonstantes V)

Schrödingers Postulat:

Dies gilt auch für beliebige $V(x)$!

Dann mit:

- 1D \rightarrow 3D
- beliebige Überlagerung der ψ_k

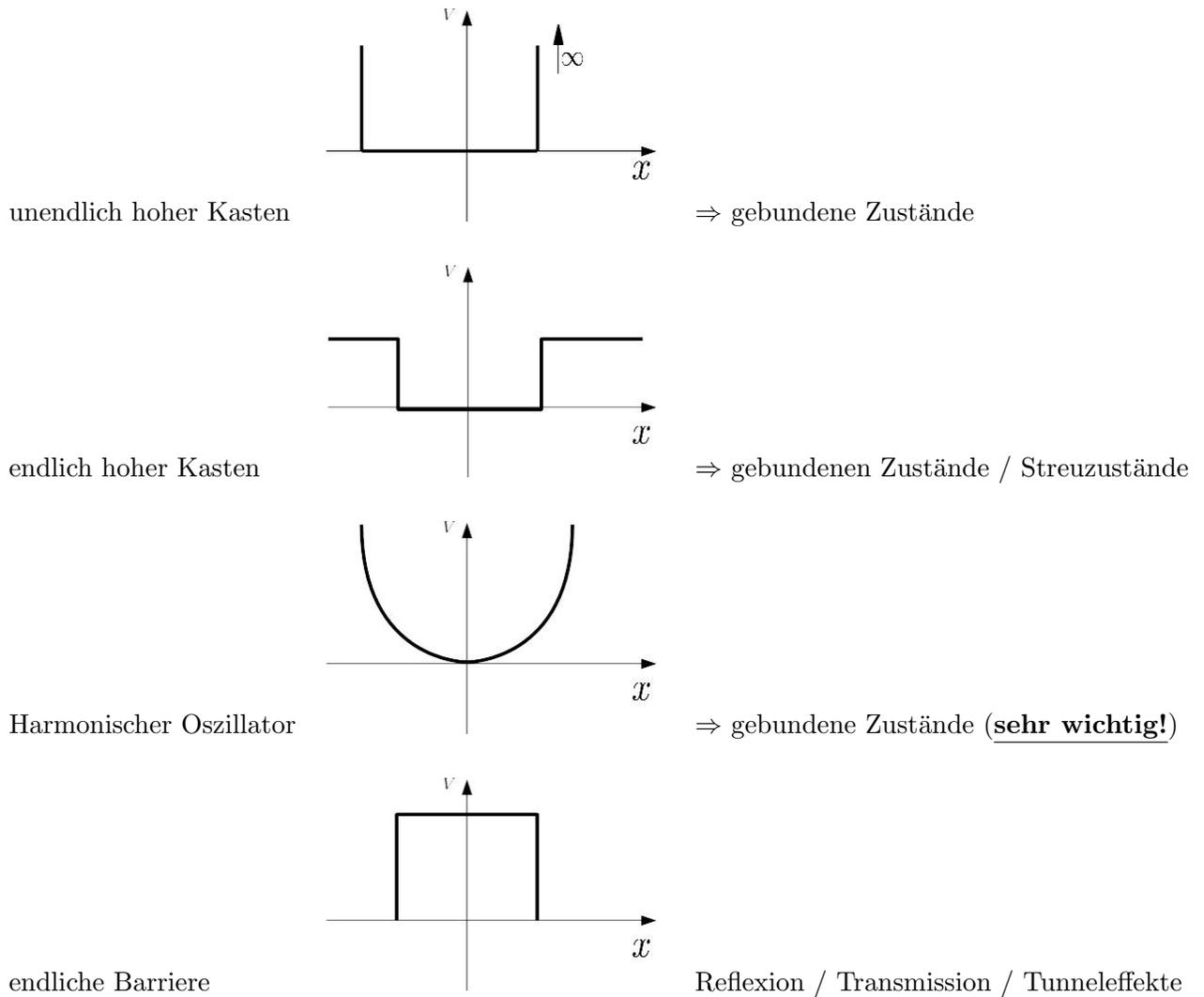
$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi(\vec{r},t) + V(\vec{r})\psi(\vec{r},t)}$$

Zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

Dies war keine Herleitung! Eher ein Versuch zu zeigen, welche physikalischen Konzepte hinter dem Postulieren dieser Gleichung (welche wirklich neu ist) stehen. Der Erfolg muss sich empirisch zeigen. (Er hat sich gezeigt.)

Beispiele für Potenziale in dieser Vorlesung

1D Rechteckpotenziale



3D

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad \text{Coulomb-Potential des H-Atom}$$

5 Grundlagen der Wellenmechanik

Erinnerung aus Kapitel 4:

(freie) Wellengleichung für Materieteilchen = (freie) Schrödinger-Gleichung (SG1)

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t)$$

vs.

Wellengleichung für elektromagnetische Wellen (Licht)

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}(\vec{r}, t) = \Delta \vec{E}(\vec{r}, t) \quad [\text{analog für } \vec{B}]$$

Was ist ψ ?

Bisher hatten wir, de Broglie folgend, $\psi(\vec{r}, t)$ als ein Amplitudenfeld einer Phasenwelle eingeführt. Diese Phasenwelle soll ein Wellenphänomen beschreiben, das mit einer klassischen Trajektorie eines Teilchens assoziiert ist, also gewissermaßen “angeheftet” wird. **Im folgenden nennen wir $\psi(\vec{r}, t)$ eine Wellenfunktion.** Darüber hinausgehend, wird nun ψ in der QM die Rolle einer Amplitudenfunktion für eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Aufenthaltsort der Teilchen einnehmen. Um dies zu motivieren, ist eine Betrachtung der “Amplitudenfelder” \vec{E} und \vec{B} einer Lichtwelle wieder hilfreich:

Licht:

- Lösungen der Wellengleichung sind i.a. komplex:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t))$$

- beobachtbar sind Intensitäten (Energiestromdichte = $\frac{\text{Leistung}}{\text{Fläche}}$)

$$I (= S) = \frac{1}{\mu_0} \left| \vec{E} \times \vec{B} \right| \sim |E|^2 \quad \vec{S}: \text{Poynting-Vektor (beachte, dass } \vec{E} \perp \vec{B}!)$$

- $I \sim \frac{\#\text{Photonen}}{\text{Fläche} * \text{Zeit}}$

→ (räumliche) Verteilungsfunktion für Photonen in einem Zeitintervall!

=

$I \sim$ Wahrscheinlichkeitsverteilung für Photonen in einem Zeitintervall und die Felder \vec{E} und \vec{B} sind Amplitudenfunktionen dieser Verteilung (nur ihr Betragsquadrat ist beobachtbar)

Materieteilchen:

Vermutung:

- $\psi(\vec{r}, t)$ ist Amplitudenfunktion einer Wahrscheinlichkeitsverteilung
→ $\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$ ist die zugehörige Wahrscheinlichkeitsverteilung

→ offenkundiges Korrelat:

Photonen, Materieteilchen sind nur als “Integer”-Einheit nachweisbar → $I(\vec{r}, t)$ und $\rho(\vec{r}, t)$ sind **statistische Größen** aus einer **Vielzahl an gleichartigen Einzelteilchenexperimenten**.

Dieser Punkt ist wichtig: Ein einzelnes Teilchen wird in einem Detektor registriert; es ist entweder “da” oder “nicht da”. Die Aussage, dass es meinetwegen mit der Wahrscheinlichkeit 1/2 am Ort x zum Zeitpunkt t gefunden wird, ergibt nur Sinn, wenn man das Experiment oft genug wiederholt. Schon hier könnte sich also bei Ihnen ein Unbehagen einstellen, dass die QM nicht vollständig das Verhalten einzelner Teilchen beschreibt, sondern nur eine statistische Aussage macht. In Kapitel 7 werden wir diese Diskussion vertiefen, wenn wir die Axiome der QM formulieren.

5.1 Operatoren

Hier diskutieren wir einige notwendige mathematische Begriffe. Insbesondere ist der Begriff eines Operators zentral.

SGI:

$$\underbrace{i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}}_{\text{Ableitung}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\Delta \psi}_{\text{Ableitung}} + \underbrace{V\psi}_{\text{einfache Multiplikation}}$$

Ableitungen wirken auf ψ [d.h., eine Funktion] und erzeugen neue Funktionen

Multiplikationen, wirkend auf ψ , erzeugen auch neue Funktionen

Einheitlicher Begriff:

$$\begin{array}{lcl} \text{Operator } \hat{A}: & \text{Funktion} & \rightarrow \text{Funktion} \\ & \psi & \rightarrow \hat{A}\psi \end{array}$$

beschreibt eine Abbildung einer Funktion auf eine neue Funktion

Notation: $\hat{\quad}$ kennzeichnet einen Operator

im Besonderen:

- Differentialoperatoren $\frac{\partial}{\partial x} : \psi(\vec{r}, t) \rightarrow \frac{\partial}{\partial x} \psi(\vec{r}, t)$
- Multiplikationsoperatoren $\hat{V} : \psi(\vec{r}, t) \rightarrow V(\vec{r})\psi(\vec{r}, t)$

Vektorielle Verallgemeinerung:

- $\hat{A} : \text{Funktion} \rightarrow \text{vektorwertige Funktion}$
- $\vec{\nabla} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}$ beschreibt die Abbildung $\psi \rightarrow \begin{pmatrix} \frac{\partial \psi}{\partial x} \\ \frac{\partial \psi}{\partial y} \\ \frac{\partial \psi}{\partial z} \end{pmatrix}$
- \hat{r} beschreibt die Abbildung $\psi(\vec{r}, t) \rightarrow \vec{r}\psi(\vec{r}, t)$ [Positionsoperator]

QM: Nur lineare Operatoren spielen eine Rolle. Für diese gilt:

$$\hat{A}(\lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2) = \lambda_1 \hat{A}\psi_1 + \lambda_2 \hat{A}\psi_2$$

mit λ_1, λ_2 komplexe Zahlen

Operatorprodukt:

$$\hat{A}\hat{B} : \psi(\vec{r}, t) \rightarrow \hat{A}[\hat{B}\psi(\vec{r}, t)]$$

Hintereinanderausführung von **rechts nach links**

Kommutator:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

Das ist die Abbildung

$$\psi \rightarrow \hat{A}[\hat{B}\psi] - \hat{B}[\hat{A}\psi]$$

Nicht notwendigerweise 0!

Bsp.: $\hat{A} = \frac{\partial}{\partial x}, \hat{B} = x$

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial x}, x \right] \psi &= \frac{\partial}{\partial x}(x\psi) - x \frac{\partial}{\partial x} \psi \\ &= \psi + x\psi' - x\psi' = \psi \end{aligned}$$

oder

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}, x \right] = 1$$

Impulsoperator:

$$\hat{p} := \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$$

Das ist eine Definition!

Wir machen sie plausibel und betrachten eine ebene Welle:

$$\psi = \psi_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

Der Impulsoperator angewandt auf die ebene Welle ergibt:

$$\hat{p}\psi = \frac{\hbar}{i} i \vec{k} \psi_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} = \hbar \vec{k} \psi$$

→ Die ebene Welle ist eine Eigenfunktion zum Operator \hat{p} mit Eigenwert $\hbar \vec{k}$.
Dies entspricht der **de Broglie-Beziehung!**

Zur Erinnerung: Die Begriffe **Eigenvektor** und **Eigenwert** kennen Sie aus der linearen Algebra. Sei \mathbb{A} eine Matrix. Der Vektor \vec{v} heißt Eigenvektor zu \mathbb{A} mit Eigenwert λ (eine i.a. komplexe Zahl), wenn gilt:

$$\mathbb{A}\vec{v} = \lambda\vec{v}.$$

Analog definieren wir also:

Eigenfunktion:

$$\hat{A} \psi_\lambda = \lambda \psi_\lambda$$

Die Funktion ψ_λ ist eine Eigenfunktion zum Operator \hat{A} mit Eigenwert λ .

Eigenfunktionen und Eigenwerte spielen eine herausragende Rolle in der QM. Eigenwerte sind mögliche Messwerte von physikalischen Observablen, wie wir später noch ausführlicher diskutieren werden. In diesem Sinne entspricht also der Eigenwert $\hbar \vec{k}$ des Impulsoperators $\hat{\vec{p}}$ genau dem, was wir wollen.

Hamiltonoperator:

Der Hamiltonoperator ist die Operatorversion der Hamiltonfunktion der klassischen Mechanik, die bekanntlich die Gesamtenergie eines Teilchens beschreibt:

SGI

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V \psi$$

mit

$$\hat{p}^2 = -\hbar^2 \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = -\hbar^2 \Delta$$

führen wir ein:

$$\hat{H} := \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m}}_{\text{kin. Energie}} + \underbrace{\hat{V}}_{\text{pot. Energie}} \quad \text{Def. Hamilton-Operator}$$

und damit

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi} \quad \text{Zeitabhängige SGI kompakt}$$

Dies war nun erst einmal eine erste Runde an formalen Begriffen, deren Einführung notwendig ist, bevor wir anfangen sollten, Lösungen der SGI zu diskutieren. Sie haben nun schon beispielhaft gesehen, dass in der QM **klassische Observablen** in **Operatoren** überführt werden, das ist zentral. Wir hatten dies beispielhaft für den Impuls, die kinetische Energie, die potenzielle Energie und daraus resultierend für die Gesamtenergie gemacht.

5.2 Quantisierungsregel

Nach Schrödinger:

Quantisiere ein klassisches 1-Teilchen-System mit Gesamtenergie E wie folgt:

$$\begin{aligned} \vec{r} &\rightarrow \hat{\vec{r}} = \vec{r} && \text{Ortsoperator} \\ \vec{p} &\rightarrow \hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} && \text{Impulsoperator} \end{aligned}$$

Das Teilchen in der klassischen Mechanik wird ja durch Ort und Impuls vollständig beschrieben, dies gilt auch für die Gesamtenergie, die wir nun in einen Hamiltonoperator überführen:

$$E(\vec{p}, \vec{r}) \rightarrow \hat{H}(\hat{\vec{p}}, \hat{\vec{r}})$$

Das quantenmechanische Teilchen wird dann durch die SGI

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$$

beschrieben.

Andere mechanische Observablen können auch nur von \vec{r} und \vec{p} abhängen und folgen daraus!
Bsp.: Der Drehimpulsoperator ergibt sich demnach:

$$\begin{aligned}\vec{L} &= \vec{r} \times \vec{p} \rightarrow \\ \hat{L} &= \hat{r} \times \vec{p} = \hat{r} \times \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \\ z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \\ x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix}\end{aligned}$$

5.3 Wahrscheinlichkeitswellen

Wir kehren jetzt zurück zu den Anfangsbetrachtungen des Kapitels. Dort hatten wir für $\rho = |\psi|^2$ die Interpretation als einer Wahrscheinlichkeitsverteilung vermutet. Das arbeiten wir im Folgenden etwas genauer aus.

Für einen festen Zeitpunkt t ist $\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \psi^* \psi$ eine Wahrscheinlichkeitsdichte im Raum (Ortsraum). Wir stellen nun Analogiebetrachtungen zu der in Physik II eingeführten Ladungsdichte an:

Analogie:

	SGI (1 Teilchen)	Elektrodynamik
	$\rho(\vec{r}, t)$ Wahrscheinlichkeitsdichte	$\rho_q(\vec{r}, t)$ Ladungsdichte
erhaltene Größe	Teilchenanzahl $N = 1$ $\int_{V_\infty} d^3r \rho(\vec{r}, t) = 1 = \text{const.}$	Ladung Q $\int_{V_\infty} d^3r \rho_q(\vec{r}, t) = Q = \text{const.}$
Kontinuitätsgleichung	$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$ Stromdichte \vec{j}	$\frac{\partial \rho_q}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_q$ Ladungsstromdichte \vec{j}_q $\vec{j}_q = \sum_i q_i \vec{v}_i$ exakter: $\vec{j}_q(\vec{r}, t) = \sum_i q_i \vec{v}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$ Summe über alle Punktladungen

Die Analogie hinkt ein bisschen: In der Elektrodynamik kommt das (glatte) Ladungsdichtefeld dadurch zustande, dass man eine Kollektion vieler elementarer Punktladungen quasi “vergrößert” anschaut (mit einer Brille, die die Punktladungen nicht auflösen kann). In der QM (via SGI) kommt das Wahrscheinlichkeitsdichtefeld dadurch zustande, dass man viele identische Experimente statistisch auswertet (also die verschiedenen Detektionsereignisse für ein Quantenteilchen aus den identischen Experimenten übereinanderlegt). An dieser Stelle ist jedoch nur wichtig, dass es für ρ eine Normierungsbedingung über eine erhaltene Größe gibt und eine Stromdichte, die mit ρ über die Kontinuitätsgleichung zusammenhängt.

Ausarbeitung für die SGI:

a) **Teilchenzahlerhaltung** $\int_{V_\infty} dV \rho(\vec{r}, t) = 1 = \text{const}$, $\rho = |\psi|^2 = \psi^* \psi$

also:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{V_\infty} dV \psi^* \psi &= 0 \\ &= \int_{V_\infty} dV \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) \\ &\quad i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \Rightarrow -i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = (\hat{H} \psi)^* \\ &= \int_{V_\infty} dV \left(\frac{1}{-i\hbar} [\hat{H} \psi]^* \psi + \frac{1}{i\hbar} \psi^* [\hat{H} \psi] \right) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int_{V_\infty} dV \left(-[\hat{H} \psi]^* \psi + \psi^* [\hat{H} \psi] \right) \end{aligned}$$

Wenn also $\int_{V_\infty} dV [\hat{H} \psi]^* \psi = \int_{V_\infty} dV \psi^* [\hat{H} \psi]$, dann ist $\frac{d}{dt} \int_{V_\infty} dV \rho = 0$. Diese Eigenschaft gilt, wenn der Operator \hat{H} **hermitesch** ist.

Hermitizität: Ein Operator \hat{A} heißt hermitesch, wenn gilt:

$$\int dV [\hat{A} \psi_1]^* \psi_2 = \int dV \psi_1^* [\hat{A} \psi_2] \quad (H)$$

Adjungierter Operator: Der zu \hat{A} adjungierte Operator \hat{A}^+ ist definiert durch

$$\int dV \psi_1^* [\hat{A}^+ \psi_2] = \int dV [\hat{A} \psi_1]^* \psi_2$$

und ist eine Regel für “den Operator nach links anwenden”.

Für einen **hermiteschen Operator** gilt also: $\hat{A}^+ = \hat{A}$ (er ist **selbstadjungiert**)

Den Begriff der **adjungierten Matrix** gibt es auch in der linearen Algebra. Die (komplexe) Matrix \mathbb{A} habe die Matrixelemente A_{mn} . Dann ist \mathbb{A}^+ definiert durch $(A^+)_{mn} = A_{nm}^*$, also durch komplexe Konjugation und Transposition (Zeilen- und Spaltenvertauschung). Dann sehen wir für die Bilinearform

$$(\vec{u}^*)^T \mathbb{A}^+ \vec{v} = \sum_{mn} u_m^* (A^+)_{mn} v_n = \sum_{mn} u_m^* A_{nm}^* v_n = (\mathbb{A} \vec{u})^{*T} \vec{v}$$

Die zwei Bilinearformen am Anfang und Ende der obigen Gleichung sind also gleich.

Wir zeigen nun: $\hat{H}^+ = \hat{H}$

Dazu berechnen wir die zwei Integrale in der Definitionsgleichung (H) für die Hermitizität

mit $\hat{A} = \hat{A}^+ = \hat{H}$ und zeigen, dass sie gleich sind:

$$A = \int_{V_\infty} dV [\hat{H}\psi_1]^* \psi_2 = \int_{V_\infty} dV \left(\frac{-\hbar^2}{2m} (\Delta\psi_1^*)\psi_2 + V\psi_1^*\psi_2 \right)$$

$$B = \int_{V_\infty} dV \psi_1^* [\hat{H}\psi_2] = \int_{V_\infty} dV \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \psi_1^* \Delta\psi_2 + V\psi_1^*\psi_2 \right)$$

$$\frac{A-B}{\frac{\hbar^2}{2m}} = \int_{V_\infty} dV (\psi_1^* \Delta\psi_2 - (\Delta\psi_1^*)\psi_2)$$

- Sinnvolle Annahme: $\psi(r \rightarrow \infty)$ fällt schnell genug ab
- Partielle Integration in 3D = Überwälzen der Ableitung mit Satz von Gauß (*Standardtrick*), in symbolischer Kurzform:

$$\int_V \psi_1 \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \psi_2 = \int_V \vec{\nabla} \cdot (\psi_1 \vec{\nabla} \psi_2) - \int_V \vec{\nabla} \psi_1 \cdot \vec{\nabla} \psi_2 = \int_{\partial V} \psi_1 \vec{\nabla} \psi_2 - \int_V \vec{\nabla} \psi_1 \cdot \vec{\nabla} \psi_2$$

vgl. 1D $\int u'v = uv| - \int uv'$

Also

$$\frac{A-B}{\frac{\hbar^2}{2m}} = \int_{V_\infty} dV \underbrace{(\vec{\nabla}\psi_1^* \cdot \vec{\nabla}\psi_2 - \vec{\nabla}\psi_1^* \cdot \vec{\nabla}\psi_2)}_{=0} + \int_{\partial V_\infty} dA \hat{e}_A \cdot \underbrace{(-\vec{\nabla}\psi_1^*)\psi_2 + \psi_1^*(\vec{\nabla}\psi_2)}_{=0 \text{ (siehe Annahme)}}$$

$$= 0$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \int_{V_\infty} dV \psi^* \psi = \frac{d}{dt} \int_{V_\infty} dV \rho(\vec{r}, t) = 0$$

Die “*sinnvolle Annahme*” ist konsistent mit der Forderung

$$\int_{V_\infty} dV \psi^* \psi = 1 \quad (\psi \text{ ist **quadrat-integrabel**})$$

Asymptotik des Integrals in Kugelkoordinaten:

$$\sim \int_0^\infty r^2 dr \psi^* \psi(r \rightarrow \infty)$$

$$\rightarrow \psi^* \psi \stackrel{!}{\sim} r^{-3-\alpha} \quad (\alpha > 0) \quad \text{oder} \quad \psi \stackrel{!}{\sim} r^{-\frac{3}{2}-\frac{\alpha}{2}}$$

b) **Kontinuitätsgleichung** $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t}(\psi^* \psi) = \left(\frac{\partial}{\partial t} \psi^* \right) \psi + \psi^* \left(\frac{\partial}{\partial t} \psi \right) \\
 \text{(SGI)} \quad &= -\frac{1}{i\hbar} (\hat{H}\psi)^* \psi + \frac{1}{i\hbar} \psi^* (\hat{H}\psi) \\
 &= \frac{\hbar}{2im} ((\Delta\psi^*)\psi - \psi^*(\Delta\psi)) \\
 \text{(prüfe mit Produktregel)} \quad &= \frac{\hbar}{2im} \left(\vec{\nabla} \cdot [(\vec{\nabla}\psi^*)\psi - \psi^*(\vec{\nabla}\psi)] \right) \\
 &= -\vec{\nabla} \cdot \underbrace{\frac{\hbar}{2im} (\psi^* \vec{\nabla}\psi - (\vec{\nabla}\psi^*)\psi)}_{\vec{j}(\vec{r},t) \dots \text{Wahrscheinlichkeitsstromdichte}}
 \end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeitsstromdichte ist ein **vektorwertiges, reelles Feld**. Für eine zeitunabhängige Wellenfunktion ist sie natürlich 0 (da fließt nichts...).

Anmerkung: Quadratintegrabilität und ebene Welle

ebene Welle ist eine Lösung der freien SGI (s. Kap. 4) und beschreibt freie Teilchen

$$\begin{aligned}
 \psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) &= \underbrace{\alpha}_{\text{Normierungsfaktor}} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \\
 \int_V d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 \stackrel{!}{=} 1 &\Rightarrow |\alpha|^2 \int_V d^3r |e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}|^2 = 1 \\
 &\Rightarrow |\alpha| = \frac{1}{\sqrt{V}}
 \end{aligned}$$

$\Rightarrow V \rightarrow \infty$ ist problematisch. Die Wellenfunktion der ebenen Welle geht ja auch gar nicht gegen 0 für $r \rightarrow \infty$.

Standardverfahren zur Problemlösung:

Man betrachtet immer ein endliches Volumen V . Am einfachsten eine kubische Box mit periodischen Randbedingungen für die Wellenfunktion: $\psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z)$ usw.

\Rightarrow nur diskrete, abzählbare Wellenvektoren in $\psi \sim e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$ möglich:

$$\begin{aligned}
 \vec{k} &= \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix} \text{ mit } k_x = j_x \frac{2\pi}{L} \quad \text{und} \quad j_x, j_y, j_z \in \mathbb{Z} \\
 k_y &= j_y \frac{2\pi}{L} \\
 k_z &= j_z \frac{2\pi}{L}
 \end{aligned}$$

Dadurch werden die zulässigen Wellenvektoren (Moden in der Optik) automatisch “quantisiert”.

⇒ am Ende der konkreten Rechnungen folgt: $L \rightarrow \infty$

siehe auch VL1 Slama, Kap 1.2, Plancksches Strahlungsgesetz

☺ Die meiste Zeit können wir das Problem jedoch ignorieren und ein quantenmechanisches, freies Teilchen mit der ebenen Welle $e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$ beschreiben, ohne uns Gedanken über die endliche Box zu machen.

5.4 Impulsraum

Nach unseren bisherigen Betrachtungen bezeichnet $\rho = |\psi|^2$ eine Wahrscheinlichkeitsdichte im Ortsraum, d.h. $\rho(x, t) \Delta x = |\psi(x, t)|^2 \Delta x$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, ein Teilchen um den Ort x in einem kleinen Intervall Δx zu finden. (Wohlgemerkt: immer als statistische Aussage über viele Wiederholungen eines gleichartigen Ein-Teilchen-Experimentes verstanden!)

Ebenso könnte man an einer Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum interessiert sein, also an einer Wahrscheinlichkeit dafür, ein Teilchen mit dem mittlere Impuls p in einem kleinen Intervall Δp zu finden: $\rho_p(p, t) \Delta p = |\bar{\psi}(p, t)|^2 \Delta p$. Das ist beispielsweise typisch für quantenoptische Experimente in Kavitäten oder Resonatoren. In diesen gibt es bestimmte Moden (entsprechen bestimmten Wellenvektoren), und sie können durch ihre Modendichte charakterisiert werden. Da nun Impuls und Wellenvektor über de Broglie zusammenhängen, ist also eine Modendichte äquivalent zu einer Dichte der Impulse oder einer Dichte im Impulsraum.

Es gibt also keinen besonderen Grund, mit der Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, t)$ im Ortsraum zu arbeiten. Wir führen (nun in 3D) eine Wellenfunktion $\bar{\psi}(\vec{p}, t)$ im Impulsraum über eine Fouriertransformation ein:

$$\bar{\psi}(\vec{p}, t) = N \int d^3 r e^{-i \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}} \psi(\vec{r}, t)$$

Umgekehrt erhält man die Wellenfunktion im Ortsraum zurück über die inverse Fouriertransformation:

$$\psi(\vec{r}, t) = N \int d^3 p e^{i \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}} \bar{\psi}(\vec{p}, t)$$

Dabei ist die Normierungskonstante

$$N = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}^3} = \frac{1}{h^{3/2}}$$

Da nach de Broglie $\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$ gilt, kann man diese Fouriertransformation zwischen Orts- und Impulsraum auch äquivalent als Fouriertransformation zwischen Orts- und Wellenvektorraum bezeichnen. Der Wellenvektorraum heißt auch reziproker Raum.

$$\text{Normierung : } \underbrace{\int d^3 r |\psi(\vec{r}, t)|^2}_{=1} \rightarrow \underbrace{\int d^3 p |\psi(\vec{p}, t)|^2}_{=1}$$

(Parseval-Theorem)

Interpretation

$\rho_p(\vec{p}, t) = |\bar{\psi}(\vec{p}, t)|^2$ Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum, d.h. $\rho_p(\vec{p}, t)(\Delta p)^3$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Teilchen in einem kleinen Volumen Δp^3 im Impulsraum um den Impuls \vec{p} herum anzutreffen.

Die SGI im Impulsraum lautet nun:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\psi}(\vec{p}, t) = \frac{p^2}{2m} \bar{\psi}(\vec{p}, t) + V(i\hbar \vec{\nabla}_p) \bar{\psi}(p, t) =: \hat{H}_p \bar{\psi}(p, t)} \quad (\text{Beweis Timm Skript S.29})$$

wobei:

$$\vec{\nabla}_p = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial p_x} \\ \frac{\partial}{\partial p_y} \\ \frac{\partial}{\partial p_z} \end{pmatrix}$$

und $V(i\hbar \vec{\nabla}_p)$ bedeutet, dass man für ein gegebene Form des Potentials $V(\vec{x})$ im Ortsraum statt \vec{x} eben $i\hbar \vec{\nabla}_p$ verwendet. Es scheint nicht so klar, was jetzt $i\hbar \vec{\nabla}_p$ als Argument in bspw. sin oder exp bedeutet. Dieses Problem löst man über eine Taylorreihe. Betrachten wir als Beispiel eine Dimension und entwickeln $V(x)$ in eine Potenzreihe:

$$V(x) = \sum_{n=0}^{\infty} v_n x^n, \text{ ersetze } x \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x}$$
$$V\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} v_n (i\hbar)^n \frac{\partial^n}{\partial p_x^n}$$

(Analog in 3D, dann mit einer Potenzreihenentwicklung in x, y, z .)

Die Schrödingergleichung im Impulsraum sieht quasi gleich wie die im Ortsraum aus, wenn wir den Hamiltonoperator im Impulsraum einführen:

$$\hat{H}_p = \frac{p^2}{2m} + V(i\hbar \vec{\nabla}_p)$$

Schlussfolgerung:

Wir können Operatoren und Wellenfunktionen sowohl im Ortsraum als auch im Impulsraum definieren. Dabei bleibt die SGI "forminvariant". Die Übersetzungsregel für die beiden wichtigsten Operatoren \hat{r} und \hat{p} lautet:

Ortsraum	Impulsraum
$\hat{r} = \vec{r}$	$\hat{r} = i\hbar \vec{\nabla}_p$
$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$	$\hat{p} = \vec{p}$

Diese Forminvarianz legt die Vermutung nahe, dass sowohl Orts- als auch Impulsraum keine besondere Bedeutung zukommen. Es sind einfach zwei mögliche Darstellungen einer tieferen Struktur der Quantenmechanik, die sich nur in ihrer Wahrscheinlichkeitsinterpretation unterscheiden. Je nach Problemstellung lässt sich in der einen Darstellung besser rechnen als in der anderen. Wir kehren in Kap. 7 zu der tieferen Struktur der QM zurück.

5.4.1 Das Gaußsche Wellenpaket in 1D - Modell für ein lokalisiertes, freies Teilchen

Für ein freies Teilchen gilt $V = 0$ und damit ist die SGI im Impulsraum (1D)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\psi}(p, t) = \frac{p^2}{2m} \bar{\psi}(p, t).$$

Sei eine Anfangsbedingung $\bar{\psi}(p, 0) = \phi_0(p)$. Die Lösung ist dann (über Trennung der Variablen)

$$\bar{\psi}(p, t) = \phi_0(p) \exp\left(-i \frac{p^2}{2m\hbar} t\right) = \phi_0(p = \hbar k) \exp\left(-i \frac{\hbar k^2}{2m} t\right) = \phi_0(p = \hbar k) \exp(-i\omega(k)t).$$

und ist proportional zum Zeitanteil einer ebenen Welle mit Impuls p (oder Wellenzahl k). Die Amplitude ist eine beliebige impulsabhängige Funktion $\phi_0(p)$ (die man auch als eine beliebige wellenzahlabhängige Funktion auffassen kann).

Durch die inverse Fouriertransformation (1D) erhält man nun die zugehörige Wellenfunktion im Ortsraum (alle Integrale von $-\infty$ bis $+\infty$):

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \int dp \exp\left(i \frac{px}{\hbar}\right) \bar{\psi}(p, t) = \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \int dp \phi_0(p) \exp\left(i \frac{px}{\hbar}\right) \exp\left(-i \frac{p^2}{2m\hbar} t\right) \\ &= \int dk \frac{\sqrt{\hbar}}{2\pi} \phi_0(\hbar k) \exp(ikx) \exp\left(-i \frac{\hbar k^2}{2m} t\right) \end{aligned}$$

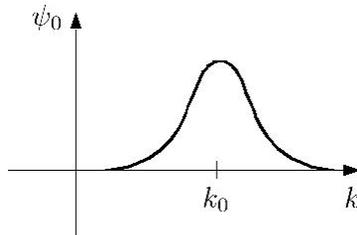
Man kann noch abkürzend die Amplitude $\psi_0(k) = \frac{\sqrt{\hbar}}{2\pi} \phi_0(\hbar k)$ definieren. Damit heißt diese Form allgemeines Wellenpaket. Es erfüllt natürlich auch die freie SGI im Ortsraum (Übungen) und beschreibt nichts anderes als die Überlagerung verschiedener ebener Wellen mit einer Amplitude $\psi_0(k)$, die von der Wellenzahl k abhängt.

Gaußsches Wellenpaket

ist definiert durch

$$\psi_0(k) = A e^{-\frac{(k-k_0)^2}{4\sigma_k^2}}$$

($A = (2\pi)^{-3/4} \sigma_k^{-1/2}$: Normierungsfaktor, damit $\int dx \psi^* \psi = 1$)



Intuition:

- mittlerer Impuls $p_0 = \hbar k_0$
- Anteil an “Nachbar”-Impulsen gemäß:

$$\begin{aligned}\rho_p(p, t) &= \bar{\psi}^* \bar{\psi} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} A^2 e^{-\frac{(p-p_0)^2}{2\hbar^2\sigma_k^2}}\end{aligned}$$

Breite der Impulsverteilung: $\sigma_p^2 = \hbar^2\sigma_k^2$

Wellenfunktion im Ortsraum

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &= A \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-\frac{(k-k_0)^2}{4\sigma_k^2}} e^{-i\frac{\hbar k^2 t}{2m}} e^{+ikx} \quad (k' = k - k_0) \\ &= A \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dk' e^{-\frac{k'^2}{4\sigma_k^2} - \frac{i\hbar}{2m}(k'^2 + 2k_0 k')t}}_{\text{Verallgemeinerte FT Gaußfunktion}} e^{ik'x} \underbrace{e^{ik_0 x} e^{-i\omega(k_0)t}}_{\text{freie Welle mit } k=k_0}\end{aligned}$$

a) $t = 0$

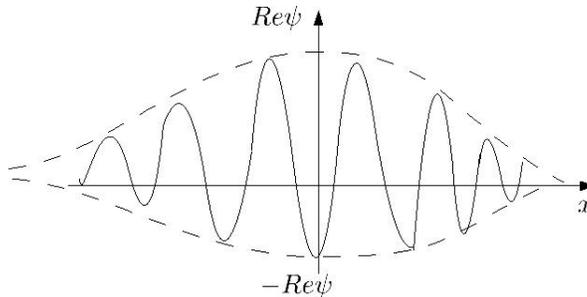
Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird das Integral zu einer einfachen FT der Gaußfunktion (siehe Übungen):

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk' e^{-\frac{k'^2}{4\sigma_k^2}} e^{ik'x} = \sqrt{4\pi}\sigma_k e^{-x^2\sigma_k^2}$$

Diese ist wieder ein Gauß!

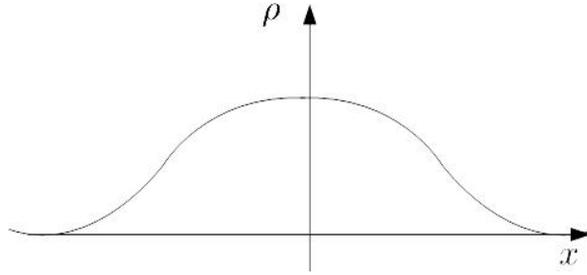
$$\Rightarrow \psi(x, t = 0) = A\sqrt{4\pi}\sigma_k e^{-x^2\sigma_k^2} e^{ik_0 x}$$

Der Realteil der Wellenfunktion hat als Einhüllende diesen Gauß und oszilliert mit der De-Broglie-Wellenlänge $\lambda = h/p = 2\pi/k$:



In der Ortsraum-Wahrscheinlichkeitsdichte verschwinden die Oszillationen, und sie ist auch ein Gauß, der sein Maximum bei $x = 0$ hat:

$$\rho(x, t = 0) = 4\pi A^2 \sigma_k^2 e^{-2x^2\sigma_k^2}$$



b) $t > 0$

Für $t > 0$ kann man das k' -Integral wie die einfachen FT der Gauß-Funktion über eine quadratische Ergänzung lösen.

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk' e^{-\frac{k'^2}{4\sigma_k^2} - \frac{i\hbar}{2m}(k'^2 + 2k_0k')t} e^{ik'x} = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} e^{-\frac{1}{4\beta}(x-v_0t)^2}$$

mit:

$$v_0 = \frac{\hbar k_0}{m} = \frac{p_0}{m}$$

$$\beta = \frac{1}{4\sigma_k^2} + \frac{i\hbar}{2m}t$$

Also wird die Ortsraum-Wellenfunktion

$$\psi(x, t) = A \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} e^{-\frac{1}{4\beta}(x-v_0t)^2} e^{i(k_0x - \omega(k_0)t)}$$

und die zugehörige Ortsraum-Wahrscheinlichkeitsdichte:

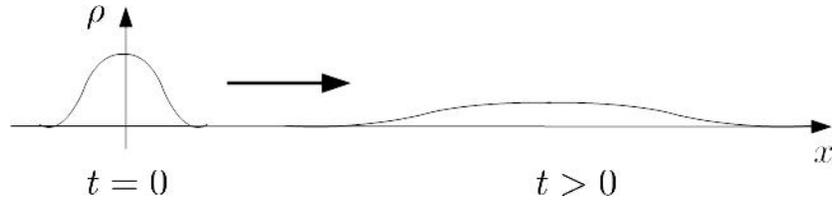
$$\rho(x, t) = \psi^* \psi = A^2 \frac{2\pi\sigma_k}{\sigma_\rho} e^{-\frac{(x-v_0t)^2}{2\sigma_\rho^2}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\rho} e^{-\frac{(x-v_0t)^2}{2\sigma_\rho^2}}$$

$$\sigma_\rho^2 = \frac{1}{4\sigma_k^2} \left(1 + \frac{4\sigma_k^4 t^2 \hbar^2}{m^2} \right)$$

Diese ist wieder ein Gaußpaket:

- Maximum bewegt sich mit v_0
- Breite σ_ρ wächst $\sim \sqrt{1+t^2}$ (Zerfließen des Pakets!)

Fassen wir die Resultate dieses Unterabschnittes noch einmal zusammen. Wir haben ein freies Teilchen betrachtet, welches einen mittleren Impuls p_0 und damit eine mittlere Geschwindigkeit $v_0 = p_0/m$ hat. Die Gaußform der Wellenfunktion im Impulsraum bedeutet, dass der



Impuls des Teilchens um diesen mittleren Impuls verschmiert ist (mit einer Toleranz von etwa $\pm\sigma_p$). Zur Ortsraumwellenfunktion gelangten wir über die inverse Fouriertransformation. Die Wahrscheinlichkeitsdichte im Ortsraum hat ein Maximum, das sich mit der Geschwindigkeit v_0 bewegt. Der Ort des Teilchens ist wiederum verschmiert, mit einer Toleranz von etwa $\pm\sigma_\rho(t)$, wobei aber $\sigma_\rho(t)$ mit $\sqrt{1+t^2}$ anwächst.

Das bedeutet nun nicht, dass ein einzelnes Teilchen zerfließt oder verschmiert. Die konsequente statistische Interpretation besagt, dass man bei einer Vielzahl von Experimenten mit dem freien Teilchen beobachtet, dass es einen Impuls $p_0 \pm \sigma_p$ besitzt. Weiterhin wird es zu einem Zeitpunkt t meistens im Ortsintervall $v_0 t \pm \sigma_\rho(t)$ gefunden (aber immer als Ganzes!), und das Anwachsen von $\sigma_\rho(t)$ besagt, dass es mit steigendem t einfach unsicherer wird, es wirklich in der Nähe des Punktes $v_0 t$ zu finden, welcher der klassischen Trajektorie entspricht.

5.5 Erwartungswerte, Schwankungen

Erinnerung:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}, t) &= |\psi(\vec{r}, t)|^2 \\ \rho_p(\vec{p}, t) &= |\bar{\psi}(\vec{p}, t)|^2 \end{aligned} \quad \text{sind Wahrscheinlichkeitsdichten}$$

Diese können dazu benutzt werden, Mittelwerte von beliebigen orts- und zeitabhängigen Größen zu bestimmen, wie wir das aus der Wahrscheinlichkeitstheorie kennen.

Also: Mittelwerte einer \vec{r} -abhängigen Größe A

$$\langle A(\vec{r}) \rangle = \int d^3r \rho(\vec{r}, t) A(\vec{r}) = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) A(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t)$$

dies nennen wir den **Erwartungswert** von A

(Mittelwert von A über viele wiederholte Messungen eines Quantenteilchens mit der Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, t)$)

Analog: Mittelwerte einer \vec{p} -abhängigen Größe B

$$\langle B(\vec{p}) \rangle = \int d^3p \bar{\psi}^*(\vec{p}, t) B(\vec{p}) \bar{\psi}(\vec{p}, t)$$

Allgemeiner: Größe $C(\vec{r}, \vec{p})$ hängt von \vec{r} und \vec{p} ab

$$\begin{aligned} \langle C(\vec{r}, \vec{p}) \rangle &= \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) C\left(\vec{r}, \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\right) \psi(\vec{r}, t) \\ &= \int d^3p \bar{\psi}^*(\vec{p}, t) C(i\hbar\vec{\nabla}_p, \vec{p}) \bar{\psi}(\vec{p}, t) \end{aligned}$$

Analog wie in der Wahrscheinlichkeitsrechnung / Statistik definieren wir eine **mittlere quadratische Schwankung** $(\Delta C)^2$:

$$\begin{aligned} \Delta C &:= \sqrt{\langle (C - \langle C \rangle)^2 \rangle} \\ \langle (C - \langle C \rangle)^2 \rangle &= \langle C^2 - 2C \langle C \rangle + \langle C \rangle^2 \rangle \\ &= \langle C^2 \rangle - 2 \langle C \rangle \langle C \rangle + \langle C \rangle^2 \\ &= \langle C^2 \rangle - \langle C \rangle^2 \\ &= \sqrt{\langle C^2 \rangle - \langle C \rangle^2} \end{aligned}$$

Bsp: Noch einmal das Gauß'sche Wellenpaket in 1D

Wir hatten für die Wahrscheinlichkeitsdichte im Ortsraum gefunden:

$$\rho(x, t) = \psi^* \psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\rho} e^{-\frac{(x-v_0t)^2}{2\sigma_\rho^2}}$$

Der Erwartungswert des Ortes x ist also:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx x \rho(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\rho} \int_{-\infty}^{\infty} dx x e^{-\frac{(x-v_0t)^2}{2\sigma_\rho^2}} \\ &\quad (x' = x - v_0t) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\rho} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dx' x' e^{-\frac{(x')^2}{2\sigma_\rho^2}}}_{0: \text{Integral "gerade mal ungerade Funktion"}} + (v_0t) \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\rho} \int_{-\infty}^{\infty} dx' e^{-\frac{(x')^2}{2\sigma_\rho^2}}}_{1: \text{Normierung}} \\ &= v_0t \end{aligned}$$

Der Erwartungswert (Mittelwert) bewegt sich also $\propto t$ mit der Geschwindigkeit v_0 , ebenso wie das Maximum der Gaußkurve. Das war zu erwarten!

Betrachten wir nun die mittlere quadratische Schwankung:

$$\begin{aligned} (\Delta x)^2 &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \rho(x, t) - (v_0t)^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\rho} \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-\frac{(x-v_0t)^2}{2\sigma_\rho^2}} - (v_0t)^2 \\ &\quad (x' = x - v_0t) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\rho} \int_{-\infty}^{\infty} dx' ((x')^2 + 2x'(v_0t) + (v_0t)^2) e^{-\frac{(x')^2}{2\sigma_\rho^2}} - (v_0t)^2 \\ &\quad \quad \quad \downarrow \quad \quad \downarrow \\ &\quad \quad \quad 0 \quad \quad (v_0t)^2 \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\rho} \int_{-\infty}^{\infty} dx' (x')^2 e^{-\frac{(x')^2}{2\sigma_\rho^2}} = \sigma_\rho^2 \quad (\text{über partielle Integration}) \end{aligned}$$

Die mittlere quadratische Schwankung ist also die Gaußbreite quadriert (auch das sollte bekannt vorkommen), und entspricht der Toleranz, die am Ende des letzten Abschnittes in der Diskussion des Wellenpaketes benutzt wurde.

Völlig analog erhält man aus

$$\rho_p(p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_p} e^{-\frac{(p-p_0)^2}{2\sigma_p^2}}$$

(Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum, nicht zeitabhängig) den Mittelwert und die quadratische Schwankung:

$$\begin{aligned}\langle p \rangle &= p_0 \\ (\Delta p)^2 &= \sigma_p^2.\end{aligned}$$

5.6 Orts-Impuls-Unschärferelation (Heisenberg'sche Unschärferelation)

Betrachten wir zur Motivation die Schwankungen des Gaußschen Wellenpaketes zum Zeitpunkt $t = 0$:

$$\begin{aligned}\Delta p &= \hbar\sigma_k \quad \text{dies ist zeitunabhängig} \\ \Delta x &= \sigma_\rho(t=0) = \frac{1}{2\sigma_k}.\end{aligned}$$

Bilden wir das Produkt, so finden wir eine Konstante:

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}$$

Gauß-Wellenpaket:

- Produkt aus Orts- und Impulsunschärfe konstant bei $t = 0$, für $t > 0$ größer als diese Konstante
- Nicht möglich, ein scharfes Gauß-Paket sowohl im Orts- als auch Impulsraum zu erhalten

Verallgemeinerbar? Dies führt zu der berühmten **Heisenberg'schen Unschärferelation**:

$$\boxed{\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}}$$

Diese gilt für beliebige Wellenfunktionen. (*Beweis Timm S.31*)

Idee: Betrachte Operatoren für die Schwankung $\Delta\hat{x} = \hat{x} - \langle x \rangle$, $\Delta\hat{p} = \hat{p} - \langle p \rangle$ und das Integral

$$I(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\Delta\hat{x} \psi(x) + i\lambda \Delta\hat{p} \psi(x)|^2 \geq 0 \quad \text{für alle } \lambda$$

⋮

$$I(\lambda) = (\Delta x)^2 - \hbar\lambda + (\Delta p)^2 \lambda^2 \geq 0$$

→ $I(\lambda)$ hat ein Minimum I_{\min} bei λ_{\min}
mit

$$\begin{aligned} -\hbar + 2(\Delta p)^2 \lambda_{\min} &= 0 \\ \rightarrow \lambda_{\min} &= \frac{\hbar}{2(\Delta p)^2} \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} I_{\min} = I(\lambda_{\min}) &= (\Delta x)^2 - \frac{\hbar^2}{2(\Delta p)^2} + \frac{\hbar^2}{4(\Delta p)^2} \\ &= (\Delta x)^2 - \frac{\hbar^2}{4(\Delta p)^2} \geq 0 \\ \rightarrow (\Delta x)^2 (\Delta p)^2 &\geq \frac{\hbar^2}{4} \\ \text{oder } \Delta x \Delta p &\geq \frac{\hbar}{2} \end{aligned}$$

5.7 Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

Die zeitabhängige SGI ist eine partielle Differentialgleichung mit Ableitungen in den Ortskoordinaten als auch in der Zeitkoordinate. Diese ist nicht einfach zu lösen, zumal wenn das Potenzial $V \neq 0$ ist (wir hatten bisher "nur" ein freies Teilchen mit $V = 0$ diskutiert). Deswegen machen wir im folgenden einen geeigneten Ansatz für die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion, um dadurch die Zeitableitung zu eliminieren. Als Resultat erhalten wir ein Eigenwertproblem für die Energie des Zustandes, dessen Lösung uns intuitive Einsichten in die "Quantisierung" von Systemen bringen wird.

Sei $\hat{H} \neq \hat{H}(t)$, Hamilton-Operator (nicht explizit zeitabhängig). Die zeitabhängige SGI ist

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

Separationsansatz

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) &= e^{-iEt/\hbar} \psi_E(\vec{r}) \\ \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) &= \frac{-iE}{\hbar} \psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

Einsetzen in SGI:

$$\begin{aligned} E \psi(\vec{r}, t) &= \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \\ E e^{-iEt/\hbar} \psi_E(\vec{r}) &= \hat{H} e^{-iEt/\hbar} \psi_E(\vec{r}) \end{aligned}$$

Der oszillierende Exponentialfaktor kann gekürzt werden:

$$\boxed{\hat{H} \psi_E(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) \psi_E(\vec{r}) = E \psi_E(\vec{r})}$$

Zeitunabhängige SGI (zuSGI)

Beobachtungen und Eigenschaften der zuSGI:

- zuSGI: Differentialgleichung in Form einer Eigenwertgleichung
mathematisches Problem: Eigenwert E und zugehörige Eigenfunktion $\psi_E(\vec{r})$ finden.
- Sei (E, ψ_E) ein solches Lösungspaar:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \\ &= \int d^3r \psi_E^*(\vec{r}) \hat{H} \psi_E(\vec{r}) \\ &= E \underbrace{\int d^3r \psi_E^* \psi_E}_{1, \text{ wegen } \int d^3r \psi^* \psi = 1} \end{aligned}$$

\Rightarrow Eigenwert E ist Erwartungswert von \hat{H} (d.h. Erwartungswert für die Gesamtenergie)

- Schwankung von E ist dagegen Null:

$$(\Delta E)^2 = \langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2 = \int \psi^* E^2 \psi - \left(\int \psi^* E \psi \right)^2 = 0$$

⇒ Energieerwartungswert ist scharf.

- Man unterscheidet die Fälle, in denen E nur mit bestimmten, diskreten Werten auftritt und in denen in einem gewissen Energieintervall E alle Werte im Intervall annehmen kann (kontinuierlicher Fall):

Energieeigenwert	diskret	kontinuierlich
	↓	↓
	Bindungszustände	Streuzustände

- Betrachten wir ein rein diskretes Spektrum:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

allgemeine Lösung der zeitabhängigen SGL ist dann:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n C_n \psi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar}$$

Dies ist eine lineare Überlagerung aller Energieeigenzustände, aber mit ihrem oszillierenden Exponentialfaktor.

mathematischer Hintergrund:

- Eigenfunktion von \hat{H} (oder eines anderen Operators) bilden eine Basis des Funktionenraumes
- jede Wellenfunktion kann in diese Eigenfunktionen zerlegt werden
- **Analogie Lineare Algebra:**

Hier wird das Eigenwertproblem für eine Matrix \mathbb{A} formuliert als:

$$\mathbb{A} \vec{v}_i = \lambda_i \vec{v}_i .$$

Dann gilt: Die Eigenvektoren \vec{v}_i bilden eine Basis für den Vektorraum.

⇔

Eigenvektoren sind orthogonal. Werden sie normiert, so gilt

$$\vec{v}_i \cdot \vec{v}_j = \delta_{ij}$$

.

- Das lässt sich auf das vorliegende Eigenwertproblem für Differentialoperatoren übertragen und führt zu der Orthogonalität von Eigenfunktionen:

$$\int d^3r \psi_n^*(\vec{r}) \psi_m(\vec{r}) = \delta_{nm}$$

- Mit diesen Einsichten kann das Problem der allgemeinen Lösung der zeitabhängigen SGI wie folgt gelöst werden.

Problemstellung als Anfangswertproblem:

Anfangszustand: $\psi_0(\vec{r}) = \psi(\vec{r}, t = 0)$ gegeben, was ist die zeitliche Entwicklung im Potential $V(\vec{r})$?

1. Löse die zuSGI $\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n$
2. Entwickle den Anfangszustand in der Basis aus Eigenfunktionen ψ_n :

$$\psi_0(\vec{r}) = \sum_n C_n \psi_n(\vec{r})$$

Erhalte Koeffizienten C_n durch Projektion $\int d^3r \psi_m^*(\vec{r}) \dots$
angewandt auf beide Seiten:

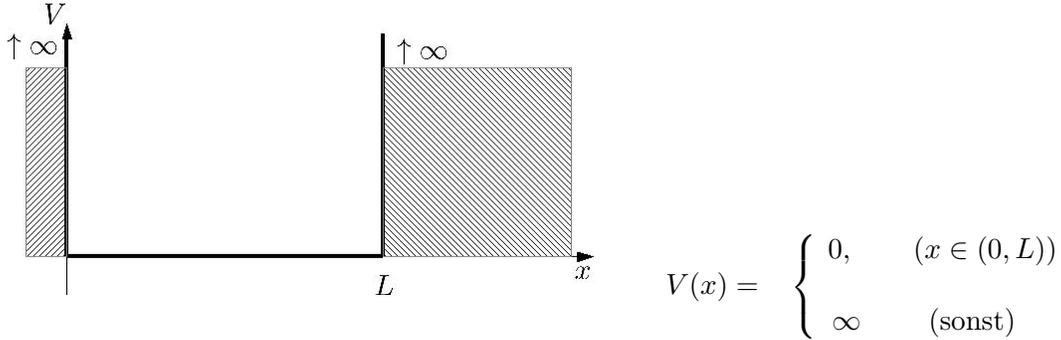
$$\begin{aligned} \int d^3r \psi_0(\vec{r}) \psi_m^*(\vec{r}) &= \sum_n C_n \underbrace{\int d^3r \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r})}_{\delta_{nm}} \\ &= C_m \end{aligned}$$

3. Lösung als Überlagerung der Energieeigenfunktionen mit ihrer vollen Zeitabhängigkeit

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n C_n \psi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar}$$

5.7.1 Unendlicher Kasten 1D

Als Illustration der Konzepte des Kap. 5.7 schauen wir uns das einfachste Beispiel für ein Potenzial an, welches nur Bindungszustände erlaubt: der Kasten mit unendlich hohen Wänden in 1D. Dies ist auch ein guter Einstieg für die Potenzialprobleme, die wir im folgenden Kapitel behandeln.



Randbedingung:

$$\psi(x, t) = 0 \quad \text{für} \quad x \leq 0, x \geq L$$

Die Wellenfunktion ist 0, wo das Potenzial ∞ ist. Eine eingehendere Diskussion von Randbedingungen, wie diese eine ist, folgt später.

zuSGI:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad x \in (0, L)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_n = E_n \psi_n$$

Zwischen den Wänden ist dies also die freie SGI. Wir setzen daher den Ortsanteil der ebenen Welle an, allgemein also:

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \\ \Rightarrow \psi''(x) &= -Ak^2e^{ikx} - Bk^2e^{-ikx} = -k^2\psi_n(x) \\ \Rightarrow k^2 &= \frac{2mE_n}{\hbar^2} \quad \text{oder} \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} \quad (k \equiv k_n) \end{aligned}$$

Die Randbedingungen führen dazu, dass nur diskrete k_n erlaubt sind:

$$\begin{aligned} \psi_n(0) &= \psi_n(L) = 0 \\ \downarrow & \quad \quad \quad \downarrow \\ A + B = 0 & \quad Ae^{ik_n L} + Be^{-ik_n L} = 0 \\ B = -A & \rightarrow A(e^{ik_n L} - e^{-ik_n L}) = 0 \end{aligned}$$

oder:

$$\sin(k_n L) = 0 \quad \rightarrow \quad k_n L = n\pi; \quad \boxed{k_n = \frac{n\pi}{L}}$$

Eigenenergien:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2 \quad (n = 1, 2, \dots)$$

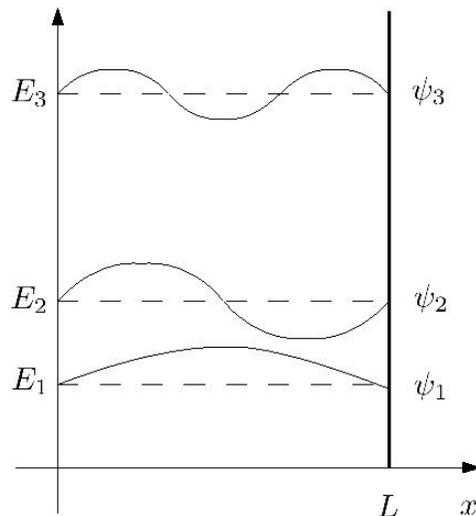
Eigenfunktionen:

$$\psi_n(x) = C_n \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad C_n = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

Beobachtung: Die Lösung des Eigenwertproblems der zuSGI ergibt über die Randbedingung ganz natürlich, dass es nur eine diskrete Menge an Lösungen gibt. Die Lösungen kann man mit einer natürlichen Zahl n (Quantenzahl) indizieren (nummerieren), und die Eigenenergie für diese Lösungen ist quantisiert. In der Terminologie der alten Bohrschen Quantenmechanik entsprechen diese Lösungen also den stationären Zuständen. Den Zustand mit der niedrigsten Energie (der kleinsten Quantenzahl) nennt man den Grundzustand. Zustände mit größerer Energie heißen angeregte Zustände.

Veranschaulichung

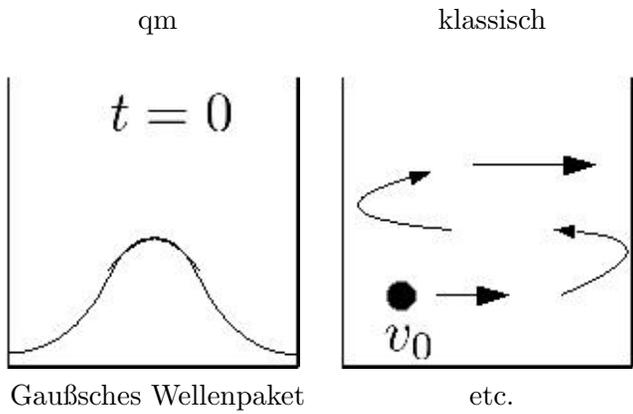
Wir wählen eine gängige Darstellungsform. Die Wellenfunktionen des Grundzustandes und einige der angeregten Zustände werden gleichzeitig dargestellt, aber die Nulllinie für ψ_i wird entsprechend der Eigenenergie nach oben verschoben.



Nun kann man sich die Frage stellen: Wie verhält sich ein quantenmechanisches, aber lokalisiertes Teilchen im Kasten? Klassisch würde ein Punktteilchen entweder an irgendeinem Punkt innerhalb des Kastens ruhen (Grundzustand) oder mit einer festen Geschwindigkeit zwischen den Wänden hin- und herlaufen, also an den Wänden reflektiert werden. Quantenmechanisch könnten wir als Anfangszustand ein Gauß-Wellenpaket mit oder ohne Anfangsgeschwindigkeit wählen und die Zeitentwicklung mittels der allgemeinen Gleichung

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n C_n \psi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar}$$

berechnen. Das wird in der Vorlesung illustriert.



Wellenpaket im unendlichen Kasten

Motion of Wave Packet in Deep Square Well

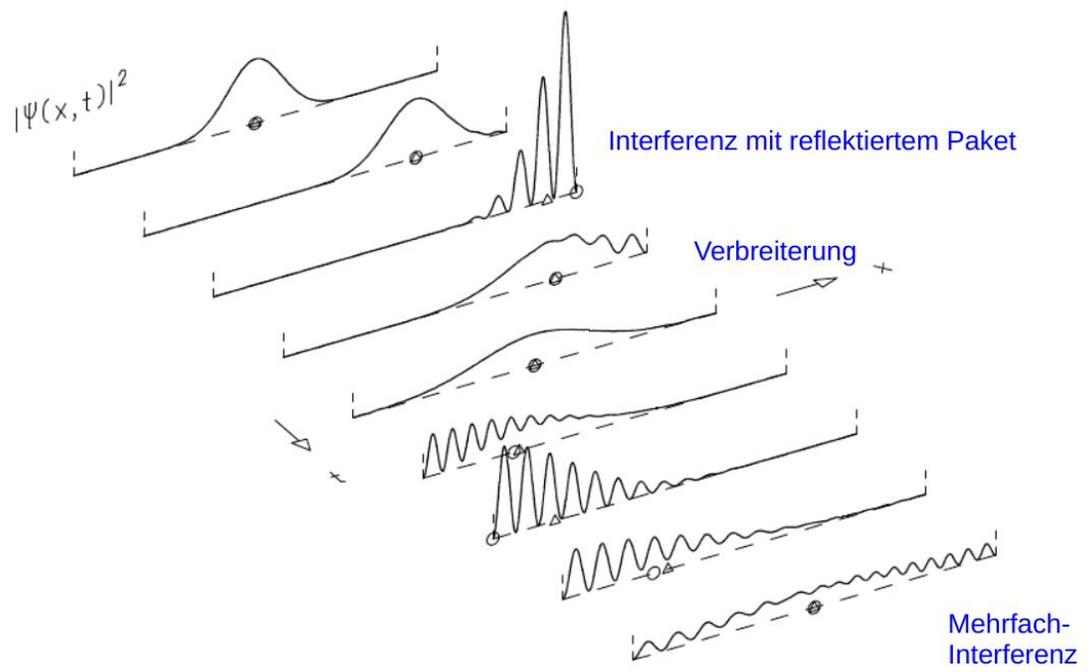


Abbildung 13: Zeitentwicklung der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(x) = |\Psi(x)|^2$ für ein Wellenpaket im unendlichen Kasten. Nach *Brandt/Dahmen: The Picture Book of Quantum Mechanics, Springer 2012.*

6 Quantensysteme in 1D

Explizite Beispiele für Lösungen der SGI mit Potenzialen in einer Dimension sind nützlich, um ein “Gefühl” für Schrödinger-Lösungen zu entwickeln. Das geschieht über das Kennenlernen einiger typischer Differenzialgleichungslösungen.

Für gebundene Systeme ergibt sich die Quantisierung der Energie ganz natürlich aus der Lösung des Eigenwertproblems der zuSGL.

Höherdimensionale Probleme sind teilweise auf 1D reduzierbar, die dann mit diesen Erfahrungen untersucht werden können.

6.1 Allgemeine Eigenschaften von Lösungen in 1D

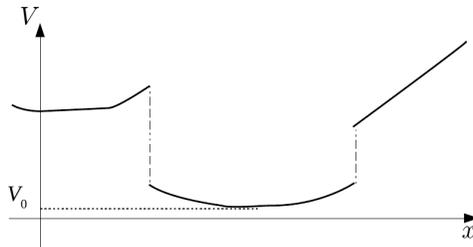
Wir diskutieren einige allgemeine Eigenschaften, ohne uns dafür die genaueren Beweise anzuschauen.

Betrachte die zuSGL

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right) \psi(x) = E\psi(x)$$

mit Annahmen:

- $|\psi(x)|^2$ beschränkt
(schwächer als Quadratintegrabilität, aber gut für Streuprobleme)
- $V(x)$
 - hat ein Minimum V_0
 - stückweise stetig
 - Unstetigkeiten: endliche Sprünge

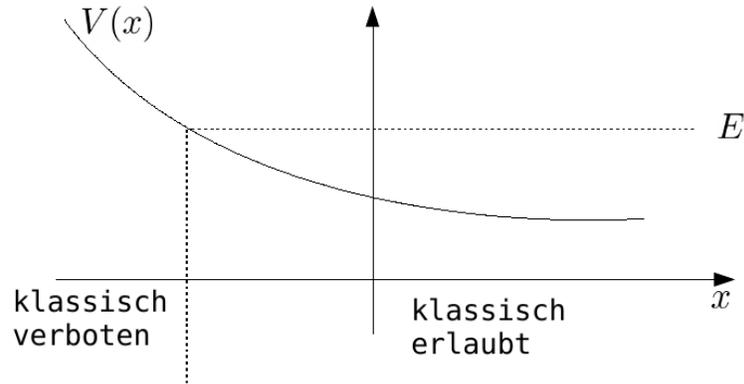


- $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} V(x) = V_{\pm}$ (kann ∞ sein)
Wir betrachten nicht so etwas wie $V(x) \sim \sin(x)$

!! $V(x) \sim \delta(x)$ erfordert gesonderte Betrachtung !!

Klassisch erlaubte und verbotene Bereiche

Betrachten wir ein Potenzial, das nach links monoton ansteigt. Nehmen wir an, ein klassisches Teilchen habe die Gesamtenergie $E = V(x) + E_{\text{kin}}$. Das klassische Teilchen kann sich also nur dort aufhalten, wo $V(x) \leq E$ ist, da E_{kin} immer größer oder gleich Null sein muss.



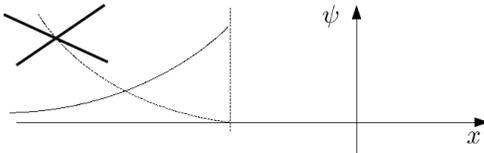
Schauen wir uns die SGL in den beiden Bereichen genauer an:

klassisch verbotener Bereich
($V(x) > E$)

klassisch erlaubter Bereich
($V(x) < E$)

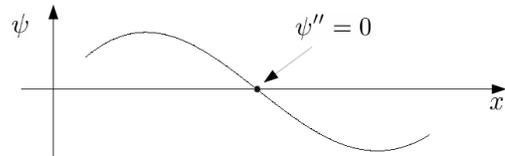
$$\psi''(x) = - \underbrace{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x))}_{>0} \psi(x)$$

$\psi(x)$ immer weg von x -Achse gekrümmt
 \Rightarrow Normierbarkeit der Wellenfunktion: erzwingt, dass asymptotisch ψ gegen Null geht



$$\psi''(x) = - \underbrace{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x))}_{<0} \psi(x)$$

$\psi(x)$ immer zur x -Achse gekrümmt \Rightarrow Oszillierendes Verhalten



\Rightarrow im klassisch verbotenen Bereich kann $|\psi(x)|^2 > 0$ sein: dort gibt es eine nicht verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit !

Stetigkeit der Wellenfunktion

- $\psi(x)$ stetig differenzierbar
- $\Rightarrow \psi'(x)$ stetig
- $\psi''(x)$ hat Sprung, wenn $V(x)$ springt

Zwei Fälle in Zusammenhang mit “pathologischem” $V(x)$ betrachten wir gesondert:

- Das Potenzial wird unendlich.

$$V(x) \rightarrow \infty \quad \rightarrow \quad \psi(x) \rightarrow 0 \quad (\text{siehe unendlich hoher Kasten})$$

Wenn da die Wellenfunktion nicht Null wäre, wäre der Erwartungswert der Energie unendlich.

- Das Potenzial hat einen Delta-Peak.

$$V(x) = V_0 \delta(x) \quad \rightarrow \quad \psi'(x) \text{ hat Sprung bei } x = 0.$$

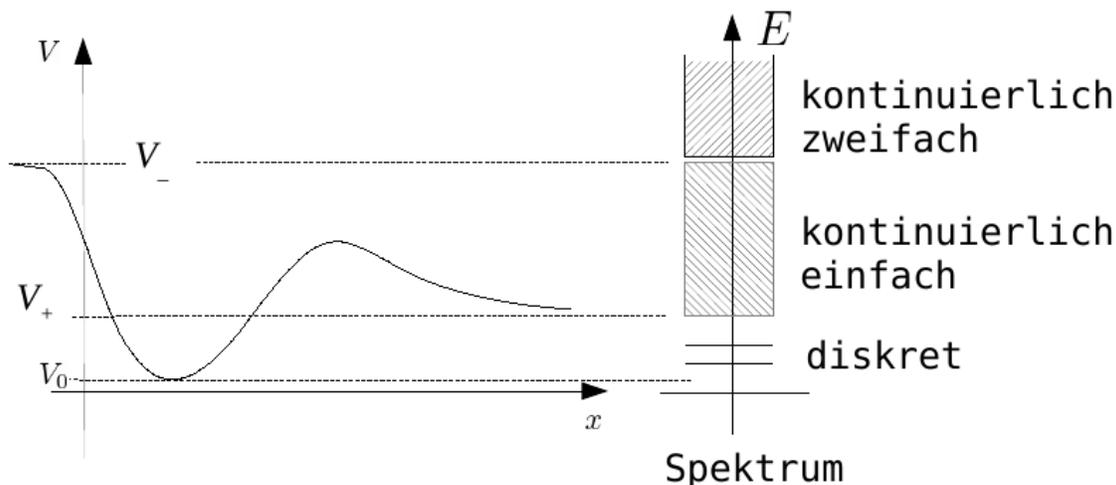
Das kann man folgendermaßen sehen:

$$\begin{aligned} \psi'(0^+) - \psi'(0^-) &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \psi''(x) dx \\ &\text{wegen } \psi''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0 \delta(x)) \psi(x) \\ &= -\frac{2m}{\hbar^2} E \underbrace{\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \psi(x) dx}_0 + \frac{2m}{\hbar^2} V_0 \underbrace{\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \delta(x) \psi(x) dx}_{\psi(0)} \end{aligned}$$

Also ist

$$\psi'(0^+) - \psi'(0^-) = \frac{2mV_0}{\hbar^2} \psi(0).$$

Spektrum der Energieeigenwerte



Das Potenzial $V(x)$ habe ein Minimum V_0 . Asymptotisch “nach links” sei es V_- und asymptotisch “nach rechts” sei es V_+ .

1. $E < V_0$: Keine beschränkten Lösungen

Es gibt keine Lösung der SGI mit Energie kleiner als dem Minimum von $V(x)$.

Bsp: $V = 0$ (*freies Teilchen*)

Wir illustrieren das am Beispiel des freien Teilchens und zeigen, dass es keine beschränkte Lösung mit $E < 0$ gibt.

$$\begin{aligned}
 -\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) &= E \psi(x) \\
 \text{Ansatz } \psi(x) &= e^{ikx} \Rightarrow \\
 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi(x) &= E \psi(x) \\
 k &= \pm \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \underset{E < 0}{=} \pm i \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}
 \end{aligned}$$

Also ist die allgemeine Lösung:

$$\psi(x) = A e^{-\frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} x} + B e^{+\frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} x}$$

divergiert für

$$\begin{array}{ccc}
 \uparrow & & \uparrow \\
 x \rightarrow -\infty & & x \rightarrow +\infty
 \end{array}$$

Diese Lösung ist also ganz allgemein nicht beschränkt und deswegen nicht physikalisch.

2. $V_0 \leq E < \min(V_+, V_-)$
 Für alle beschränkten Lösungen gilt:

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi(x) = 0 \quad (\text{gebundene Zustände})$$

Die Wellenfunktion geht also “weit draußen” gegen Null. Also umgekehrt heißt das, dass sie nur innerhalb eines begrenzten Gebietes signifikant ungleich Null ist. Das ist das Charakteristikum eines gebundenen Zustandes.

Damit geht einher: Es existieren nur **diskrete** Energie-Eigenwerte! Möglich ist auch, dass **kein** Energie-Eigenwert existiert!

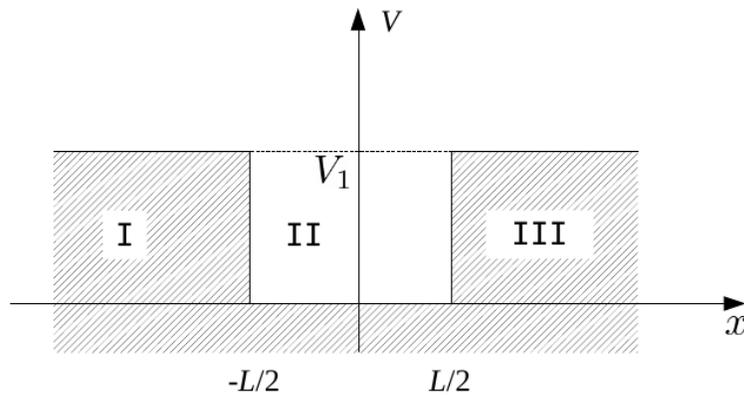
3. $\min(V_+, V_-) \leq E < \max(V_+, V_-)$
 Es gibt **genau eine** Lösung für jedes E (*einseitig einlaufende Welle*)
4. $\max(V_+, V_-) \leq E$
 Es gibt **genau zwei** Lösungen für jedes E (*Welle kann von beiden Seiten einlaufen*)

6.2 Rechteckpotenziale

Wir hatten schon am Ende von Kapitel 5 den unendlichen Kasten kennengelernt, an dessen Lösungen wir sehr schön das diskrete Energiespektrum für gebundene Zustände sehen konnten.

6.2.1 Kasten endlicher Tiefe

Der Kasten mit endlicher Tiefe wird uns auch ein diskretes Energiespektrum bringen, aber nur mit einer endlichen Zahl von Energieeigenwerten. Außerdem illustriert die Rechnung, wie man über Stetigkeitsbedingungen für die Wellenfunktion sogenannte Anschlussbedingungen findet und damit das Problem löst.



$$V(x) = \begin{cases} 0, & |x| < \frac{L}{2} \\ V_1 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Suchen Bindungszustände $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$ ($0 < E_n < V_1$)

Idee:

- berechne allgemeine Lösungen in den Gebieten I,II und III für $0 < E < V_1$
- betrachte nur solche, für die ψ beschränkt für $x \rightarrow \pm\infty$
- ψ, ψ' müssen stetig auf der gesamten x -Achse sein: betrachte ψ, ψ' an den zwei Punkten $x = \pm L/2$ und gewinne dadurch *Anschlussbedingungen*

Bereiche I und III

Hier liegt eine zuSGl mit konstantem Potenzial $V(x) = V_1$ vor:

$$\begin{aligned}\psi''(x) &= -\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_1)\psi(x) =: \kappa^2\psi(x) \\ \kappa &= \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_1 - E)} > 0 \text{ ist reel, da } E < V_1\end{aligned}$$

Allgemeiner Lösungsansatz

$$\begin{aligned}\psi_I &= A_I e^{\kappa x} + B_I e^{-\kappa x} \\ \psi_{III} &= A_{III} e^{\kappa x} + B_{III} e^{-\kappa x}\end{aligned}$$

ψ **beschränkt für** $x \rightarrow \pm\infty$:

daraus folgt $B_I = 0$ und $A_{III} = 0$

Bereich II

Hier liegt eine zuSGl für ein freies Teilchen vor ($V(x) = 0$):

$$\begin{aligned}\psi''(x) &= \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) =: -k^2\psi(x) \\ k &= \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} > 0 \text{ ist reel, da } E > 0.\end{aligned}$$

Allgemeiner Lösungsansatz

$$\psi_{II}(x) = C_{II} \cos kx + D_{II} \sin kx$$

(Dies ist äquivalent zu $\psi_{II}(x) = C'_{II} \exp(ikx) + D'_{II} \exp(-ikx)$.)

Anschlussbedingungen

$$x = -\frac{L}{2}$$

$$\begin{aligned}\psi_I\left(-\frac{L}{2}\right) &\stackrel{!}{=} \psi_{II}\left(-\frac{L}{2}\right) \\ A_I e^{-\kappa\frac{L}{2}} &= C_{II} \cos \frac{kL}{2} - D_{II} \sin \frac{kL}{2}\end{aligned}\quad (I)$$

$$\begin{aligned}\psi'_I\left(-\frac{L}{2}\right) &= \psi'_{II}\left(-\frac{L}{2}\right) \\ \kappa A_I e^{-\kappa\frac{L}{2}} &= C_{II} k \sin \frac{kL}{2} + D_{II} k \cos \frac{kL}{2}\end{aligned}\quad (II)$$

$$x = +\frac{L}{2}$$

$$\begin{aligned}\psi_{III}\left(\frac{L}{2}\right) &= \psi_{II}\left(\frac{L}{2}\right) \\ B_{III} e^{-\kappa\frac{L}{2}} &= C_{II} \cos \frac{kL}{2} + D_{II} \sin \frac{kL}{2}\end{aligned}\quad (III)$$

$$\begin{aligned}\psi'_{III}\left(\frac{L}{2}\right) &= \psi'_{II}\left(\frac{L}{2}\right) \\ -\kappa B_{III} e^{-\kappa\frac{L}{2}} &= -C_{II} k \sin \frac{kL}{2} + D_{II} k \cos \frac{kL}{2}\end{aligned}\quad (IV)$$

4 Gleichungen, 4 Unbekannte ($A_I, B_{III}, C_{II}, D_{II}$)

$$(I) + (III) \quad (A_I + B_{III})e^{-\kappa\frac{L}{2}} = 2C_{II} \cos \frac{kL}{2} \quad (1)$$

$$(I) - (III) \quad (A_I - B_{III})e^{-\kappa\frac{L}{2}} = -2D_{II} \sin \frac{kL}{2} \quad (2)$$

$$(II) + (IV) \quad (A_I - B_{III})\kappa e^{-\kappa\frac{L}{2}} = 2D_{II} k \cos \frac{kL}{2} \quad (3)$$

$$(II) - (IV) \quad (A_I + B_{III})\kappa e^{-\kappa\frac{L}{2}} = 2C_{II} k \sin \frac{kL}{2} \quad (4)$$

Nun: κ mal Gl. (1), vergleiche dann mit (4):

$$2C_{II} \kappa \cos \frac{kL}{2} = 2C_{II} k \sin \frac{kL}{2} \quad (A)$$

und κ mal Gl. (2), vergleiche dann mit (3):

$$-2D_{II} \kappa \sin \frac{kL}{2} = 2D_{II} k \cos \frac{kL}{2} \quad (B)$$

Eine triviale Lösung der Gleichungen (A), (B) ist:

$$C_{II} = 0, D_{II} = 0 \quad \text{daraus folgt aber auch} \quad A_I = B_{III} = 0 \quad \rightarrow \quad \psi = 0$$

Die Wellenfunktion wäre Null, das geht nicht.

Also muss gelten: $C_{II} \neq 0$ oder $D_{II} \neq 0$

$$\boxed{C_{II} \neq 0}$$

$$(A) \rightarrow \tan \frac{kL}{2} = \frac{\kappa}{k}$$

$$(B) \rightarrow D_{II} \tan \frac{kL}{2} = -\frac{k}{\kappa} D_{II}$$

(da man nicht weiss, ob $D_{II} = 0$ ist, kann man D_{II} in (B) nicht kürzen)

Multipliziere oben mit D_{II} und subtrahiere beide Gleichungen

$$\left(\frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}\right) D_{II} = 0 \quad \rightarrow \quad \underline{D_{II} = 0}$$

$$\boxed{D_{II} \neq 0}$$

$$(B) \rightarrow \tan \frac{kL}{2} = -\frac{k}{\kappa}$$

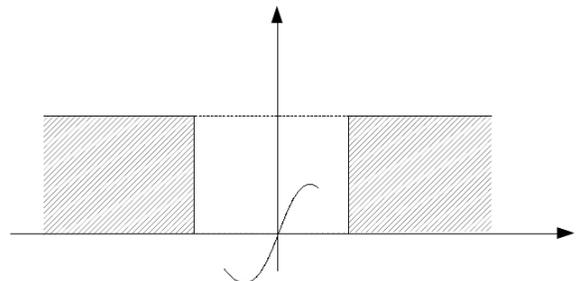
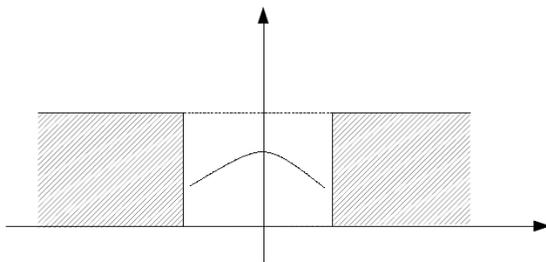
$$(A) \quad (\dots \text{wie oben}) \quad \rightarrow \quad \underline{C_{II} = 0}$$

Schauen wir uns den mittleren Bereich II an. Es gibt also

zwei Arten von Lösungen

$$C_{II} \neq 0, (\psi_{II} \propto \cos kx)$$

$$D_{II} \neq 0, (\psi_{II} \propto \sin kx)$$



Aber nicht alle Werte von k und damit der Energie E sind möglich!

$$\tan \frac{kL}{2} = \frac{\kappa}{k} \quad \tan \frac{\sqrt{2mEL}}{2\hbar} = \sqrt{\frac{V_1 - E}{E}}$$

$$\tan \frac{kL}{2} = -\frac{k}{\kappa} \quad \tan \frac{\sqrt{2mEL}}{2\hbar} = -\sqrt{\frac{E}{V_1 - E}}$$

$$\text{Energieeinheit: } \epsilon := \frac{2\hbar^2}{mL^2}, \hat{E} = \frac{E}{\epsilon}, \hat{V}_1 = \frac{V_1}{\epsilon}$$

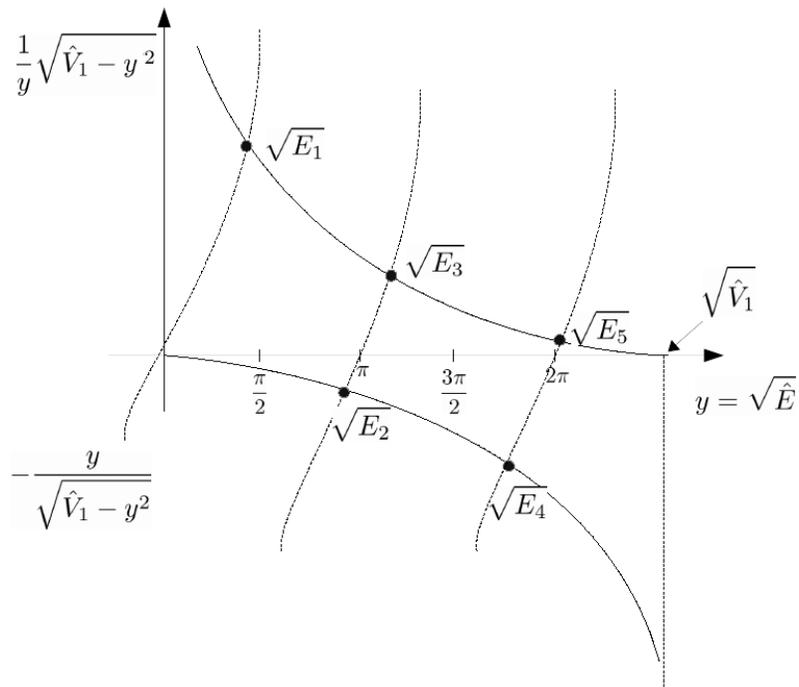
$$\tan \sqrt{\hat{E}} = \sqrt{\frac{\hat{V}_1 - \hat{E}}{\hat{E}}}$$

$$\tan \sqrt{\hat{E}} = -\sqrt{\frac{\hat{E}}{\hat{V}_1 - \hat{E}}}$$

\rightarrow transzendente Gleichung: nur numerisch oder graphisch lösbar

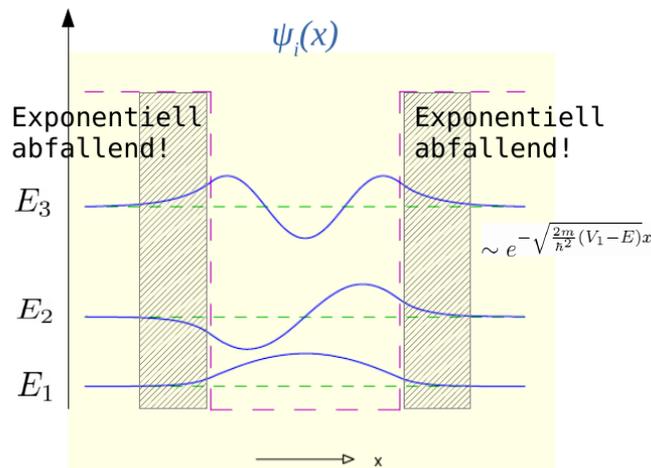
Graphische Lösung:

Für die graphische Lösung benutzen wir als horizontale Achse die Variable $y = \sqrt{\hat{E}}$. Gestrichelt ist $\tan y$ mit mehreren Zweigen. Durchgezogen sind die zwei Funktionen $\sqrt{\hat{V}_1 - y^2}/y$ und $-y/\sqrt{\hat{V}_1 - y^2}$. Schnittpunkte der gestrichelten Kurve und der durchgezogenen Kurven liefern dann mögliche Lösungen für $y = \sqrt{\hat{E}}$.



Veranschaulichung der Lösungen:

Wie beim unendlichen Kasten zeichnet man die Wellenfunktion der niedrigsten Zustände. Die Verschiebung der Nulllinie für ψ entspricht der Energie.



Anmerkungen

- Grenzfall unendlicher Kasten ($V_1 \rightarrow \infty$)
 - charakteristische inverse Länge für den Abfall der Wellenfunktion:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_1 - E)} \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad \psi(|x| > L/2) = 0$$

Das ist die Bedingung für die Wellenfunktion im unendlichen Kasten.

- Energieeigenwerte:

$$\text{cos-Lösungen: } \tan \sqrt{\hat{E}} = \sqrt{\frac{V_1 - \hat{E}}{\hat{E}}} = \infty$$

$$\Rightarrow \sqrt{\hat{E}} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi \quad \Rightarrow \quad E = \frac{\hbar^2}{2mL^2}(2n + 1)^2\pi^2$$

$n=0,1,2,\dots$

$$\text{sin-Lösungen: } \tan \sqrt{\hat{E}} = -\sqrt{\frac{\hat{E}}{V_1 - \hat{E}}} = -\frac{1}{\infty} = 0$$

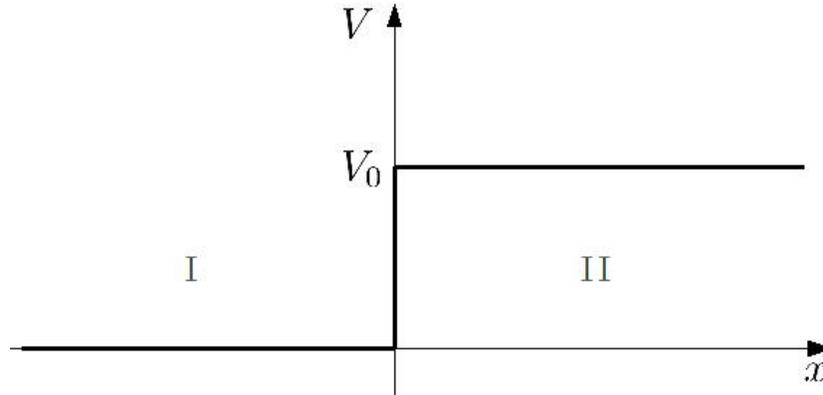
$$\Rightarrow \sqrt{\hat{E}} = n'\pi \quad \Rightarrow \quad E = \frac{\hbar^2}{2mL^2}(2n')^2\pi^2$$

$n'=1,2,\dots$

Die Kombination dieser beiden Spektren passt mit den Energie-EW aus [5.7](#)

- Grenzfall $V_1 \rightarrow 0$ oder $L \rightarrow 0$:
es gibt immer mindestens einen Bindungszustand!

6.2.2 Streuzustände an Potenzialstufen



Ein einfaches Modell für eine Potenzialstufe ist oben abgebildet. Links (für $x < 0$) ist $V = 0$, ein Teilchen ist hier also frei. Rechts (für $x > 0$) ist $V = V_0 > 0$ und hier würde sich das Teilchen auf einem erhöhten, konstanten Niveau der potenziellen Energie bewegen.

Klassisch kann man sich das wirklich sehr einfach mit einer Treppenstufe im Schwerfeld vorstellen. Sei E die Gesamtenergie des klassischen Teilchens. Es kommt von links, also ist die Gesamtenergie gleich der kinetischen Energie. Es kann folgendes passieren:

$E < V_0$: Die kinetische Energie reicht nicht aus, die Stufe zu erklimmen, das Teilchen wird von der Stufe reflektiert.

$E > V_0$: Die kinetische Energie reicht, um die Stufe zu erklimmen. Das Teilchen fliegt mit verminderter Geschwindigkeit weiter (wird transmittiert), gemäß $E_{\text{kin}} = E - V_0$.

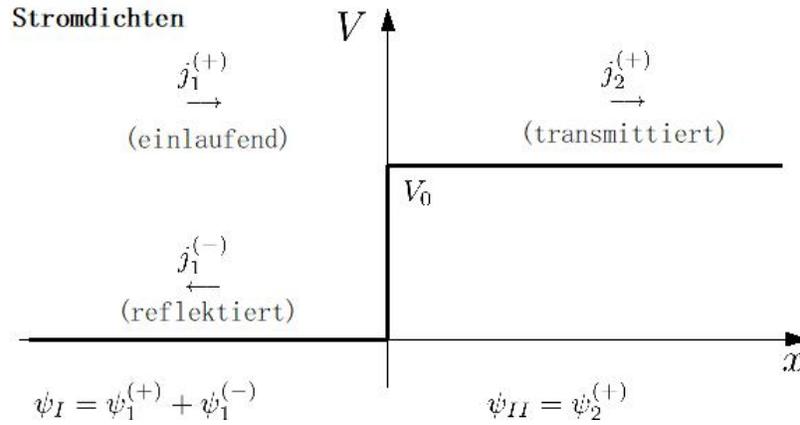
Was passiert nun quantenmechanisch? Wir werden sehen, dass für $E < V_0$ das Teilchen immer reflektiert wird, wie im klassischen Fall. Für $E > V_0$ wird das Teilchen manchmal reflektiert und manchmal transmittiert.

Die Analyse erfolgt über Stromdichten j (siehe Kap. 5.3), die in 1D Skalare sind. (Zur Erinnerung: Stromdichten bedeuten klassisch “hindurchfließende Teilchen pro Zeit und Querschnittsfläche”. quantenmechanisch “relativer Anteil an hindurchfließende Teilchen pro Zeit und Querschnittsfläche = Wahrscheinlichkeit pro Zeit und Querschnittsfläche”).

Stromdichten $j^{(+)}$ entsprechen Teilchen, die von links nach rechts laufen, Stromdichten $j^{(-)}$ entsprechen Teilchen, die von rechts nach links laufen. Wir betrachten hier den Fall, dass freie Teilchen nur von links einlaufen.

Auch hier müssen wir nur die zuSGL betrachten, weil wir an einem stationären Zustand mit fester Energie E des einlaufenden Teilchen interessiert sind.

a) $E > V_0$



Da wir mit nicht normierten ebenen Wellen arbeiten, definieren wir

Reflexionskoeffizient: $R = \frac{|j_1^{(-)}|}{|j_1^{(+)}|}$
(Wahrscheinlichkeit, dass das einlaufende Teilchen reflektiert wird)

Transmissionskoeffizient: $T = \frac{|j_2^{(+)}|}{|j_1^{(+)}|}$
(Wahrscheinlichkeit, dass das einlaufende Teilchen transmittiert wird)

Zugehörige Wellenfunktionen

$j_1^{(+)}$ (einlaufend): $\psi_1^{(+)} = A_1 e^{ik_1 x}$ mit $k_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$
 $\left(\hat{p}\psi_1^{(+)} = \underbrace{\hbar k_1}_{>0} \psi_1^{(+)} \right)$
diese ebene Welle gehört zu Teilchen mit positiver Geschwindigkeit

$j_1^{(-)}$ (reflektiert): $\psi_1^{(-)} = B_1 e^{-ik_1 x}$

$j_2^{(+)}$ (transmittiert): $\psi_2^{(+)} = A_2 e^{ik_2 x}$ mit $k_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)}$

Die Konstanten A_1 , A_2 und B_1 sind noch unbestimmt.

Stromdichte in 1D (s. Kap. 5.3):

$$j = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \frac{\partial}{\partial x} \psi - \left(\frac{\partial}{\partial x} \psi^* \right) \psi \right)$$

Gebiet I: einlaufende und reflektierte Welle

$$j_I = j_1^{(+)} + j_1^{(-)}$$

$$= \frac{\hbar k_1}{m} |A_1|^2 - \frac{\hbar k_1}{m} |B_1|^2$$

Gebiet II: transmittierte Welle

$$j_{II} = j_2^{(+)} = \frac{\hbar k_2}{m} |A_2|^2$$

Stetigkeit für ψ und ψ' gilt im gesamten Raum. Ausgewertet bei $x = 0$ führt dies zu den zwei Anschlussbedingungen:

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0) \Rightarrow A_1 + B_1 = A_2$$

$$\psi'_I(0) = \psi'_{II}(0) \Rightarrow ik_1(A_1 - B_1) = ik_2 A_2$$

$$\Rightarrow B_1 = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} A_1$$

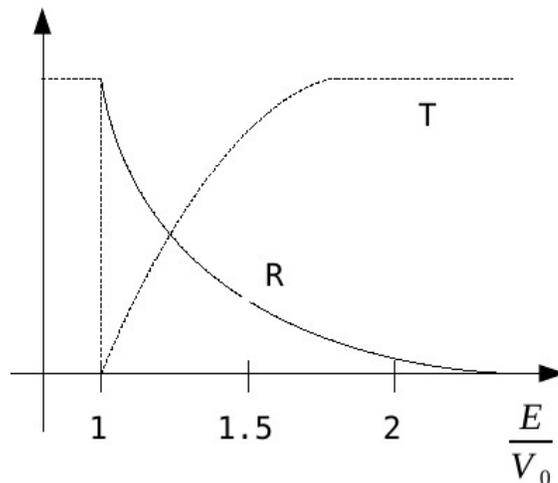
$$A_2 = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} A_1$$

Damit bekommt man direkt den Reflexions- und Transmissionskoeffizienten:

$$R = \frac{B_1^2}{A_1^2} = \frac{(k_1 - k_2)^2}{(k_1 + k_2)^2} = \left(\frac{\sqrt{E} - \sqrt{E - V_0}}{\sqrt{E} + \sqrt{E - V_0}} \right)^2$$

$$T = \frac{k_2 |A_2|^2}{k_1 |A_1|^2} = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2} = \frac{4\sqrt{E}\sqrt{E - V_0}}{(\sqrt{E} + \sqrt{E - V_0})^2}$$

Es gilt: $R + T = 1$ oder $j_I = j_{II}$

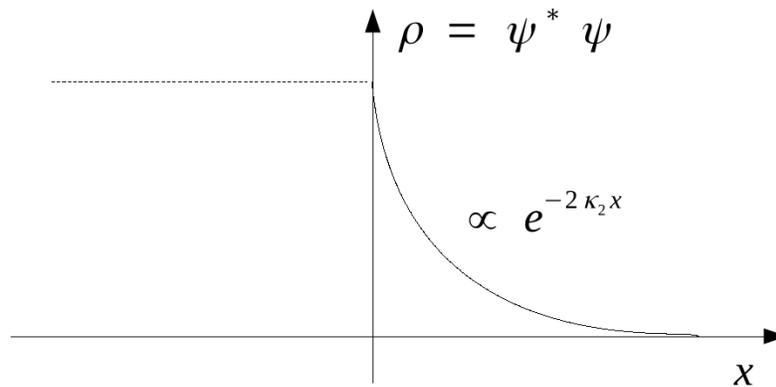


funktion:

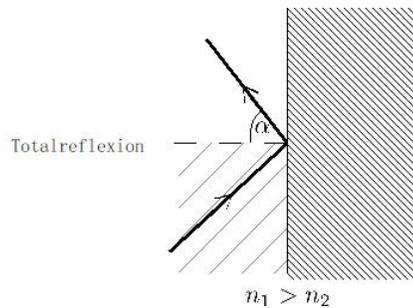
$$\psi_{II}^{(+)} = A_2 e^{-\kappa_2 x} \quad \kappa_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow j_{II} &= \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \frac{\partial}{\partial x} \psi - \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) \psi \right) \quad (\psi = \psi_{II}^{(+)}) \\ &= \frac{\hbar}{2mi} (|A_2|^2 e^{-2\kappa_2 x} (-\kappa_2 + \kappa_2)) = \underline{0} \end{aligned}$$

Die Stromdichte nach der Schwelle ist also für eine solche exponentiell gedämpfte Wellenfunktion Null. Damit wird $R = 1$ und $T = 0$ (das Teilchen wird immer reflektiert), aber es gibt eine "hineinschwappende" Wahrscheinlichkeit in die Stufe:



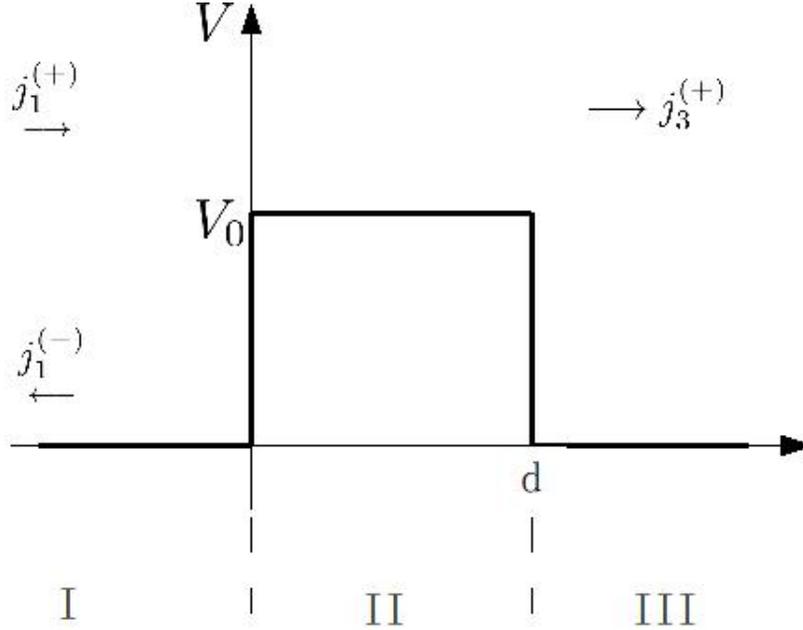
Vergleich: Optik, Evaneszente Streuung



exponentiell abklingendes Eindringen des totalreflektierten Strahls in das optisch dünnere Medium 2.

$$\sin \alpha > \frac{n_2}{n_1}$$

6.2.3 Tunneleffekt an Potenzialbarriere



Jetzt geben wir der Schwelle eine endliche Breite d . Klassisch ist es natürlich immer noch so, dass ein Teilchen mit $E < V_0$, aus Gebiet I kommend, schon immer von der ersten Kante reflektiert wird, also nicht in Gebiet III gelangt. Quantenmechanisch ist das nicht so.

a) $(0 <) E < V_0$ *interessantester Fall!*

Wir werden sehen: $T = \frac{j_3^{(+)}}{j_1^{(+)}} > 0!$

Mit unseren Erfahrungen von vorher können wir die Ansätze für die Wellenfunktion in den Gebieten I, II und III sofort hinschreiben:

I	II	III
$\psi_I = \psi_I^{(+)} + \psi_1^{(-)}$ $= A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}$	$\psi_{II} = A_2 e^{-\kappa x} + B_2 e^{\kappa x}$	$\psi_{III} = \psi_3^{(+)}$ $= A_3 e^{ikx}$
$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$	$\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}$	

Wir haben 4 Anschlussbedingungen für die 5 unbekanntenen Konstanten A_1, A_2, A_3, B_1 und B_2 . Diese kommen von der Stetigkeit von ψ und ψ' bei $x = 0$ und $x = d$:

$$\begin{aligned}
 A_1 + B_1 &= A_2 + B_2 & (\psi_I = \psi_{II} \text{ bei } x = 0) \\
 A_2 e^{-\kappa d} + B_2 e^{\kappa d} &= A_3 e^{ikd} & (\psi_{II} = \psi_{III} \text{ bei } x = d) \\
 ik(A_1 - B_1) &= -\kappa(A_2 - B_2) & (\psi'_I = \psi'_{II} \text{ bei } x = 0) \\
 -\kappa(A_2 e^{-\kappa d} - B_2 e^{\kappa d}) &= ikA_3 e^{ikd} & (\psi'_{II} = \psi'_{III} \text{ bei } x = d)
 \end{aligned}$$

... (Löse bis zu einer Beziehung zwischen A_1 und A_3)

$$\frac{A_3}{A_1} = e^{-ikd} \left[\cosh(\kappa d) + \frac{i}{2} \left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa} \right) \sinh(\kappa d) \right]$$

$$T = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} = \dots = \frac{1}{1 + \left(\frac{\kappa^2 + k^2}{2\kappa k} \right)^2 \sinh^2(\kappa d)}$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} \sinh^2 \left(\frac{d}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} \right)}$$

b) $E > V_0$:

Wir könnten jetzt die gesamte Rechnung noch einmal machen. Wenn man genauer hinschaut, verändert sich aber nur der Ansatz für die Wellenfunktion im Gebiet II wie folgt:

$$\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} \rightarrow ik_2 \quad \text{mit} \quad k_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)} > 0$$

und damit

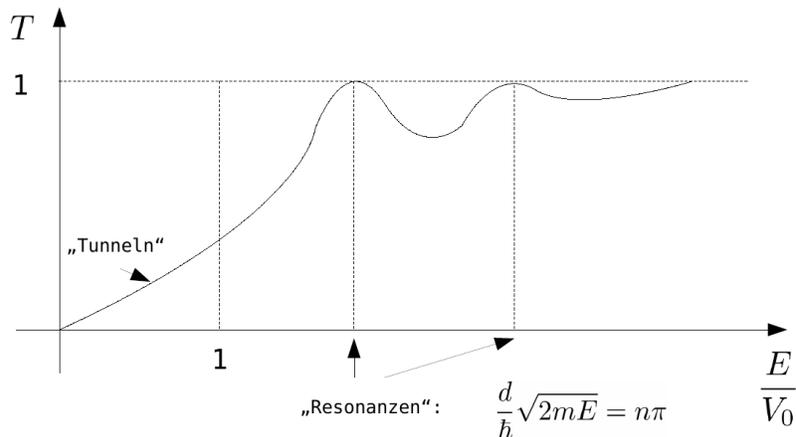
$$\psi_{II} = A_2 e^{-\kappa x} + B_2 e^{\kappa x} \rightarrow A_2 e^{-ik_2 x} + B_2 e^{ik_2 x}$$

Ansonsten bleibt die Rechnung gleich. Wir können also im Resultat für T auch die Ersetzung

$$\sinh(\kappa d) \rightarrow \sinh(ik_2 d) = i \sin(k_2 d)$$

vornehmen und erhalten das Resultat

$$T = \frac{1}{1 + \frac{V_0^2}{4E(E - V_0)} \sin^2 \left(\frac{d}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)} \right)}$$



Vergleiche Ramsauer-Townsend-Effekt: e^- Streuung an Edelgasen $\Rightarrow R \approx 0$ für bestimmte Energien

“Handlicher” Ausdruck für große d und/oder $E \ll V_0$:

In T wird das Argument des sinh sehr groß. Also

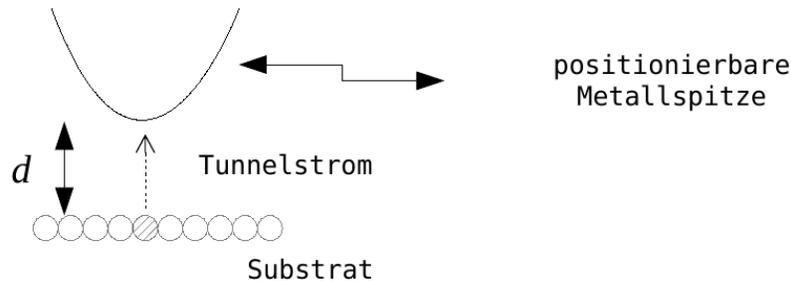
$$T \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} \exp\left(-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}\right).$$

In der Literatur wird oft nur die Abstandsabhängigkeit von T für kleine V_0/E benutzt bzw. diskutiert:

$$T \propto \exp\left(-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2mV_0}\right).$$

Anwendungen Tunneleffekt:

- Verständnis α -Zerfall (*Übungen*)
- Feldemissionsmikroskopie
- Rastertunnelmikroskopie



Tunnelstrom $\sim e^{-d} \rightarrow$ de facto trägt nur das der Spitze gegenüberliegende Substratatom bei, d.h. man kann mit dem Tunnelstromsignal einzelne Atome auflösen

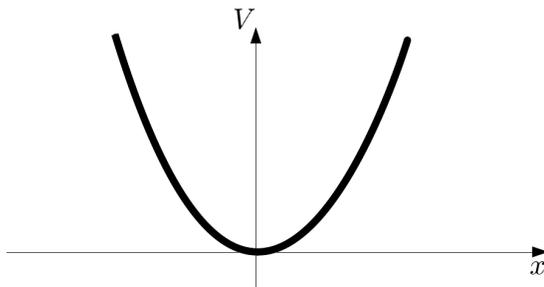
Vergleich: Optik, Tunneln des evaneszenten Streulichts

Die Reflexions- und Transmissionsphänomene an der Potenzialstufe sind mit dem Wellencharakter der Teilchen verbunden. Wir hatten gesehen, dass elektromagnetische Wellen (Licht) ein analoges Phänomen zeigen. Daher würde man erwarten, dass auch der Tunneleffekt ein Analogon im Bereich der elektromagnetischen Wellen hat. In der Vorlesung wird ein Video gezeigt, welches dies für Mikrowellen demonstriert.

6.3 Der harmonische Oszillator

→ eines der wichtigsten Modelle der theoretischen Physik für

- gebundene Zustände
- Approximationen von Bewegungen nahe eines Potenzialminimums
- quantisierte Schwingungsmoden (Licht, Phononen,...)
- ... !



$$\begin{aligned} V(x) &= \frac{1}{2}kx^2 \\ &= \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \\ &\left(\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \right) \end{aligned}$$

Das Spektrum der Eigenenergien wird sich als sehr einfach herausstellen und muss man auswendig kennen. Dasselbe gilt für die Wellenfunktionen des Grundzustandes und der ersten angeregten Zustände.

Die hier vorgestellte Operatormethode zur Lösung der zuSGI wird sich als nützlich auch für später (Behandlung des Drehimpulses) herausstellen.

Fangen wir an: Der Hamilton-Operator ist

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

Lösung der zuSGI $\hat{H}\psi = E\psi$

- a) über Potenzreihenmethode → Timm-Skript
- b) über Operatormethode. Dies verfolgen wir hier.

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$$

Schreibe mit binomischer Formel:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{p}'^2 - (i\hat{x}')^2 & \hat{p}' &= \frac{\hat{p}}{\sqrt{2m}} \\ & & \hat{x}' &= \sqrt{\frac{m}{2}}\omega \hat{x} \\ &= (\hat{p}' + i\hat{x}')(\hat{p}' - i\hat{x}') - i[\hat{x}', \hat{p}'] & [\hat{x}', \hat{p}'] &= \frac{\omega}{2}[\hat{x}, \hat{p}] = \frac{i}{2}\hbar\omega \\ &= (\hat{p}' + i\hat{x}')(\hat{p}' - i\hat{x}') + \frac{1}{2}\hbar\omega \\ & \boxed{\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right)} & \hat{a}^+ &= \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega}}(\hat{p}' + i\hat{x}') = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{p} + \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}i\hat{x} \\ & & \hat{a} &= \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega}}(\hat{p}' - i\hat{x}') = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{p} - \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}i\hat{x} \end{aligned}$$

Das ist eine sehr einfache Form für einen Hamiltonoperator. In dieser generischen Form findet man ihn oft häufig in der Literatur.

Terminologie:

$$\begin{aligned} \hat{a}^+ & \text{ Erzeugungsoperator} \\ \hat{a} & \text{ Vernichtungsoperator} \end{aligned}$$

Es gilt:

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = \frac{1}{2\hbar}(i[\hat{p}, \hat{x}] - i[\hat{x}, \hat{p}]) = 1$$

Beobachtung:

Sei ψ_E ein Eigenzustand mit Energie E

$$\hat{H}\psi_E = E\psi_E$$

1) Dann ist auch $\hat{a}^+\psi_E = \psi_{E+\hbar\omega}$ ein EZ mit Energie $E + \hbar\omega$

$$\begin{aligned} \hat{H}(\hat{a}^+\psi_E) &= \hbar\omega \left(\underbrace{\hat{a}^+ \hat{a} \hat{a}^+}_{\hat{a}^+ \hat{a}^+ \hat{a} + \hat{a}^+ \underbrace{[\hat{a}, \hat{a}^+]_1}} \psi_E \right) + \frac{1}{2}\hbar\omega(\hat{a}^+\psi_E) \\ &= \hat{a}^+ \underbrace{\hat{H}\psi_E}_{E\psi_E} + \hbar\omega\hat{a}^+\psi_E \\ &= (E + \hbar\omega)(\hat{a}^+\psi_E) \end{aligned}$$

$$\boxed{\hat{a}^+ \text{ erzeugt ein Energiequant } \hbar\omega}$$

- 2) Dann ist auch $\hat{a}\psi_E = \psi_{E-\hbar\omega}$ ein EZ mit Energie $E - \hbar\omega$
 Rechnung ganz analog, führt auf

$$\begin{aligned}\hat{H}(\hat{a}\psi_E) &= \hat{a}\hat{H}\psi_E + \hbar\omega\underbrace{\hat{a}[\hat{a}^+, \hat{a}]}_{-1}\psi_E \\ &= (E - \hbar\omega)(\hat{a}\psi_E)\end{aligned}$$

\hat{a} vernichtet ein Energiequant $\hbar\omega$

Es muss eine niedrigste Energie E_0 geben, die zum Grundzustand $\psi_{E_0} \equiv \psi_0$ gehört. Da kann kein weiteres Energiequant vernichtet werden. Das ist nur verträglich mit der obigen Rechnung, wenn gilt:

$$\hat{a}\psi_0 = 0$$

(Der Vernichtungsoperator vernichtet den Grundzustand.)

Daraus bekommt man die **Energie des Grundzustandes**:

$$\hat{H}\psi_0 = \hbar\omega\underbrace{\hat{a}^+\hat{a}\psi_0}_0 + \frac{1}{2}\hbar\omega\psi_0 = E_0\psi_0 \quad \text{mit} \quad \boxed{E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega} \text{ Nullpunktsenergie}$$

Explizite Form des Grundzustandes:

$\hat{a}\psi_0 = 0$ führt auf eine einfache DGL

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}} \left(\frac{\hbar}{i\sqrt{m}} \frac{d}{dx} - i\sqrt{m\omega}x \right) \psi_0 &= 0 \\ \frac{d\psi_0}{dx} &= -\frac{m\omega}{\hbar} x \psi_0 & x_0 &:= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \\ \frac{d\psi_0}{\psi_0} &= -\frac{x}{x_0^2} dx & & \text{integrieren} \\ \ln \psi_0 + \ln C' &= -\frac{1}{2} \frac{x^2}{x_0^2} \\ \boxed{\psi_0(x) = C' e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}}}\end{aligned}$$

Der Grundzustand ist eine einfache Gaußfunktion.

Energie und explizite Form der angeregten Zustände:

Man bekommt den ersten angeregten Zustand $\psi_{E_1} \equiv \psi_1$ durch Hinzufügen eines Quantums Energie über $\hat{a}^+\psi_0$. Die Energie des ersten angeregten Zustandes ist also $E_1 = \hbar\omega + \hbar\omega/2 = \frac{3}{2}\hbar\omega$. Die Konstruktion setzt man fort und erhält als Energie des nten angeregten Zustandes

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

Explizite Form:

$$\psi_n \sim (\hat{a}^+)^n \psi_0 \quad (\text{bis auf Normierung!})$$

$$\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} + \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} ix \quad \left(y = \frac{x}{x_0}\right)$$

$$= \frac{i}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{dy} + y\right)$$

$$\psi_n \propto \left(-\frac{d}{dy} + y\right)^n e^{-\frac{y^2}{2}}$$

$$=: \underbrace{H_n(y)} e^{-\frac{y^2}{2}}$$

Die Wirkung des Differenzialoperators auf die Gauß-Funktion erzeugt Polynome mal die Gauß-Funktion. Diese sind in der Mathematik als Hermite-Polynome $H_n(y)$ bekannt und definiert über:

- $H_n(y) = e^{\frac{y^2}{2}} \left(-\frac{d}{dy} + y\right)^n e^{-\frac{y^2}{2}}$
- $H_n'' - 2y H_n' + 2n H_n = 0$
(Hermite'sche Differenzialgleichung, taucht auf bei Lösungsmethode a) [Potenzreihenansatz])

Die führenden Hermite-Polynome sind

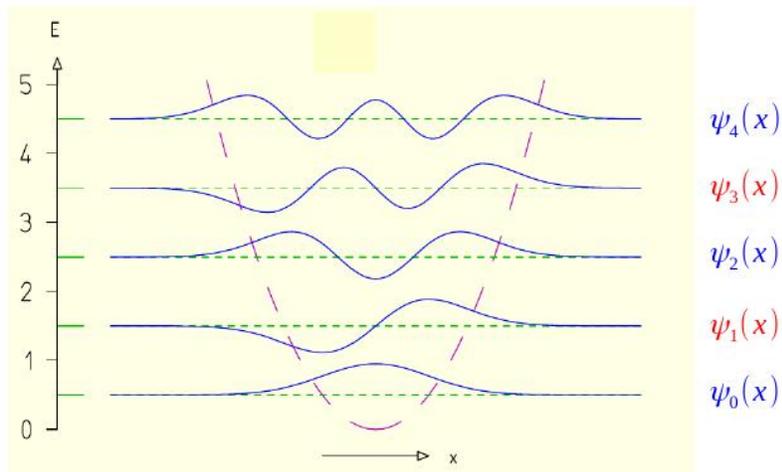
$$H_0(y) = 1$$

$$H_1(y) = 2y$$

$$H_2(y) = 4y^2 - 2$$

$$H_3(y) = 8y^3 - 12y \quad \text{etc.}$$

Wellenfunktionen: Qualitativ wie beim Kasten endlicher Tiefe!



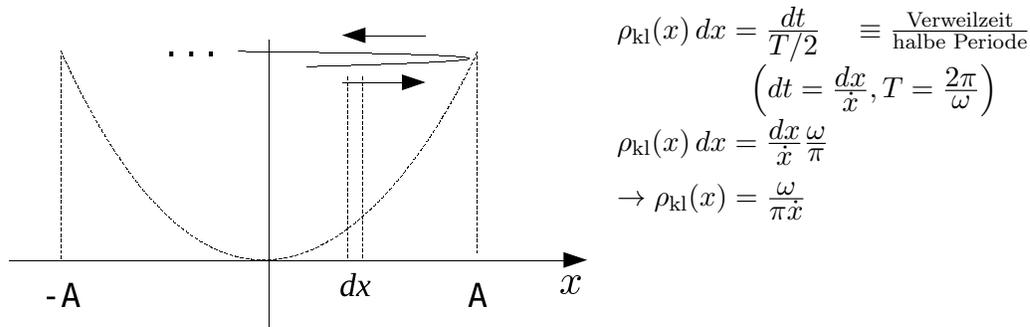
Klassischer Limes (Korrespondenzprinzip)

Wir erinnern uns an Kap. 3: Werden in einem quantenmechanischen System Längen groß, dann sollte die klassische Physik wieder gelten.

Für den harmonischen Oszillator gilt dies für große Quantenzahlen n :

- Energie n groß
- Übergangsfrequenz zwischen benachbarten Zuständen = klassische Schwingungsfrequenz (gilt kurioserweise für alle n !)
- quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi_n|^2 \rightarrow$ klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit:



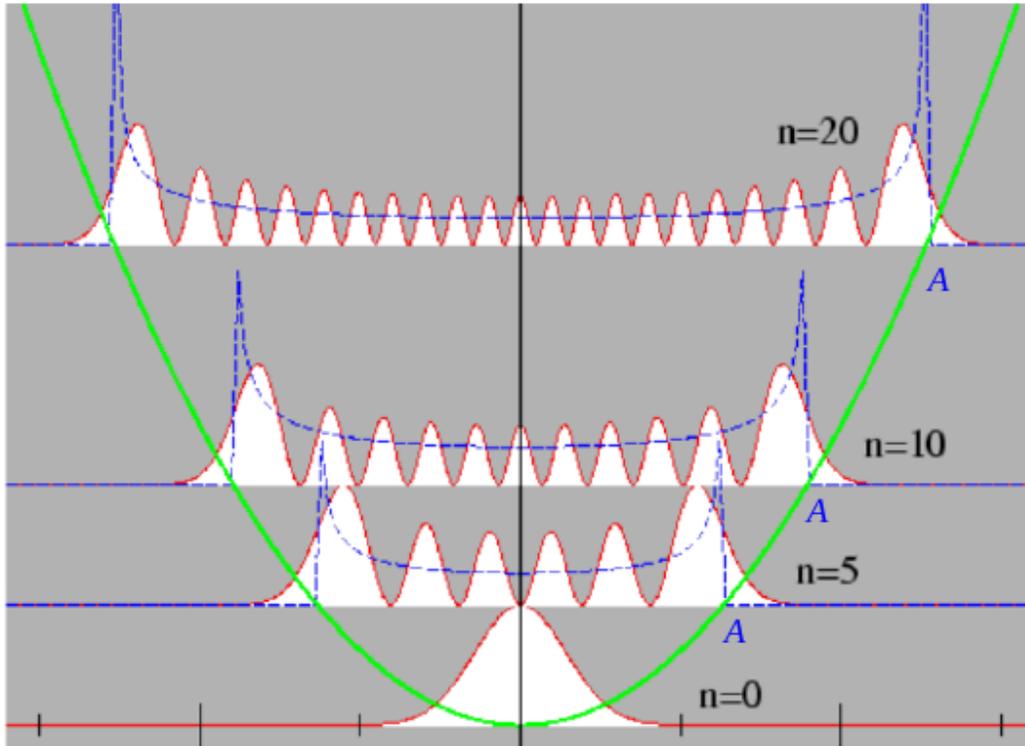
Wir benötigen also die klassische Geschwindigkeit \dot{x} als Funktion des Ortes x . Am einfachsten über Energieerhaltung:

$$E = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = \underbrace{\frac{1}{2}m\omega^2 A^2}_{\text{Energie am Umkehrpunkt}}$$

$$\Rightarrow \dot{x} = \omega A \sqrt{1 - \frac{x^2}{A^2}}$$

$$\rho_{\text{kl}}(x) = \frac{1}{\pi A \sqrt{1 - \frac{x^2}{A^2}}}$$

Für große n zeigt $|\psi_n|^2$ viele Oszillationen, aber tendiert im Mittel schon recht schnell zu $\rho_{\text{kl}}(x)$.



$$\rho_{kl}(x) = \frac{1}{\pi A \sqrt{1 - \frac{x^2}{A^2}}}$$

7 Formaleres: Zustandsräume und Postulate der Quantenmechanik

Rufen wir uns noch einmal einen wesentlichen Gedankengang in dieser Vorlesung in Erinnerung.

- **Ausgangspunkt:** Klassisches Teilchen mit wohldefiniertem Ort und Impuls, unterliegt Newton
- **Bohr/Sommerfeld:** zusätzliche Quantisierungsbedingungen für das klassische Teilchen, Postulat eines stationären Quantenzustandes, ansonsten keine konzeptionelle Änderung
- **de Broglie:** Konzept des klassischen Teilchens unvollständig, assoziiertes Wellenphänomen mit Amplitudenfunktion $\psi(\vec{r}, t)$
- **Schrödinger:** Bewegungsgleichung für $\psi(\vec{r}, t)$ (Schrödinger-Gleichung). Das klassische Teilchen mit wohldefinierter Zeitentwicklung für Ort und Impuls spielt keine Rolle mehr. Empirischer Befund: klassische Teilchen werden trotzdem noch als “Ganzes” nachgewiesen. Statistische Interpretation für ψ .

Die Eigenschaften eines “Quantenteilchens” sind also in der Wellenfunktion $\psi(\vec{r}; t)$ kodiert, in dieser kann man auch die Zeit als einen Parameter sehen, der eine Abfolge von rein räumlichen Wellenfunktionen $\psi(\vec{r})$ beschreibt.

Allerdings haben wir auch gesehen, dass wir vollkommen äquivalent diese Eigenschaften eines “Quantenteilchens” in der Impulsraum-Wellenfunktion $\bar{\psi}(\vec{p}; t)$ kodieren können. Es ist also eine Offenheit oder Uneindeutigkeit bezüglich der mathematischen *Darstellung* gegeben.

Dem wollen wir nun Rechnung tragen, und im Folgenden den Begriff eines **Quantenzustandes** einführen. Dieser soll ein Element in einem abstrakten **Raum für Quantenzustände** sein (**Hilbert-Raum** bzw. **Dirac-Raum**). Mögliche Darstellungen (mit denen wir dann konkret rechnen können), sind dann beispielsweise die Wellenfunktionen ψ oder $\bar{\psi}$, aber es gibt noch andere.

Weiterhin werden wir mit diesen Begriffen **Axiome der Quantenmechanik** formulieren, von denen wir (Stand heute) überzeugt sind, dass sie die Verknüpfung zwischen den abstrakten Konzepten und der empirischen Wirklichkeit wiedergeben.

7.1 Zustände und Operatoren

Empirisch: ein **Quantenzustand** sei charakterisiert durch eine (hinreichende) Zahl an Größen (Observablen), die man **scharf** messen kann.

Bezeichnung: $|\dots\rangle$ (*Ket-Vektor*)

(oft) $\dots = \{a, \underbrace{b}_{\text{Observable}}, \dots\}$

Bsp:

$|x\rangle \equiv$ Quantenteilchen ist (eindeutig) am Ort x
 $|p\rangle \equiv$ Quantenteilchen hat den (eindeutigen) Impuls p
 $|E\rangle \equiv$ Quantenteilchen hat die (eindeutige) Energie E
(Lösung der zuSGL)

$|\vec{x}, \vec{p}\rangle$ wegen *Unschärferelation*
 $|E, p\rangle$ möglich für ein freies Teilchen

Hilbert-Raum (für gebundene Zustände)

Sagen wir, $|\psi\rangle$ sei ein Quantenzustand zum Zeitpunkt t , dessen Ortsraum–Wellenfunktion gleich $\psi(\vec{r}; t)$ ist.

- Erinnerung:
- $\psi(\vec{r}; t)$ ist i.a. komplexwertig, also ist $|\psi\rangle \equiv$ “komplexwertiger” Vektor
 - wir können $\psi(\vec{r}; t)$ aus Basisfunktionen $\psi_n(\vec{r})$ aufbauen (aus zuSGL, siehe Kap. 5.7). Also gibt es Basiszustände $|\psi_n\rangle$
 - “Überlapp” zweier Wellenfunktionen wurde definiert über ein “Skalarprodukt”
 $\int d^3r \psi_1^*(\vec{r}; t) \psi_2(\vec{r}; t)$

Verallgemeinerung: Vektorraum aller $|\psi\rangle$ heißt Hilbert-Raum \mathcal{H}

- Es gibt ein Skalarprodukt

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle^* \in \mathcal{C}$$

Dies ist i.a. komplexwertig.

$$\langle \alpha | \beta_1 + \beta_2 \rangle = \langle \alpha | \beta_1 \rangle + \langle \alpha | \beta_2 \rangle$$

$$\langle \alpha | c\beta \rangle = c \langle \alpha | \beta \rangle = \langle c^* \alpha | \beta \rangle \text{ für } c \in \mathcal{C}$$

$$\langle \alpha | \alpha \rangle \geq 0, \langle \alpha | \alpha \rangle = 0 \text{ für } |\alpha\rangle = 0 \text{ (Nullvektor)}$$

$\langle \alpha |$ nennt man “Bra–Vektor”, so dass

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \text{Bra-Ket} = \text{”bracket”}, \text{ ”Dirac bracket” oder ”Dirac-Klammer”}$$

- Zwei Zustände sind orthogonal, wenn gilt:

$$\langle \alpha | \beta \rangle = 0$$

Norm eines Zustandes:

$$\| |\alpha\rangle \| := \sqrt{\langle \alpha | \alpha \rangle}$$

- $\dim(\mathcal{H}) = \begin{cases} \text{endlich } (N) \\ \text{abzählbar unendlich (viele gebundene Systeme)} \end{cases}$

Es gibt eine **orthonormierte Basis** des Hilbertraumes:

$$|\alpha_i\rangle = \begin{cases} i = 1 \dots N \\ i = 1 \dots \infty \end{cases} \text{ mit } \langle \alpha_i | \alpha_j \rangle = \delta_{ij}$$

Ein allgemeiner (gebundener) Zustand $|\beta\rangle$ kann also in diese Basis entwickelt werden:

$$|\beta\rangle = \sum_n a_n |\alpha_n\rangle$$

$$\text{mit } a_n = \langle \alpha_n | \beta \rangle$$

(s. Bemerkungen zur zuSGL in Kap. 5.7)

$$\langle \beta | = \sum_n a_n^* \langle \alpha_n |$$

$$\text{(wegen } \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle^*)$$

Dirac-Raum

Erinnerung: Streuzustände $\psi(\vec{r})$ an Barrieren (ebene Wellen) waren beschränkt, aber nicht normierbar

Erweiterung: Hilbertraum $\mathcal{H} \rightarrow$ Diracraum \mathcal{D}
 $\dim(\mathcal{D}) =$ überabzählbar ∞ (wie \mathcal{R})
 Basis: $|p\rangle$ mit

$$\langle p'|p\rangle = \delta(p - p')$$

Bsp: ebene Welle $|p\rangle \equiv \psi(x) = e^{i\frac{px}{\hbar}}$

Ein beliebiger Quantenzustand $|\psi\rangle$ (enthält gebundene Zustände und Streuzustände) kann also wie folgt entwickelt werden:

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |\alpha_n\rangle + \int dp b(p) |p\rangle$$

Lineare Operatoren

Erinnerung: Operatoren bilden Funktionen auf Funktionen ab

Operator:	Funktion	\rightarrow Funktion
\hat{A}	ψ	$\rightarrow \hat{A}\psi$

Bsp. im Ortsraum $\hat{x} = x$
 $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$

klassische Observablen \rightarrow Operatoren
 nach Anwenden einer "Vorschrift" (5.2 Quantisierungsregeln)

Verallgemeinerung: **Operator** im Hilbert-/Diracraum:

	Zustand(Ket)	\rightarrow Zustand (Ket)
$\hat{A} :$	$ \alpha\rangle$	$\rightarrow \hat{A} \alpha\rangle$

Linearität (wie bisher)

$$\hat{A}(\lambda_1 |\alpha_1\rangle + \lambda_2 |\alpha_2\rangle) = \lambda_1 \hat{A}|\alpha_1\rangle + \lambda_2 \hat{A}|\alpha_2\rangle$$

Adjungierter Operator: $\hat{A} \rightarrow \hat{A}^+$ mit

$$\langle \alpha | \hat{A}^+ | \beta \rangle := \langle \beta | \hat{A} | \alpha \rangle^*$$

Matrixdarstellung eines Operators:

Seien $|\alpha_n\rangle$ Basiszustände (Basisvektoren).

Dann ist

$$|\beta\rangle = \sum_n a_n |\alpha_n\rangle \equiv \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad a_n = \langle \alpha_n | \beta \rangle$$

(Spaltendarstellung eines unendlich-dimensionalen Vektors)

Dann ist auch

$$\hat{A}|\beta\rangle = \sum_n a'_n |\alpha_n\rangle \equiv \begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

mit $a'_n = \langle \alpha_n | \hat{A} | \beta \rangle$ eine Spaltendarstellung des Zustandes $\hat{A}|\beta\rangle$.

Wie hängen jetzt die Koeffizienten a_n mit den Koeffizienten a'_n zusammen?

$$\begin{aligned} \rightarrow a'_n &= \langle \alpha_n | \hat{A} | \beta \rangle = \langle \alpha_n | \hat{A} | \sum_m a_m |\alpha_m\rangle \\ &= \sum_m \underbrace{\langle \alpha_n | \hat{A} | \alpha_m \rangle}_{(\hat{A})_{nm}: \text{Matrixelemente von } \hat{A}} a_m = \sum_m (\hat{A})_{nm} a_m \end{aligned}$$

Sie hängen also über eine lineare Abbildung zusammen. Eine lineare Abbildung in einem Vektorraum wird über eine Matrix vermittelt, also können Operatoren als Matrizen dargestellt werden.

Operatoridentität: (oder “Operator-1”)

Eine Operator-1 ist definiert darüber, dass sie einen Zustand unverändert lässt: $\mathbb{1}|\beta\rangle = |\beta\rangle$. Dieser Operator kann mittels Basisvektoren wie folgt geschrieben werden:

$$\begin{aligned} |\beta\rangle &= \sum_n a_n |\alpha_n\rangle \\ &= \sum_n \langle \alpha_n | \beta \rangle |\alpha_n\rangle = \sum_n |\alpha_n\rangle \langle \alpha_n | \beta \rangle = \mathbb{1} |\beta\rangle \end{aligned}$$

$$\boxed{\sum_n |\alpha_n\rangle \langle \alpha_n| = \mathbb{1}}$$

Erinnerung kartesischer Raum: $\sum_n \vec{e}_n (\vec{e}_n)^T = \mathbb{1}$ Einheitsmatrix

Die Matrixdarstellung von \hat{A}^+ führt zurück auf den Begriff der adjungierten Matrix aus der linearen Algebra:

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \hat{A}^+ | \beta \rangle &= \langle \beta | \hat{A} | \alpha \rangle^* \\ \sum_{nm} a_n^* (\hat{A}^+)_{nm} b_m &= \sum_{nm} (b_n^* (\hat{A})_{nm} a_m)^* \\ &= \sum_{nm} b_n (\hat{A})_{nm}^* a_m^* \end{aligned}$$

vgl. Summanden

$$\rightarrow (\hat{A}^+)_{nm} = (\hat{A}^*)_{mn}$$

adjungierte Matrix: komplexe Konjugation + transponiert

Hermitesche Operatoren:

$$\hat{A}^+ = \hat{A} \quad (\text{selbstadjungiert})$$

Zwei wichtige Eigenschaften:

1. Alle Eigenwerte sind **reell**.
2. Die Eigenzustände bilden eine **vollständige Orthonormalbasis** des Hilbert-Raumes.

Erinnerung an Eigenschaften des Hamilton-Operators:

1. $\hat{H}^+ = \hat{H}$ (Kap. 5.3)
2. $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$: ψ_n bilden die Basis und jeder Zustand kann in sie entwickelt werden. (Kap. 5.7)

Unitäre Operatoren:

Diese sind definiert durch:

$$\hat{U}\hat{U}^+ = \hat{U}^+\hat{U} = \mathbb{1} \quad \Leftrightarrow \quad \hat{U}^+ = \hat{U}^{-1} \quad (\text{inverser Operator})$$

Beispiel: Zeitentwicklungsoperator

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

Es gilt:

$$\hat{H} \neq \hat{H}(t) \quad \Rightarrow \quad \hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t - t_0)$$

Wir zeigen nun, dass dieser Operator unitär ist. Für den inversen Operator gilt offensichtlich, dass er die Zeitentwicklung rückwärts beschreibt:

$$|\psi; t_0\rangle = \hat{U}^{-1} |\psi; t\rangle = \underbrace{\hat{U}^{-1}\hat{U}}_{\mathbb{1}} |\psi; t_0\rangle$$

$$\begin{array}{ccc} \langle \psi; t | & | \psi; t \rangle & = 1 \\ \downarrow & \downarrow & \\ \langle \psi; t_0 | \hat{U}^+ & \hat{U} | \psi; t_0 \rangle & = 1 \end{array} \quad \Rightarrow \quad \hat{U}^+\hat{U} = \mathbb{1} \quad \text{oder} \quad \hat{U}^+ = \hat{U}^{-1}$$

7.2 Orts- und Impulsraum

Ortsdarstellung: Basis sind nun die Eigenzustände des Ortsoperators:

$$\hat{r} |\vec{r}\rangle = \vec{r} |\vec{r}\rangle$$

Impulsdarstellung: Basis sind nun die Eigenzustände des Impulsoperators:

$$\hat{p} |\vec{p}\rangle = \vec{p} |\vec{p}\rangle$$

Eigenwerte sind kontinuierlich. $|\vec{r}\rangle, |\vec{p}\rangle$ sind Basiszustände von \mathcal{D} (welcher \mathcal{H} einschließt)

Jeder Zustand kann in $|\vec{r}\rangle, |\vec{p}\rangle$ entwickelt werden

$$|\psi\rangle = \underbrace{\int d^3r |\vec{r}\rangle \langle \vec{r} | \psi\rangle}_{\mathbb{1}}$$

wobei

$$\langle \vec{r} | \psi\rangle =: \psi(\vec{r}; t)$$

(Schrödinger–Wellenfunktion am Ort \vec{r} (eine komplexe Zahl))

oder

$$|\psi\rangle = \underbrace{\int d^3p |\vec{p}\rangle \langle \vec{p} | \psi\rangle}_{\mathbb{1}}$$

wobei

$$\langle \vec{p} | \psi\rangle =: \bar{\psi}(\vec{p}, t)$$

(Wellenfunktion im Impulsraum)

Die Basiszustände sind orthogonal

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \vec{r}'\rangle &= \delta(\vec{r} - \vec{r}') \\ \langle \vec{p} | \vec{p}'\rangle &= \delta(\vec{p} - \vec{p}') \end{aligned}$$

Die Transformation zwischen Orts- und Impulsraum entspricht einem Basiswechsel:
Ortsraum:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}; t) &= \langle \vec{r} | \psi\rangle \\ &\quad \uparrow \\ &\quad \left(\text{schiebe } \mathbb{1} = \int d^3p |\vec{p}\rangle \langle \vec{p} | \text{ ein} \right) \\ \psi(\vec{r}; t) &= \int d^3p \langle \vec{r} | \vec{p}\rangle \underbrace{\langle \vec{p} | \psi\rangle}_{\bar{\psi}(\vec{p}, t)} \end{aligned}$$

Vergleich mit 5.4 ergibt:

$$\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{h^{3/2}} e^{i \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{h}}$$

(Fourier-Transformation)

$$\psi(\vec{r}; t) = \frac{1}{h^{3/2}} \int d^3 p e^{i \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{h}} \bar{\psi}(\vec{p}; t)$$

Ebenso sieht man in Übereinstimmung mit den Skalarprodukteigenschaften von \mathcal{H} und \mathcal{D} :

$$\langle \vec{p} | \vec{r} \rangle = \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle^* = \frac{1}{h^{3/2}} e^{-i \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{h}}$$

$$\bar{\psi}(\vec{p}; t) = \frac{1}{h^{3/2}} \int d^3 r e^{-i \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{h}} \psi(\vec{r}; t)$$

Dies schließt nun die mathematischen Grundlagen zu den Begriffen eines Quantenzustandes, des quantenmechanischen Zustandsraum und den darauf wirkenden Operatoren ab.

Bevor wir mit diesen Grundlagen dann Postulate der Quantenmechanik formulieren, ist es sinnvoll, auch analog Postulate für die klassische Mechanik zu formulieren. Das ist eher selten in der Literatur, aber der unmittelbare Vergleich ist ganz instruktiv.

7.3 Postulate der klassischen Mechanik

Postulat 1. Zustände

Reiner Zustand eines Systems von N Partikeln \equiv
Punkt im Phasenraum Γ

$$(x, p) = \{ \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N \}$$

Ort und Impuls beschreiben vollständig ein klassisches Partikelchen.

Postulat 2. Observable (beobachtbare Größe)

Observable $f : \Gamma \rightarrow \mathcal{R}$ ist eine reelle Funktion auf dem Phasenraum

Bsp: Koordinate von Teilchen n $[\vec{r}_n]$, Energie, Drehimpuls, ...

- Messung von f verändert den Zustand nicht
- identisch präparierte Systeme: f immer gleich, jede Messung liefert den gleichen Wert

Postulat 3. Dynamik (Bewegungsgleichung)

$$\text{(Newton)} \quad m\ddot{x} = F(x, \dot{x})$$

\updownarrow

$$\text{(Hamilton)} \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} \quad \text{und} \quad \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}$$

$H(p, q)$ Gesamtenergie (Hamilton-Funktion), mit Variablen q, p
(generalisierte Koordinate, generalisierter Impuls)

7.4 Postulate der Quantenmechanik

Postulat 1. Zustände

Zustände (reine Quantenzustände) sind Strahlen in \mathcal{H} oder \mathcal{D} (Hilbert-Raum oder Dirac-Raum)

$$\text{Strahl}(\psi) \equiv \lambda |\psi\rangle \quad \lambda \in \mathbb{C}$$

mit:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (\text{normiert})$$

Für einen quantenmechanischen Zustand macht es keinen Unterschied, ob ich das entsprechende Element in \mathcal{H} oder \mathcal{D} mit einer komplexen Zahl multipliziere.

Auf einen Zustand kann projiziert werden:

$$\hat{P}_\psi = |\psi\rangle \langle \psi|$$

(Ein Projektionsoperator hat die schöne Eigenschaft, dass $\hat{P}_\psi^2 = \hat{P}_\psi$, also nochmaliges Anwenden verändert das Resultat nicht.)

$$\Rightarrow \hat{P}_\psi |\varphi\rangle = |\psi\rangle \langle \psi | \varphi \rangle = \lambda |\psi\rangle \in \text{Strahl} |\psi\rangle$$

Postulat 2. Observable

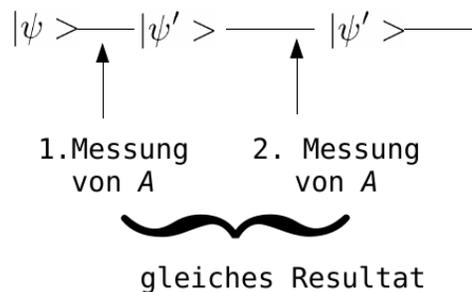
Vereinfacht: eine mathematische Repräsentation von "etwas Beobachtbarem" (*von einer Information, die durch einen Messprozess gewonnen werden kann*)

!!Eine Observable beschreibt nicht, wie diese Information zustande kommt, also nicht die Dynamik des Messprozesses!!

$$\boxed{\text{Observable } A \equiv \text{Hermitescher Operator } \hat{A}}$$

!!Folgende empirische Tatsachen sollten weiterhin berücksichtigt werden:!!

- Messungen verändern $|\psi\rangle$
- Identisch präparierte Systeme: Messungen liefern möglicherweise unterschiedliche Resultate
- Aufeinanderfolgende Messungen der gleichen Observable liefern aber den gleichen Wert:



Postulat 3. Resultate von Messungen

- (a) mögliche Messwerte einer Observablen A sind die Eigenwerte λ_i des Operators \hat{A}
- (b) **Bornsche Regel:**
Wahrscheinlichkeit $p(\lambda_i)$ für die Messung von λ_i an einem Zustand $|\psi\rangle$:

$$p(\lambda_i) = \langle \psi | \hat{P}_{\lambda_i} | \psi \rangle$$

Hier ist \hat{P}_{λ_i} der Projektionsoperator auf dem Eigenraum von \hat{A} zum Eigenwert λ_i .

Einfachster Fall (keine Entartung): Zum Eigenwert λ_i gehört genau ein Eigenzustand $|\lambda_i\rangle$. Dann ist

$$\hat{P}_{\lambda_i} = |\lambda_i\rangle\langle\lambda_i|$$

und damit

$$\begin{aligned} p(\lambda_i) &= \langle \psi | \lambda_i \rangle \langle \lambda_i | \psi \rangle \\ &= |\langle \lambda_i | \psi \rangle|^2 \end{aligned}$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist nur durch **oft wiederholte Messung** an gleichartig präparierten Quantenzuständen $|\psi\rangle$ bestimmbar!

Postulat 3.b (zusammen mit Postulat 4. unten) ist einer der am intensivsten diskutierten Aspekte der Quantentheorie

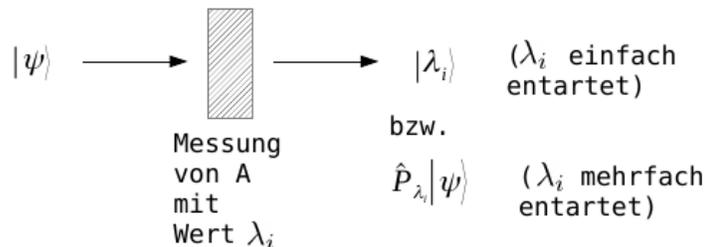
Wahrscheinlichkeiten bei Messungen in der klassischen Physik: irgendein System-Parameter ist unbekannt, aber im Prinzip eindeutig bestimmbar

↔ Wahrscheinlichkeit bei quantenmechanischen Messungen nach Postulat 3.b: inhärent oder intrinsisch

↓

Gibt es verborgene Parameter, die den Ausgang der Messung bestimmen? (**Nein. Siehe Kapitel 11 später.**)

Postulat 4. Kollaps des Quantenzustandes



“Kollaps” des Quantenzustandes auf den Eigenzustand $|\lambda_i\rangle$ nach Messung von A mit Messwert λ_i .

Die Quantenzustände nach dieser Kollaps-Dynamik sind statistisch verteilt, gemäß $p(\lambda_i)$.

Postulat 5. Zeitentwicklung

Die Dynamik eines abgeschlossenen Quantensystems, in dem keine Messung gemacht wird, wird über den Zeitentwicklungsoperator beschrieben.

$$|\psi, t\rangle = \hat{U}(t) |\psi, 0\rangle$$

offensichtlich:

$$\hat{U}(t_2)\hat{U}(t_1) = \hat{U}(t_1 + t_2)$$

und

$$\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1} \quad (\text{unitärer Operator})$$

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{\Omega}t}$$

mit $\hat{\Omega} = \hat{\Omega}^\dagger$ (hermitesch)

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi; t\rangle = \hat{\Omega} |\psi; t\rangle$$

Das Postulat ist nun:

$$\hbar\hat{\Omega} = \hat{H} \quad \Rightarrow \quad i\hbar \frac{d}{dt} |\psi; t\rangle = \hat{H} |\psi; t\rangle$$

Plausibilität:

- Dies entspricht ja der Schrödinger-Gleichung in einer verallgemeinerten Form. Man erhält die SGL in der vertrauten Form durch folgende Operation:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle x|\psi; t\rangle = \int dx' \langle x|\hat{H}|x'\rangle \langle x'|\psi; t\rangle$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi(x; t) = \hat{H} \left(x, \frac{d}{dx} \right) \psi(x; t)$$

Also zählen alle guten Argumente aus Kap. 4 weiterhin.

- weitere Argumente siehe *Filk-Skript Kapitel 5*

Betrachte eine infinitesimale Zeit:

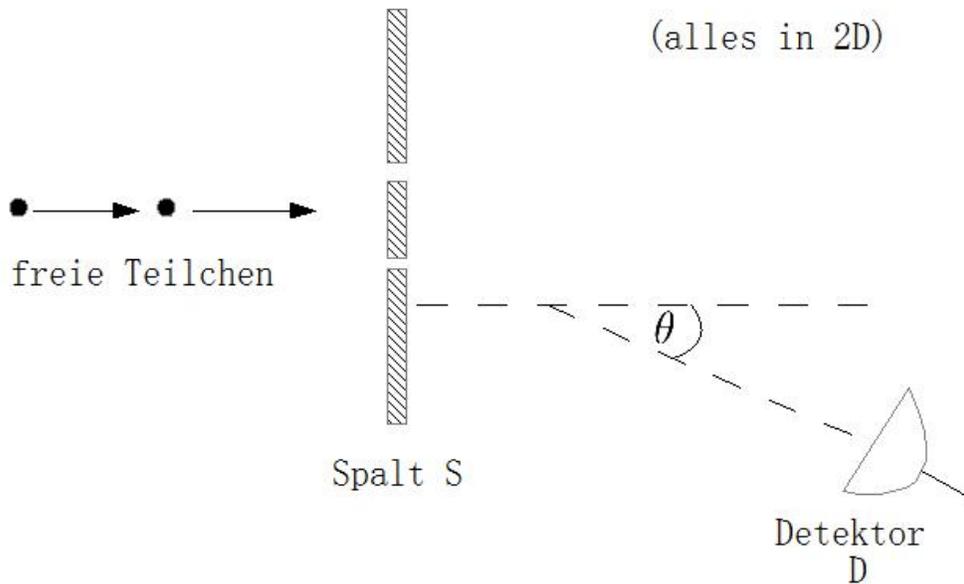
$$\begin{aligned}
 |\psi; dt\rangle &= \hat{U}(dt) |\psi; 0\rangle = e^{-i\frac{\hat{H}}{\hbar}dt} |\psi; 0\rangle \\
 &\approx \left(1 - \frac{i\hat{H}}{\hbar}dt\right) |\psi; 0\rangle = |\psi; 0\rangle - \frac{i\hat{H}}{\hbar} |\psi; 0\rangle dt
 \end{aligned}$$

Der Hamilton-Operator "generiert" Zeit-Translationen des quantenmechanischen Zustandes.

7.5 Anwendung: Analyse des Doppelspaltexperimentes

Die Diskussion des Doppelspaltexperimentes spielt eine herausragende Rolle für die Illustration des Welle-Teilchen-Dualismus insbesondere in der Lehrbuchliteratur. In der Frühzeit der Quantenmechanik (1920er Jahre) hat es jedoch keine besondere Rolle gespielt, mit den damaligen experimentellen Methoden war es schlicht nicht möglich, das Experiment durchzuführen. Erst 1961 wurde es mit Elektronen zum ersten Mal erfolgreich durchgeführt, und zwar in **Tübingen** am **Institut für Angewandte Physik** von **Claus Jönsson**. Wir werden darauf und auf interessante Nachfolgeexperimente zurückkommen.

Der schematische Aufbau des Doppelspaltexperimentes ist nachfolgend dargestellt:

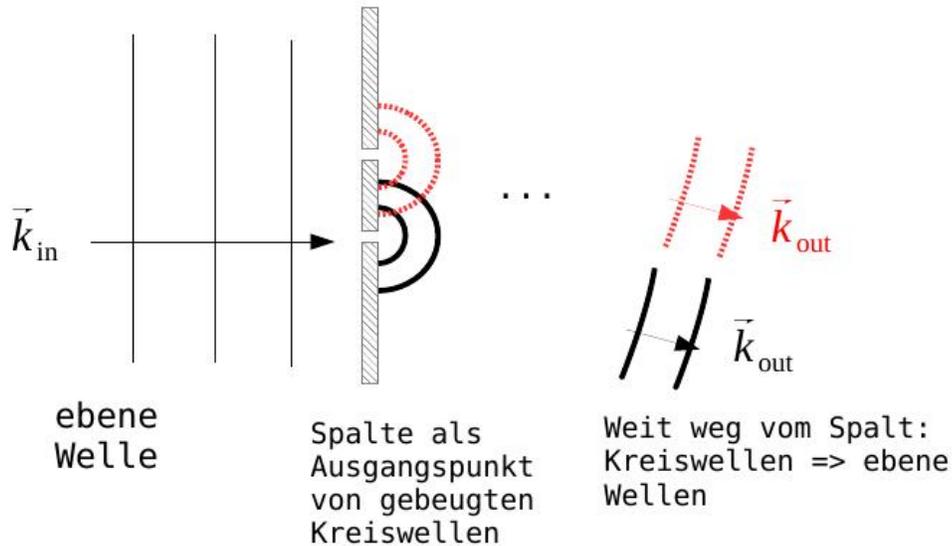


Freie Teilchen werden von links auf einen Doppelspalt geschickt, so dass die Teilchen nur durch die zwei Schlitze passieren können. Weit weg vom Spalt wird ein Detektor positioniert, der die Teilchen unter einem Winkel θ zur Horizontalen registriert (θ ist natürlich variabel). Das Experiment wird mit vielen Teilchen gemacht, und es wird ein Histogramm an "Detektorclicks" als Funktion von θ aufgenommen, welches zu einer Wahrscheinlichkeit $p(\theta)$ führt, die mit den Axiomen der Quantenmechanik berechenbar ist. Das wollen wir im Folgenden auch tun.

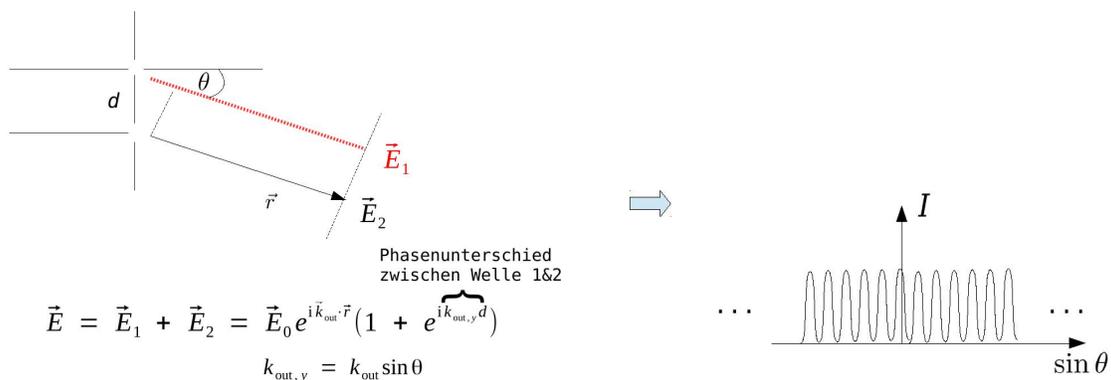
Erinnerung: Doppelspalt in der klassischen Optik

In der Optik ist der Doppelspalt natürlich auch ein Klassiker, der Welleninterferenz par excellence demonstriert.

Wir wiederholen kurz die Standardinterpretation für elektromagnetische Wellen:



Ebene Welle, dargestellt durch Phasenfronten (Linien gleicher Phase), treffen auf den Doppelspalt. Die Schlitzte im Abstand d sind klein gegenüber der Wellenlänge. Jeder Schlitz ist nach dem Huygensschen Prinzip Ausgangspunkt einer Kugelwelle. Weit weg vom Spalt sind die Phasenfronten der Kugelwellen so flach geworden, dass sie annähernd wie ebene Wellen aussehen. Diese zwei Wellen interferieren nun, d.h. Wellenamplituden (elektrische und magnetische Feldstärken) addieren sich, beobachtbar sind jedoch nur Intensitäten (betragsquadierte Amplituden). Wir können also die Amplituden der zwei Kugelwellen als ebene Wellen ($\propto \exp(i \vec{k}_{\text{out}} \cdot \vec{r})$) approximieren, jedoch haben sie einen Phasenunterschied $d k_{\text{out}} \sin \theta$ ($k_{\text{out}} = |\vec{k}_{\text{out}}|$).



Die gemessene Intensität ist:

$$I \sim |\vec{E}|^2 \sim E_0^2 \left| 1 + e^{id k_{\text{out}} \sin \theta} \right|^2$$

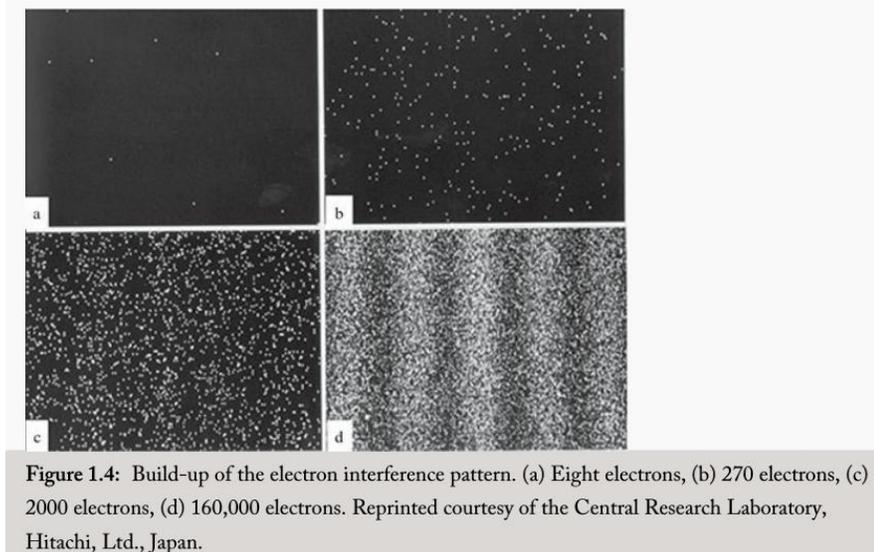
$$= E_0^2 \underbrace{(2 + 2 \cos[d k_{\text{out}} \sin \theta])}$$

Maxima bei $d k_{\text{out}} \sin \theta = 2\pi n$

$$\sin \theta = \frac{2\pi n}{k_{\text{out}} d} = \frac{\lambda n}{d}$$

Doppelspalt in der Quantenmechanik

- Standardargument: Teilchen = Welle
Optikanalyse → Interferenzmuster, in QM genauso wie in der Optik
- Unbefriedigend: sollte man nicht die SGI lösen?
wie?
(→ Daniel Schroeders Homepage)
- “Bauchschmerzen”: Diese sind konzeptioneller Natur. Man beobachtet experimentell Folgendes: Quantenteilchen werden mit großen zeitlichen Abstand auf den Spalt geschickt, so dass keine Korrelationen zwischen aufeinanderfolgenden Teilchen bestehen. Trotzdem baut sich ein Histogramm $p(\theta)$ nach und nach auf, welches ein Interferenzmuster wie in der Optik ergibt.

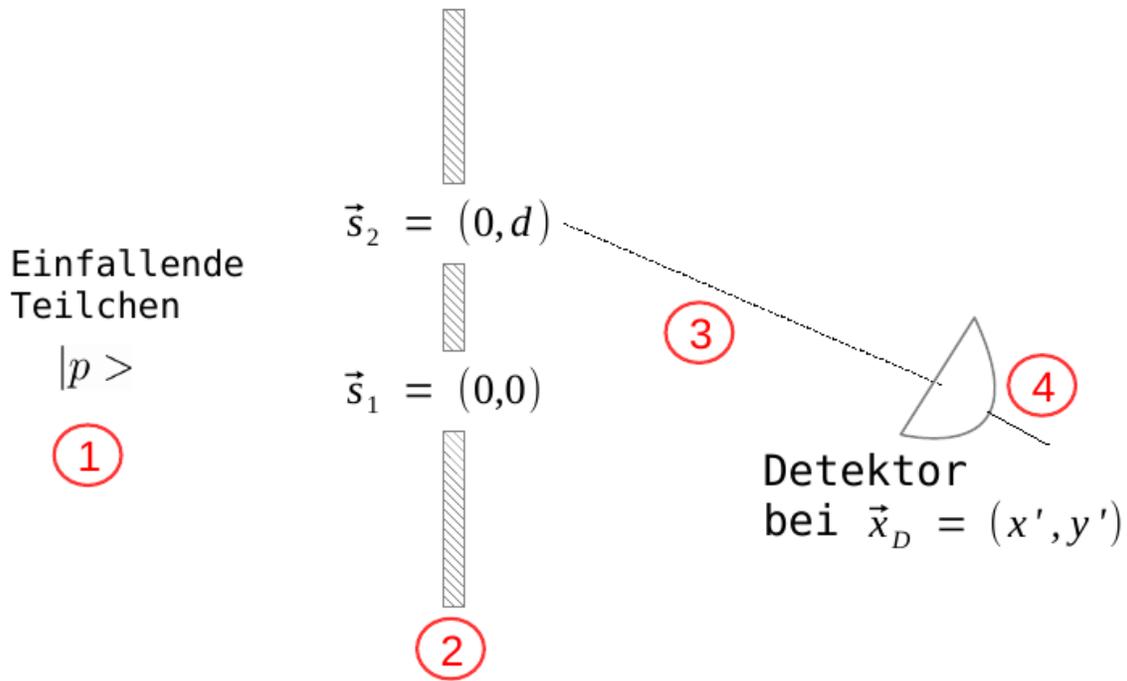


(Aus *Griffiths: Quantum Mechanics, Cambridge 2018.*)

⇒ Quantenteilchen interferieren mit sich selbst?

Analyse mit den Postulaten:

Wir können eine zeitliche Sequenz mit den Postulaten analysieren:



- ① Freie Teilchen laufen als ebene Wellen ein, mit Impuls-Eigenzustand $|p\rangle$.
- ② Der **Spalt** ist ein erstes “Messgerät”, das den Ort unvollständig misst.
Postulat 4:
 Kollaps des Zustandes auf eine Überlagerung zweier Orts-Eigenzustände an den Spaltpositionen \vec{s}_1 und \vec{s}_2 zum Zeitpunkt t_0 :

$$|S; t_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\vec{s}_1; t_0\rangle + |\vec{s}_2; t_0\rangle)$$

- ③ Postulat 5:
 Propagation eines abgeschlossenen Quantensystems. Der Zustand am Spalt wird überführt in den Zustand $|\psi; t\rangle$ zu einem späteren Zeitpunkt $t > t_0$ mittels des Zeitentwicklungsoperators $\hat{U}(t - t_0)$:

$$|\psi; t\rangle = \hat{U}(t - t_0) |S; t_0\rangle$$

- ④ Der **Detektor** ist ein zweites Messgerät, misst den Orts-Eigenwert \vec{x}_D .
 - Postulat 4: Kollaps des Zustandes auf den Orts-Eigenzustand $|\vec{x}_D; t\rangle$
 - Postulat 3: Wahrscheinlichkeit, den Wert \vec{x}_D zu messen, ist gegeben durch die Bornsche Regel:

$$p(\vec{x}_D) = |\langle \vec{x}_D | \psi; t \rangle|^2$$

Wir müssen nun die Wahrscheinlichkeit $p(\vec{x}_D)$ ausrechnen. Betrachte dazu:

$$\langle \vec{x}_D | \psi; t \rangle = \langle \vec{x}_D | \hat{U}(t - t_0) | S; t_0 \rangle \quad (\text{Postulat 5})$$

Schiebe eine Operator-1 nach \hat{U} ein:

$$= \int d^2x \underbrace{\langle \vec{x}_D | \hat{U}(t - t_0) | \vec{x} \rangle}_{\text{Propagator } K(\vec{x}_D - \vec{x}; t - t_0)} \langle \vec{x} | S; t_0 \rangle$$

Zwischen Schlitz und Detektor propagiert das Teilchen frei:

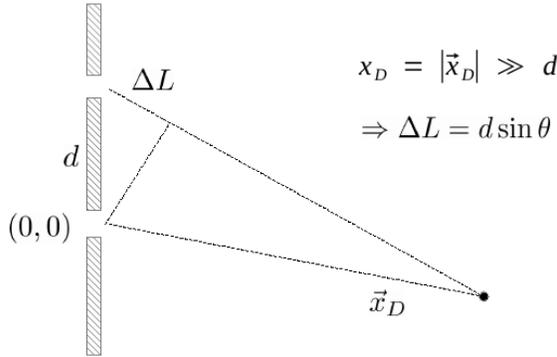
$$\hat{U} = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)} \quad \text{mit} \quad \hat{H} = \hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m}$$

$$\Rightarrow K \equiv K_0 = \frac{m^{D/2}}{(2\pi i \hbar \Delta t)^{D/2}} \exp\left(\frac{im(\vec{x}_D - \vec{x})^2}{2\hbar \Delta t}\right) \quad (K)$$

mit $\Delta t = t - t_0$.

hier: $D = 2$ (2 Dimensionen)

$$\begin{aligned} \langle \vec{x}_D | \psi; t \rangle &= \int d^2x K_0(\vec{x}_D - \vec{x}; \Delta t) \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta(\vec{x} - \vec{s}_1) + \delta(\vec{x} - \vec{s}_2)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (K_0(\vec{x}_D - \vec{s}_1; \Delta t) + K_0(\vec{x}_D - \vec{s}_2; \Delta t)) \\ &\quad \left(K_0(\vec{x}; t) = \frac{m}{2\pi i \hbar t} e^{i \frac{m x^2}{2\hbar t}} \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t} \exp\left(i \frac{m x_D^2}{2\hbar \Delta t}\right) \left(1 + \exp\left(i \frac{m ([x_D + \Delta L]^2 - x_D^2)}{2\hbar \Delta t}\right) \right) \end{aligned}$$



$$x_D = |\vec{x}_D| \gg d$$

$$\Rightarrow \Delta L = d \sin \theta$$

$$(x_D + \Delta L)^2 - x_D^2 =$$

$$2x_D \Delta L + \Delta L^2 \approx 2x_D \Delta L$$

$$\langle \vec{x}_D | \psi; t \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t} \exp\left(i \frac{m x_D^2}{2\hbar \Delta t}\right) \left(1 + \exp\left(i \frac{m x_D \Delta L}{\hbar \Delta t}\right) \right)$$

$$\frac{x_D}{\Delta t} = v = \frac{p}{m} = \frac{\hbar k}{m} \quad (\text{freies Teilchen})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t} \exp\left(i \frac{m x_D^2}{2\hbar \Delta t}\right) (1 + \exp(ikd \sin \theta))$$

Damit ist:

$$\begin{aligned} p(\vec{x}_D) &= |\langle \vec{x}_D | \psi; t \rangle|^2 \\ &= \text{const.} \left| 1 + e^{ikd \sin \theta} \right|^2 \\ &= \text{const.} (2 + 2 \cos(kd \sin \theta)) \end{aligned}$$

Dies ist tatsächlich das gleiche Resultat wie aus der klassischen Optik, im Limes $x_D \rightarrow \infty$. Für kleine x_D gibt es Abweichungen aufgrund der expliziten Form von K_0 .

Anmerkung 1:

$\psi(\vec{x}, t)$ für ein freies Teilchen kann mit dem Propagator geschrieben werden:

$$\psi(\vec{x}, t) = \int d^D x' K_0(\vec{x} - \vec{x}', t - t_0) \psi(\vec{x}'; t_0)$$

Dies bedeutet: K_0 erfüllt die freie SGI

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} K_0(\vec{x} - \vec{x}'; t - t_0) = -\frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\Delta}_{\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}} K_0(\vec{x} - \vec{x}'; t - t_0)$$

!!Nachrechnen!!

Anmerkung 2: K_0 wird mit den Techniken analog zum Zerfließen eines Wellenpaketes berechnet. Als Beispiel berechnen wir K_0 in 1D (alle Integrale sind von $-\infty$ bis $+\infty$):

$$\begin{aligned}
K_0(x, x'; t) &= \langle x | \hat{U}(t) | x' \rangle \\
&\quad \text{Schiebe zweimal eine Operator-1 vor und nach } \hat{U} \text{ ein:} \\
&= \int dp \int dp' \langle x | p \rangle \langle p | \hat{U}(t) | p' \rangle \langle p' | x' \rangle \\
&\quad \langle x | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{h}} e^{i \frac{px}{h}}, \quad \langle p' | x' \rangle = \frac{1}{\sqrt{h}} e^{-i \frac{p'x'}{h}} \\
&\quad \langle p | \hat{U}(t) | p' \rangle = \langle p | e^{-i \frac{\hat{H}_0}{h} t} | p' \rangle = \delta(p - p') e^{-i \frac{p^2}{2m\hbar} t} \\
&\quad \text{(der freie Hamiltonoperator } \hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} \text{ hat als EZ ja } |p\rangle, \text{ damit ist} \\
&\quad \hat{H}_0 |p\rangle = \frac{p^2}{2m} |p\rangle \text{ und somit auch } \exp(\alpha \hat{H}_0) |p\rangle = \exp\left(\alpha \frac{p^2}{2m}\right) |p\rangle) \\
&= \frac{1}{h} \int dp \int dp' e^{i \frac{px}{h}} e^{-i \frac{p'x'}{h}} e^{-i \frac{p^2}{2m\hbar} t} \delta(p - p') \\
&= \frac{1}{h} \int dp e^{ip/h(x-x')} e^{-i \frac{p^2}{2m\hbar} t} \\
&\quad -i \left(\frac{t}{2m\hbar} p^2 - \frac{p}{h} (x-x') \right) = -i \frac{t}{2m\hbar} \underbrace{\left(p - \frac{(x-x')m}{t} \right)^2}_q + im \frac{(x-x')^2}{2\hbar t} \\
&= \frac{1}{h} \int dq e^{-i \frac{t}{2m\hbar} q^2} e^{+im \frac{(x-x')^2}{2\hbar t}} \\
&\quad \int dq e^{-\alpha q^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad \text{gilt auch für komplexe } \alpha \\
&= \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar t}} e^{+im \frac{(x-x')^2}{2\hbar t}}
\end{aligned}$$

Das entspricht der Formel (K) für den Spezialfall $D = 1$.

7.6 Verträgliche und nicht verträgliche Observable

$$\boxed{[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad \rightarrow \quad \hat{A}, \hat{B} \text{ haben die gleichen Eigenzustände.}}$$

Widerspruchsbeweis:

Seien die Eigenzustände von \hat{A} die Zustände $|\alpha_i\rangle$ mit

$$\hat{A}|\alpha_i\rangle = \alpha_i|\alpha_i\rangle$$

Sei $|\beta\rangle$ ein EZ von \hat{B} mit

$$\hat{B}|\beta\rangle = \beta|\beta\rangle$$

und $|\beta\rangle \notin \{|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, \dots\}$.

Führt zum Widerspruch:

Wegen $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ gilt

$$\hat{B}\hat{A}|\beta\rangle = \hat{A}\hat{B}|\beta\rangle = \beta\hat{A}|\beta\rangle$$

Also ist $\hat{A}|\beta\rangle$ ein EZ von \hat{B} mit EW β . Deswegen muss gelten: $\hat{A}|\beta\rangle \propto |\beta\rangle$.

Also ist $|\beta\rangle$ ein EZ von \hat{A} . **Widerspruch zur Gegenannahme.**

$$\boxed{[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0 \quad \rightarrow \quad \hat{A}, \hat{B} \text{ haben nicht die gleichen Eigenzustände.}}$$

Beweis ähnlich wie oben. Gegenannahme ist nun, dass ein beliebiger EZ von \hat{B} auch ein EZ von \hat{A} ist, also $|\beta\rangle \in \{|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, \dots\}$.

\Rightarrow Konsequenz:

Führt man an einem Quantenzustand $|\psi\rangle$ Messungen von Observablen A und B aus, so hängen die Resultate i.a. von der Reihenfolge ab:

$$|\psi\rangle \rightarrow \begin{cases} \begin{array}{l} \rightarrow |\beta_i\rangle, \text{ W'keit } |\langle\beta_i|\psi\rangle|^2 \\ \text{Messung } \hat{B} \end{array} & \begin{array}{l} \rightarrow |\alpha_j\rangle, \text{ W'keit } |\langle\alpha_j|\beta_i\rangle|^2 \\ \text{Messung } \hat{A} \end{array} \\ \begin{array}{l} \rightarrow |\alpha_j\rangle, \text{ W'keit } |\langle\alpha_j|\psi\rangle|^2 \\ \text{Messung } \hat{A} \end{array} & \begin{array}{l} \rightarrow |\beta_i\rangle, \text{ W'keit } |\langle\beta_i|\alpha_j\rangle|^2 \\ \text{Messung } \hat{B} \end{array} \end{cases}$$

Ist $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, so führt eine (zeitliche) Vertauschung der Messung von A und B zu verschiedenen Resultaten.

Eine nachfolgende Messung von \hat{A} zerstört oder löscht den EZ von \hat{B} , der durch die erste Messung entstanden ist.

Ist $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, so führt die zeitliche Vertauschung der Messung von \hat{A} und \hat{B} zu gleichen Resultaten.

Deswegen:

- $[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \rightarrow \hat{A}, \hat{B}$ sind **verträgliche Observablen**
Für den vollständigen Satz an kommutierenden Observablen $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots$ gibt es genau ein gemeinsames vollständiges Basissystem $\{|BS_i\rangle\}$
- $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0 \rightarrow \hat{A}, \hat{B}$ sind **nicht-verträgliche Observablen**, keine gemeinsame Basis.

7.7 Weitere wichtige formale Resultate

(ohne Beweise, für diese siehe Timm-Skript)

- Schwankung

$$(\Delta A)^2 = \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - (\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle)^2 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad |\psi\rangle \text{ ist EZ von } \hat{A}.$$

- allgemeine Unschärferelation

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle \right|$$

Spezialfall: $[\hat{A}, \hat{B}] = c$ (komplexe Zahl)

$$\Rightarrow \Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |c|$$

- Energie–Zeit–Unschärfe

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

(etwas komplizierter zu zeigen, da es keinen Zeitoperator gibt)

- Heisenberg–Bild vs. Schrödinger–Bild

Historisch war Heisenberg (1925) früher als Schrödinger (1926) bei einer Formulierung der QM angelangt. Letztendlich argumentierte Heisenberg, dass der klassische Ort $x(t)$ durch eine Matrix mit Elementen $x_{nm}(t)$ ersetzt werden muss. In moderner Sprache sind das die Matrixelemente von \hat{x} bezüglich den zeitunabhängigen Energie–Eigenzuständen, $x_{nm}(t) = \langle E_n | \hat{x}(t) | E_m \rangle$. Man sieht, dass die gesamte Zeitabhängigkeit dann in den Operatoren liegen muss.

Heisenberg–Bild	vs.	Schrödinger–Bild
$\hat{A}_H(t)$ zeitabhängig		\hat{A} konstant
$ \psi\rangle \equiv \psi; 0\rangle$ konstant		$ \psi; t\rangle$ zeitabhängig
$\langle \psi \hat{A}_H(t) \psi \rangle$	mit	$\langle \psi; t \hat{A} \psi; t \rangle$
	=	
Erwartungswerte sollen gleich sein		
Führt auf Bewegungsgleichung für Operatoren im Heisenberg–Bild.		

$$\Rightarrow \hat{A}_H(t) = \hat{U}(t, t_0)^+ \hat{A} \hat{U}(t, t_0)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_H(t) = [\hat{A}_H(t), \hat{H}]$$

Hamilton–Operator \hat{H} ist gleich im Schrödinger- und Heisenberg–Bild.

- Ehrenfest–Theorem

Das Ehrenfest–Theorem liefert eine Anknüpfung an die klassische Mechanik:

Sei

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

Dann ist

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle &= \frac{1}{m} \langle \hat{p} \rangle \\ \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle &= - \left\langle \frac{d\hat{V}}{d\hat{x}} \right\rangle\end{aligned}$$

→ quasiklassische Bewegungsgleichung für die Erwartungswerte von Ort und Impuls!

Man beachte jedoch Folgendes: Es liegt nahe, einen Kraftoperator wie folgt einzuführen:

$$\hat{F}(\hat{x}) = - \frac{d\hat{V}}{d\hat{x}}$$

(analog zur klassischen Kraft $F(x) = -dV/dx$). Jetzt findet man jedoch, dass i.a.

$$\langle \hat{F}(\hat{x}) \rangle \neq F(\langle \hat{x} \rangle)$$

(der Erwartungswert des Kraftoperators ist ungleich der klassischen Kraft am Erwartungswert für den Ort des Teilchens)

Nur wenn $\langle \hat{F}(\hat{x}) \rangle = F(\langle \hat{x} \rangle)$, dann gelten die klassischen Bewegungsgleichungen exakt für $\langle \hat{x} \rangle(t)$ und $\langle \hat{p} \rangle(t)$.

Das ist der Fall bspw. für freie Teilchen oder Teilchen im harmonischen Oszillatorpotenzial.

8 Drehimpuls

Wir wenden uns nun Quantensystemen in 3D zu.

Im Speziellen studieren wir zuerst die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators \hat{L} . Dieser verdient ein eigenes Kapitel aufgrund seiner bemerkenswerten Eigenschaften.

Weiterhin können wir damit die Lösung der zuSGI für radialsymmetrische Potentiale ($V(\vec{r}) = V(r)$) auf ein 1D-Problem zurückführen. Im nächsten Kapitel geschieht das dann ausführlich für das H-Atom.

8.1 Drehimpulsoperator

klassisch $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ $L_i = \sum_{jk} \epsilon_{ijk} x_j p_k$	→	quantenmechanisch $\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}$ $\hat{L}_i = \sum_{jk} \epsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{p}_k$
$\epsilon_{ijk} \hat{=} \text{Levi-Civita-Symbol}$ $= 1$ (ijk) gerade Permutation von (123) oder (xyz) $= -1$ (ijk) ungerade Permutation $= 0$ sonst		

Ortsdarstellung:

kartesische Koordinaten

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Kugelkoordinaten

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \vartheta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \vartheta$$

Drücke nun die kartesischen Komponenten $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ in Kugelkoordinaten aus.

Benutze:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

für $\frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$ analog.

$\Rightarrow \dots(\text{rechnen})\dots \Rightarrow$

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= -\frac{\hbar}{i} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\cos \varphi}{\tan \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}_y &= \frac{\hbar}{i} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\sin \varphi}{\tan \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}\end{aligned}$$

Anmerkung:

Das Ausdrücken der kartesischen partiellen Ableitungen in Kugelkoordinaten r, ϑ, φ ist tatsächlich ein wenig mühsam. Sie müssen die inversen Formeln benutzen:

$$\begin{aligned}r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} & \cos \vartheta &= \frac{z}{r} & \cos \varphi &= \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} \\ \sin \vartheta &= \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{r} & \sin \varphi &= \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}}\end{aligned}$$

Damit erhalten Sie

$$\begin{aligned}\frac{\partial r}{\partial x} &= \frac{x}{r} & \frac{\partial \vartheta}{\partial x} &= \frac{\partial \vartheta}{\partial \cos \vartheta} \frac{\partial \cos \vartheta}{\partial x} = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{zx}{r^3} & \frac{\partial \varphi}{\partial x} &= \frac{\partial \varphi}{\partial \sin \varphi} \frac{\partial \sin \varphi}{\partial x} = -\frac{y}{x^2 + y^2} \\ \frac{\partial r}{\partial y} &= \frac{y}{r} & \frac{\partial \vartheta}{\partial y} &= \frac{\partial \vartheta}{\partial \cos \vartheta} \frac{\partial \cos \vartheta}{\partial y} = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{zy}{r^3} & \frac{\partial \varphi}{\partial y} &= \frac{\partial \varphi}{\partial \cos \varphi} \frac{\partial \cos \varphi}{\partial y} = \frac{x}{x^2 + y^2} \\ \frac{\partial r}{\partial z} &= \frac{z}{r} & \frac{\partial \vartheta}{\partial z} &= \frac{\partial \vartheta}{\partial \sin \vartheta} \frac{\partial \sin \vartheta}{\partial z} = -\frac{1}{\cos \vartheta} \frac{z\sqrt{x^2 + y^2}}{r^3} & \frac{\partial \varphi}{\partial z} &= 0\end{aligned}$$

Beispielsweise ergibt sich dann \hat{L}_z zu

$$\begin{aligned}\hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \left(\left[x \frac{\partial r}{\partial y} - y \frac{\partial r}{\partial x} \right] \frac{\partial}{\partial r} + \left[x \frac{\partial \vartheta}{\partial y} - y \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right] \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \left[x \frac{\partial \varphi}{\partial y} - y \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right] \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \left(\left[\frac{xy}{r} - \frac{yx}{r} \right] \frac{\partial}{\partial r} + \left[x \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{zy}{r^3} - y \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{zx}{r^3} \right] \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \left[\frac{x^2}{x^2 + y^2} + \frac{y^2}{x^2 + y^2} \right] \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}.\end{aligned}$$

Die anderen Komponenten ergeben sich aus ganz ähnlichen Rechnungen.

Bemerkenswert ist, dass die kartesischen Komponenten \hat{L}_α nur von (ϑ, φ) abhängen, nicht von r !

Betragsquadrat des Drehimpulses:

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \\ &= \dots(\text{ausmultiplizieren und vereinfachen})\dots \\ &= -\hbar^2 \underbrace{\left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{\tan \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)}_{\hat{\Omega} := \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}}\end{aligned}$$

8.2 Drehimpulsalgebra

Das Ziel dieses Unterkapitels ist es, mit Operatormethoden die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators zu finden. Wir werden folgendes finden:

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 \text{ und } \hat{L}_z \text{ haben gemeinsame Eigenzustände } |lm\rangle \\ \hat{L}^2 |lm\rangle &= \hbar^2 l(l+1) |lm\rangle \\ \hat{L}_z |lm\rangle &= \hbar m |lm\rangle \quad (m = -l, -l+1, \dots, l) \\ \text{Ortsdarstellung der Eigenfunktionen} \\ \langle \vec{x} | lm \rangle &= Y_m^l(\vartheta, \varphi) \quad \text{Kugelflächenfunktionen}\end{aligned}$$

8.2.1 Kommutatoren

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \hat{L}_k \quad (ijk) \in \{(xyz), (yzx), (zxy)\} \text{ zyklisch}$$

Beweis für

$$\begin{aligned}[\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] \\ &= [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] - \underbrace{[\hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x]}_0 - \underbrace{[\hat{y}\hat{p}_z, \hat{x}\hat{p}_z]}_0 + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] \\ &\quad \text{Beachte, dass } [\hat{p}_i, \hat{x}_j] = -i\hbar \delta_{ij} \\ &= \hat{y}\hat{p}_x \underbrace{[\hat{p}_z, \hat{z}]}_{\frac{\hbar}{i}} + \hat{p}_y \hat{x} \underbrace{[\hat{z}, \hat{p}_z]}_{-\frac{\hbar}{i}} \\ &= i\hbar(\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) = i\hbar \hat{L}_z\end{aligned}$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0$$

Beweis für:

$$\begin{aligned}[\hat{L}^2, \hat{L}_z] &= [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_z] \\ &= [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z]\end{aligned}$$

Wir schauen uns den ersten Kommutator an:

$$\begin{aligned}
 [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] &= \hat{L}_x \hat{L}_x \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_x \hat{L}_x \\
 &\quad \text{Addiere } 0 = -\hat{L}_x \hat{L}_z \hat{L}_x + \hat{L}_x \hat{L}_z \hat{L}_x \\
 &= \hat{L}_x \hat{L}_x \hat{L}_z - \hat{L}_x \hat{L}_z \hat{L}_x + \hat{L}_x \hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_z \hat{L}_x \hat{L}_x \\
 &= \hat{L}_x \underbrace{[\hat{L}_x, \hat{L}_z]}_{-i\hbar\hat{L}_y} + [\hat{L}_x, \hat{L}_z] \hat{L}_x \\
 &= -i\hbar(\hat{L}_x \hat{L}_y + \hat{L}_y \hat{L}_x)
 \end{aligned}$$

Ganz analog dazu zeigt man, dass

$$[\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] = +i\hbar(\hat{L}_x \hat{L}_y + \hat{L}_y \hat{L}_x)$$

Beide Kommutatoren addiert ergeben also Null. Also ist dann

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0.$$

$\Rightarrow \hat{L}^2$ und \hat{L}_z haben die gleiche Eigenfunktionen.

Da analog sich ergibt, dass $[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = 0$ haben auch \hat{L}^2 , \hat{L}_x oder \hat{L}^2 , \hat{L}_y gemeinsame Eigenfunktionen. Diese sind aber jeweils verschieden von den gemeinsamen Eigenfunktionen von \hat{L}^2 , \hat{L}_z .

Auf- und Absteigeoperatoren

Wir verfolgen eine ähnliche Idee wie beim Harmonischen Oszillator.

Definiere:

$$\begin{aligned}
 \hat{L}_+ &:= \hat{L}_x + i\hat{L}_y && \text{Aufsteigeoperator} \\
 \hat{L}_- &:= \hat{L}_x - i\hat{L}_y && \text{Absteigeoperator}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\hat{L}_+, \hat{L}_-] &= -i \underbrace{[\hat{L}_x, \hat{L}_y]}_{i\hbar\hat{L}_z} + i \underbrace{[\hat{L}_y, \hat{L}_x]}_{-i\hbar\hat{L}_z} = 2\hbar\hat{L}_z \\
 [\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] &= \underbrace{[\hat{L}_z, \hat{L}_x]}_{i\hbar\hat{L}_y} \pm i \underbrace{[\hat{L}_z, \hat{L}_y]}_{-i\hbar\hat{L}_x} = \pm\hbar\hat{L}_\pm \\
 [\hat{L}^2, \hat{L}_\pm] &= 0
 \end{aligned}$$

8.2.2 Eigenwerte von \hat{L}^2 und \hat{L}_z

Da \hat{L}^2 und \hat{L}_z kommutieren, besitzen sie gleiche Eigenfunktionen (Eigenzustände).

Bezeichnen diese mit $|lm\rangle$.

l, m seien 2 Quantenzahlen. An dieser Stelle treffen wir keine Annahme, ob l, m diskret oder kontinuierlich ist!

Man kann für den Anfang annehmen, dass $\hbar m$ der EW für \hat{L}_z ist:

$$\hat{L}_z |lm\rangle = \hbar m |lm\rangle$$

Dann muss der EW von \hat{L}^2 ganz allgemein $\hbar^2 f(l, m)$ sein, wobei $f(l, m)$ eine noch unbekannte, dimensionslose Funktion beider Quantenzahlen ist:

$$\hat{L}^2 |lm\rangle = \hbar^2 f(l, m) |lm\rangle$$

Da $\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2$, folgt, dass der EW für $\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 \geq 0$. Damit muss also gelten:

$$f(l, m) \geq m^2.$$

Betrachten wir die Wirkung des Aufsteigeoperators auf die EZ $|lm\rangle$:

$$\begin{aligned} \hat{L}_z \hat{L}_+ |lm\rangle &= \hat{L}_+ \underbrace{\hat{L}_z |lm\rangle}_{\hbar m |lm\rangle} + \underbrace{[\hat{L}_z, \hat{L}_+]}_{\hbar \hat{L}_+} |lm\rangle \\ &= \hbar(m+1) \hat{L}_+ |lm\rangle \\ \Rightarrow \hat{L}_+ |lm\rangle &\propto |l(m+1)\rangle \end{aligned}$$

\hat{L}_+ erhöht die Anzahl der \hat{L}_z -Quanten um 1.

Ganz analog bestimmt man die Wirkung des Absteigeoperators und erhält:

$$\hat{L}_- |lm\rangle \propto |l(m-1)\rangle$$

\hat{L}_- erniedrigt die Anzahl der \hat{L}_z -Quanten um 1.

Die Operatoren \hat{L}_\pm haben kein Effekte auf die " \hat{L}^2 -Quanten:", weil der Kommutator Null ist, $[\hat{L}^2, \hat{L}_\pm] = 0$.

$$\hat{L}^2 \hat{L}_\pm |lm\rangle = \hat{L}_\pm \hat{L}^2 |lm\rangle = \hbar^2 f(l, m) \hat{L}_\pm |lm\rangle$$

Nun müssen wir die Eigenwerte $\hbar^2 f(l, m)$ von \hat{L}^2 bestimmen.

Wegen $f(l, m) \geq m^2$ ist $-\sqrt{f} \leq m < \sqrt{f}$. Wir nehmen an, dass diese Bedingung so realisiert ist, dass es einen Tiefstwert m_u und einen Höchstwert m_o für m gibt, $m \in [\underbrace{m_u}_{\min(m)}, \underbrace{m_o}_{\max(m)}]$.

Damit muss gelten:

$$\hat{L}_+ |lm_o\rangle = 0,$$

(m kann nicht weiter erhöht werden), und damit automatisch

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ |lm_o\rangle = 0$$

Nun ist

$$\begin{aligned}\hat{L}_- \hat{L}_+ &= (\hat{L}_x - i\hat{L}_y)(\hat{L}_x + i\hat{L}_y) = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + i[\hat{L}_x, \hat{L}_y] \\ &= \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z \\ \Rightarrow (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z) |lm_o\rangle &= 0 \\ \text{oder} \\ \hat{L}^2 |lm_o\rangle &= (\hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z) |lm_o\rangle \\ &= \hbar^2(m_o^2 + m_o) |lm_o\rangle \\ &= \hbar^2 m_o(m_o + 1) |lm_o\rangle\end{aligned}$$

Wir wiederholen das Argument für $m_u = \min(m)$:

$$\begin{aligned}\hat{L}_- |lm_u\rangle &= 0 \quad (m \text{ kann nicht weiter erniedrigt werden}) \\ \rightarrow \hat{L}_+ \hat{L}_- |lm_u\rangle &= 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{mit } \hat{L}_+ \hat{L}_- &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - i[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z \\ \Rightarrow (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z) |lm_u\rangle &= 0\end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 |lm_u\rangle &= (\hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z) |lm_u\rangle \\ &= \hbar^2 m_u(m_u - 1) |lm_u\rangle\end{aligned}$$

Wir haben also herausgefunden, dass $f(l, m_o) = m_o(m_o + 1)$ und $f(l, m_u) = m_u(m_u - 1)$. Nun ist es fast naheliegend anzunehmen, dass $f(l, m) \equiv f(l)$ i.a. gar nicht von m abhängt.

Beweis: Der EW von \hat{L}^2 für den EZ $|lm_u\rangle$ ist ja $\hbar^2 m_u(m_u - 1)$. Dieser EW bleibt gleich auch für den EZ $|lm_u + 1\rangle$, weil

$$\begin{aligned}|lm_u + 1\rangle &\propto \hat{L}_+ |lm_u\rangle \text{ und} \\ \hat{L}^2 \hat{L}_+ |lm_u\rangle &= \hat{L}_+ \hat{L}^2 |lm_u\rangle = \hbar^2 m_u(m_u - 1) \hat{L}_+ |lm_u\rangle .\end{aligned}$$

Jeder weitere Zustand $|lm\rangle$ mit größerem m kann durch weitere Anwendung von \hat{L}_+ erreicht werden, aber der EW zu \hat{L}^2 bleibt gleich. Ebenso könnte man "von oben" (von $|lm_o\rangle$) die Leiter herunterklettern und Zustände $|lm\rangle$ mit niedrigerem m durch fortlaufende Anwendung von \hat{L}_- erreichen. Auch hier bleibt der EW zu \hat{L}^2 gleich. Also hängt der EW nicht von m ab.

Dann müsste $f(l, m_o) = f(l, m_u)$. Daraus kann man identifizieren: $l = m_o = -m_u$ und damit:

$$\text{Der EW von } \hat{L}^2 \text{ ist } \hbar^2 l(l + 1), \text{ wobei } l = \max(m) = -\min(m)$$

Der Beweis im Timm-Skript scheint umständlicher zu sein.

Nenne:

- $l = m_o$ **Drehimpulsquantenzahl**

- $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$ **Magnetische Quantenzahl**

Daraus folgt, dass l ganze und halbzahlige Werte (≥ 0) annehmen kann, $l = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$. Wir werden sehen, dass nur für ganzzahlige Werte wir Eigenfunktionen in der Ortsdarstellung finden.

Sind also die halbzahligen Werte unphysikalisch? Nein, man kann sie mit einer intrinsisch quantenmechanischen Eigenschaft eines Teilchens verknüpfen: **Spin**.

8.2.3 Eigenfunktionen von \hat{L}^2, \hat{L}_z in der Ortsdarstellung

In Kugelkoordinaten findet man:

$$\begin{aligned}\hat{L}_+ &= \hat{L}_x + i\hat{L}_y = \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{i}{\tan \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}_- &= \hat{L}_x - i\hat{L}_y = -\hbar e^{-i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{i}{\tan \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)\end{aligned}$$

Wir können die Eigenfunktionen mit einer sukzessiven Vorgehensweise analog zum Harmonischen Oszillator generieren.

Starte mit $|l\rangle$, nenne die Wellenfunktion in Ortsdarstellung $\langle \vec{x} | l \rangle = \psi_l^l(\vartheta, \varphi)$:

$$\begin{aligned}\hat{L}_+ |l\rangle &= 0 \\ \rightarrow \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{i}{\tan \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \psi_l^l(\vartheta, \varphi) &= 0\end{aligned}$$

Das ist nun eine partielle Differenzialgleichung für eine Funktion mit zwei Variablen. Ganz oft funktioniert da ein **Separationsansatz**:

$$\psi_l^l(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi)$$

Man nimmt also an, dass man die Abhängigkeit von ϑ und φ in unabhängige Faktoren schreiben kann. Unsere Differenzialgleichung wird zu:

$$\rightarrow \Phi(\varphi) \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} + i \frac{\Theta(\vartheta)}{\tan \vartheta} \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} = 0$$

multipliziere mit $\tan \vartheta / (\Theta \cdot \Phi)$

$$\frac{\tan \vartheta}{\Theta} \frac{d\Theta}{d\vartheta} = -\frac{i}{\Phi} \frac{d\Phi}{d\varphi} \stackrel{!}{=} c \text{ (Konstante)}$$

Der linke Term hängt nur von ϑ ab, der rechte nur von φ (deswegen auch $\partial \rightarrow d$). Sie können nur gleich sein, wenn sie konstant sind.

Wir erhalten also 2 gewöhnliche Differenzialgleichungen 1. Ordnung.

1.

$$\begin{aligned} \tan \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} &= c\Theta \\ \rightarrow \tan \vartheta \cos \vartheta \underbrace{\frac{d\Theta}{d \sin \vartheta}}_y &= c\Theta \\ y \frac{d\Theta}{dy} &= c\Theta \\ \rightarrow \Theta &\sim y^c = \sin^c \vartheta \end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi}{d\varphi} &= ic\Phi \\ \rightarrow \Phi &\sim e^{ic\varphi} \end{aligned}$$

Den Zahlenwert von c kann man über die Eigenwertgleichung für \hat{L}_z bestimmen:

$$\begin{aligned} \hat{L}_z |ll\rangle &= l\hbar |ll\rangle \\ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \underbrace{\psi_l^l(\vartheta, \varphi)}_{\sim \sin^c \vartheta e^{ic\varphi}} &= l\hbar \psi_l^l(\vartheta, \varphi) \\ \rightarrow \boxed{c = l} \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich nun:

$$\boxed{\psi_l^l(\vartheta, \varphi) = N_l^l \sin^l \vartheta e^{il\varphi}}$$

mit $l \in \mathbb{N}$ (wegen $e^{i2\pi l} = 1$) und $N_l^l \dots$ Normierungskonstante.

Es gibt keine Lösung für $l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots!$

Ortsdarstellungen von weiteren $|lm\rangle$ erhält man nun über die Anwendung von \hat{L}_- :

$$\begin{aligned} |l(l-1)\rangle &\sim \hat{L}_- |ll\rangle \\ \psi_{l-1}^l(\vartheta, \varphi) &\sim -\hbar e^{-i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{i}{\tan \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \sin^l \vartheta e^{il\varphi} \\ &= -\hbar e^{-i\varphi} \left(l \cos \vartheta \sin^{l-1} \vartheta + l \frac{\sin^l \vartheta}{\tan \vartheta} \right) e^{il\varphi} \\ &= N_{l-1}^l \cos \vartheta \sin^{l-1} \vartheta e^{i(l-1)\varphi} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{l-2}^l(\vartheta, \varphi) &\sim -\hbar e^{-i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{i}{\tan \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \psi_{l-1}^l(\vartheta, \varphi) \\ &= N_{l-2}^l \left(-(l+1) \sin^l \vartheta + l \sin^{l-2} \vartheta \right) e^{i(l-2)\varphi} \end{aligned}$$

usw.

Verknüpfung mit der Mathematik:

Diese Wellenfunktionen heißen **Kugelflächenfunktionen**

$$\psi_m^l(\vartheta, \varphi) := Y_m^l(\vartheta, \varphi)$$

Die Normierung N_m^l wird gewählt gemäß

$$\underbrace{\int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi}_{\text{Kugeloberfläche, Radius } R=1} (Y_m^l)^*(\vartheta, \varphi) Y_m^l(\vartheta, \varphi) = 1$$

Weiterhin gilt:

$$Y_m^l(\vartheta, \varphi) = N_{lm} \underbrace{P_l^m(x = \cos \vartheta)}_{\text{zugeordnete Legendre-Funktion 1. Art}} e^{im\varphi}$$
$$N_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}$$

mit

$$P_l^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} \underbrace{P_l(x)}_{\text{Legendre-Polynome}}$$

Die Legendre-Polynome selbst gewinnt man aus einer Rekursionsrelation

$$P_0(x) = 1, P_1(x) = x \text{ und } P_{l+1}(x) = \frac{2l+1}{l+1} x P_l(x) - \frac{l}{l+1} P_{l-1}(x).$$

Die Legendre-Polynome und die zugeordneten Legendre-Funktionen hatten die Mathematiker schon weit vor der Entwicklung der Quantenmechanik als Lösungen von gewissen Differenzialgleichungen identifiziert.

$y(x) = P_l(x)$ löst die **Legendre-DGI**

$$y'' - \frac{2x}{1-x^2} y' + \frac{l(l+1)}{1-x^2} y = 0$$

$y(x) = P_l^m(x)$ löst die **zugeordnete Legendre-DGI**

$$y'' - \frac{2x}{1-x^2} y' + \frac{1}{1-x^2} \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right) y = 0.$$

Darstellung:

Kugelflächenfunktionen können über geeignete 3D-Plots visualisiert werden. Hier verwenden wir *heat maps* auf der Kugeloberfläche. Es sind nur die Realteile dargestellt.

$$Y_m^l(\theta, \phi) = N_{lm} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi}$$

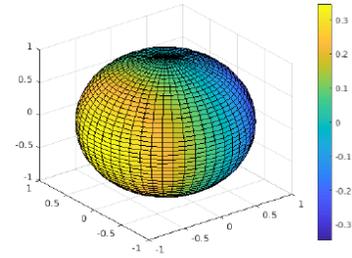
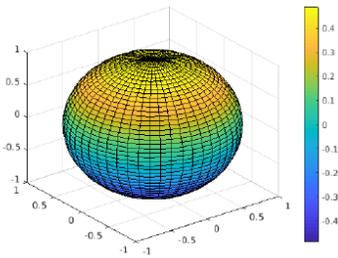
$$N_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}$$

$$Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$Y_0^1 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$Y_1^1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{i\phi}$$

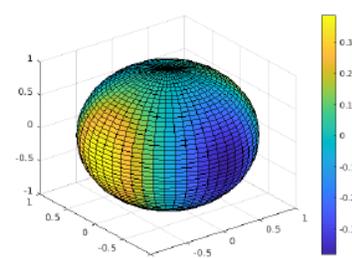
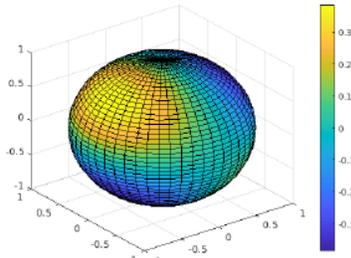
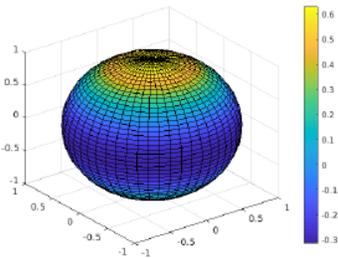
$$Y_{-1}^1 = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{-i\phi}$$



$$Y_0^2 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$$

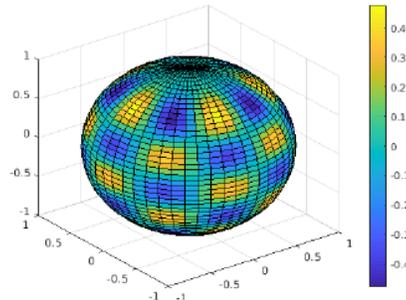
$$Y_1^2 = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{i\phi}$$

$$Y_2^2 = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{i2\phi}$$



Beispiel größere l,m:

$$Y_5^9$$



Für schöne Darstellungen (interaktiv), siehe auch <http://icgem.gfz-potsdam.de/vis3d/tutorial>

8.3 Matrixdarstellung

Zur Erinnerung: Eine Matrixdarstellung eines Operators \hat{A} bezüglich einer Basis $|\alpha_n\rangle$ des Hilbertraumes ist definiert durch

$$(\mathbb{A})_{nm} = \langle \alpha_n | \hat{A} | \alpha_m \rangle .$$

Für eine gegebene Drehimpulsquantenzahl l gibt es $(2l + 1)$ Eigenzustände von $\hat{L}_z \rightarrow$ also ist der zugehörige Unterraum des Hilbertraumes $(2l + 1)$ -dimensional.

In diesem Unterraum sollten sich also die Drehimpulsoperatoren als $(2l + 1) \times (2l + 1)$ -dimensionale Matrizen darstellen lassen.

Die Matrixdarstellung von \hat{L}_z bezüglich der Eigenzustände $|lm\rangle$ (l fixiert) ist besonders einfach:

$$\begin{aligned} \mathbb{L}_z &= \langle lm | \hat{L}_z | lm' \rangle \quad \text{ist diagonal} \\ &= \hbar \begin{pmatrix} l & & & 0 \\ & l-1 & \dots & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & -l \end{pmatrix} \end{aligned}$$

mit EZ $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \dots \end{pmatrix}, \dots, \begin{pmatrix} 0 \\ \dots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

Aufsteige- und Absteigeoperatoren:

$$\hat{L}_+ |lm\rangle = \underbrace{c_{lm}}_{\text{Proportionalitätskonstante}} |l(m+1)\rangle$$

Um die Proportionalitätskonstante zu finden, betrachte

$$\begin{aligned} |c_{lm}|^2 &= \langle lm | (\hat{L}_+)^+ \hat{L}_+ |lm\rangle = \langle lm | \hat{L}_- \hat{L}_+ |lm\rangle \\ &= \langle lm | \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z |lm\rangle = \hbar^2(l(l+1) - m(m+1)) \geq 0 \\ \rightarrow c_{lm} &= \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \end{aligned}$$

$$\mathbb{L}_+ = \begin{pmatrix} 0 & c_{l,l-1} & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \ddots & \dots \\ \dots & \dots & 0 & c_{l,-l} \\ \dots & \dots & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Analog:

$$\begin{aligned} \hat{L}_- |lm\rangle &= c'_{lm} |l(m-1)\rangle \\ c'_{lm} &= \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \end{aligned}$$

$$\mathbb{L}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \dots & \dots \\ c'_{l,l} & 0 & \dots & \dots \\ \dots & \ddots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & c'_{l,-l+1} & 0 \end{pmatrix}$$

Die Matrixdarstellungen von \hat{L}_x und \hat{L}_y gewinnt man schlussendlich über die Definition der Auf- und Absteigeoperatoren:

$$\begin{aligned} \mathbb{L}_x &= \frac{1}{2}(\mathbb{L}_+ + \mathbb{L}_-) \\ \mathbb{L}_y &= \frac{1}{2i}(\mathbb{L}_+ - \mathbb{L}_-) \end{aligned}$$

Betrachten wir die wichtigen Spezialfälle $l = 1/2$ und $l = 1$:

$l = \frac{1}{2} :$

$$\mathbb{L}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} =: \frac{\hbar}{2} \sigma_z$$

$$\begin{aligned} \mathbb{L}_+ &= \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\quad (l(l+1) - m(m+1) \rightarrow \frac{1}{2} \frac{3}{2} - (-\frac{1}{2}) \frac{1}{2} = 1) \\ \mathbb{L}_- &= \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbb{L}_x &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} =: \frac{\hbar}{2} \sigma_x, \\ \mathbb{L}_y &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} =: \frac{\hbar}{2} \sigma_y \end{aligned}$$

$\{\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z\}$ heißen **Pauli-Spinmatrizen**.

- Es gibt keine Ortsdarstellung von $|\frac{1}{2}m\rangle$
- Wenn es $l = \frac{1}{2}$ -Teilchen gibt, dann müssen wir ihnen für ihren Drehimpuls (Spin) einen abstrakten 2-dimensionalen Hilbertraum zuordnen.
Elektronen haben Spin 1/2. Unsere bisherige Beschreibung mit einer Ortsraumwellenfunktion ist also unvollständig.

$l = 1 :$

Hier nur die resultierenden Matrizen. Der Konstruktionsweg ist wie vorher.

$$\mathbb{L}_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbb{L}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbb{L}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbb{L}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbb{L}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i\sqrt{2} & 0 \\ i\sqrt{2} & 0 & -i\sqrt{2} \\ 0 & i\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$

9 Das Wasserstoff-Atom

Die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung für die Bindungszustände des Wasserstoffatoms ist ein Höhepunkt für die einführende Quantenmechanik. Es ist auch ein Triumph gewesen für die frühe Quantenmechanik. Die Bohrschen Energieniveaus konnten nun befriedigend erklärt werden. Die Einschränkungen der Bohr–Sommerfeld–Theorie auf Bindungszustände ist auch hinfällig, weil ja die Schrödingergleichung nicht nur gebundene, sondern auch ungebundene Systeme (Streuzustände) beschreibt.

Weiterhin liefern uns die Wellenfunktionen für die Energie–Eigenzustände des H–Atoms die Grundlage für die Betrachtungen in der Chemie zu Elektronenorbitalen und deren Bindungsverhalten.

Bevor wir uns konkret dem H–Atom zuwenden, ist es nützlich, die Schrödingergleichung für ein allgemeines Zentralpotenzial (radialsymmetrisches Potenzial) zu diskutieren. Dieses hängt nur vom Betrag der Ortskoordinate ab, $V(\vec{r}) = V(r)$.

9.1 Allgemeines Zentralpotential

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{r}) \text{ mit } \hat{V}(\hat{r}) = V(r) \text{ radialsymmetrisch}$$

Die zugehörige zuSGl ist:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

Aufgrund der Radialsymmetrie von V behandelt man das Problem am besten in Kugelkoordinaten. In diesen:

$$\Delta = \nabla \cdot \nabla = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \underbrace{\left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)}_{\hat{\Omega}}$$

Nun ist aber $\hat{\Omega} = -\hat{L}^2/\hbar^2$ (Kapitel 8), und damit:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r)$$

Offensichtlich sind folgende Kommutatoren Null:

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$$

(beachte, dass \hat{L}_z und \hat{L}^2 Ableitungen nach ϑ und φ enthält, und $V(r)$ aber eben nicht von den Winkeln abhängt)

Daraus folgt: \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z besitzen gemeinsame Eigenzustände. Wir bezeichnen diese mit $|Elm\rangle$. Später sehen wir, dass E nur von einer neuen Quantenzahl n abhängt und bezeichnen dann $|Elm\rangle \equiv |nlm\rangle$.

Die zuSGl ist nun:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \hat{L}^2 + V(r) \right) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

Wir kennen die Eigenfunktionen zu \hat{L}^2 . Deshalb versuchen wir einen Separationsansatz, wie schon im vorigen Kapitel:

$$\psi(\vec{r}) = R(r) Y_m^l(\vartheta, \varphi)$$

Damit in die SGl:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} Y_m^l \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R + \frac{R}{2mr^2} \hat{L}^2 Y_m^l + V(r) R Y_m^l &= E R Y_m^l \\ &\text{multipliziere mit } \frac{1}{Y_m^l} \\ -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R + \frac{1}{2mr^2} \underbrace{\hat{L}^2 Y_m^l}_{\hbar^2 l(l+1)} + V(r) R &= E R \end{aligned}$$

wegen $\hat{L}^2 Y_m^l = \hbar^2 l(l+1) Y_m^l$.

Damit können wir die 3-dim. SGl auf eine effektive 1-dim. SGl reduzieren, wir können schreiben: $\partial/\partial r \rightarrow d/dr$. Diese effektive SGl heißt **Radialgleichung**:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) R(r) + V(r) R(r) = E R(r).$$

Es ist vorteilhaft, mit $Q(r) = rR(r)$ weiterzuarbeiten. Die Ableitungen nach r ergeben dann:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) R &= \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) R = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} Q \\ \rightarrow \left(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2}}_{\text{1-dim. kinetische Energie}} + \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)}_{V_{\text{eff}}(r)} \right) Q(r) &= E Q(r) \end{aligned}$$

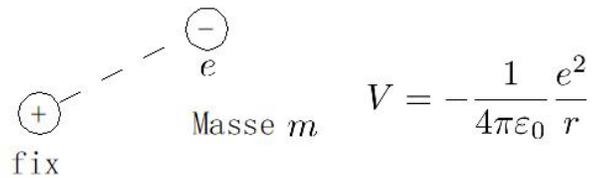
In dieser Form ist die Radialgleichung offensichtlich eine zuSGl in 1D! Das Quantenteilchen bewegt sich in dem effektiven Potential

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

Forderung an gebundene Zustände in diesem effektiven Potenzial:

$$\begin{aligned} Q(r=0) &= 0 && \text{(sonst divergiert } R(r)) \\ Q(r \rightarrow \infty) &\rightarrow 0 \end{aligned}$$

9.2 H-Atom

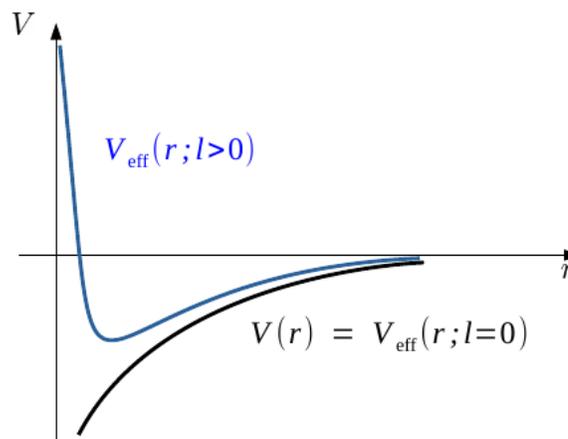


Wir müssen nun die Radialgleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) \right) Q(r) = E Q(r)$$

lösen.

Wie sieht V_{eff} aus?



Erinnerung: Physik I - Keplerproblem: $(V(r) \propto -1/r)$

effektive 1-dim Bewegungsgleichung für $r(t)$:

$$m\ddot{r} = \frac{L^2}{mr^3} - \frac{GmM}{r^2} = -\frac{dV_{\text{eff}}}{dr}(r)$$

mit

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{GmM}{r}$$

Der Drehimpuls $L > 0$ war eine Erhaltungsgröße. Physikalische Lösungen für $L = 0$ gibt es nicht, der Planet würde in die Sonne stürzen.

Dimensionslose Größen

Erinnerung: Bohrsches Atommodell

- Energien:

$$E_n = -\frac{e^4 m}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

- Kreisbahn-Radien:

$$a_n = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{|E_n|}$$

Definiere Einheiten für die Energie

$$|E_1| = \underset{\text{(Rydberg-Energie)}}{E_{\text{Ry}}} = \frac{e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^2} = 13.6 \text{ eV}$$

und die Länge

$$a_1 = \underset{\text{(Bohr-Radius)}}{a_{\text{B}}} = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi e^2 m} = 0.53 \text{ \AA}$$

und damit reduzierte (dimensionslose) Größen

$$\rho = \frac{r}{a_{\text{B}}} \quad \text{und} \quad \varepsilon = -\frac{E}{E_{\text{Ry}}}$$

Für einen Bindungszustand muss gelten: $\varepsilon > 0$

Damit wird die Radialgleichung:

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \underbrace{\frac{2}{\rho}}_{\text{(Coulomb)}} - \underbrace{\frac{l(l+1)}{\rho^2}}_{\text{(Drehimpuls)}} - \varepsilon \right) Q(\rho) = 0 \quad \text{(RG)}$$

Asymptotische Betrachtung

1.

$$\rho \rightarrow \infty : \quad \frac{1}{\rho}, \frac{1}{\rho^2} \rightarrow 0$$

$$\frac{d^2 Q}{d\rho^2} \approx \varepsilon Q \quad \rightarrow \quad \underline{Q(\rho) \approx e^{-\sqrt{\varepsilon}\rho}}$$

Exponentzieller Abfall

2.

$$\rho \rightarrow 0 : \quad (\text{beachte! Wir fordern, dass } Q \rightarrow 0)$$

(a) $l = 0$:

Wegen $l = 0$ und $Q \rightarrow 0$ wird die Radialgleichung (RG) zu:

$$\frac{d^2 Q}{d\rho^2} + \frac{2Q}{\rho} \approx 0$$

Potenzreihenansatz:

$$Q(\rho) = A\rho + B\rho^2 + \dots$$

$$Q''(\rho) = 2B + \dots$$

Einsetzen in DGL, betrachte nur führenden Term

$$\Rightarrow 2B + 2A + \dots = 0 \quad \Rightarrow \quad B = -A$$

$$Q(\rho) = A\rho - A\rho^2 + \dots$$

Radialfunktion

$$R(\rho \rightarrow 0) = \frac{Q(\rho \rightarrow 0)}{\rho} = A \quad \underline{\text{(endlich im Ursprung!)}}$$

(b) $l > 0$:

In der Radialgleichung (RG): vernachlässige $\frac{2}{\rho}$ gegenüber $-\frac{l(l+1)}{\rho^2}$ (der zweite Term divergiert stärker für $\rho \rightarrow 0$):

$$\frac{d^2Q}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}Q \approx 0$$

Eine allgemeine Lösung dieser DGL ist:

$$Q(\rho) \approx A\rho^{l+1} + \underbrace{\frac{B}{\rho^l}}_{\text{divergiert!}}$$

Der zweite Term divergiert für $\rho \rightarrow 0$ und ist deshalb unphysikalisch. Die Radialfunktion ist dann

$$\rightarrow R(\rho) = A\rho^l \quad \rightarrow_{\rho \rightarrow 0} 0 \quad \underline{\text{(verschwindet im Ursprung!)}}$$

Interpolierende Lösung, gültig für alle ρ

Zur Erinnerung noch einmal die Radialgleichung

$$Q''(\rho) + \left(\frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \varepsilon \right) Q(\rho) = 0 \quad \text{(RG)}$$

Ansatz:

$$Q(\rho) = \underbrace{\rho^{l+1} e^{-\sqrt{\varepsilon}\rho}}_{\text{beide Asymptotiken}} \underbrace{L(\rho)}_{\text{unbekannt}}$$

$$Q'(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\sqrt{\varepsilon}\rho} \left(L'(\rho) + \left(\frac{l+1}{\rho} - \sqrt{\varepsilon} \right) L(\rho) \right)$$

$$Q''(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\sqrt{\varepsilon}\rho} \left(L''(\rho) + 2 \left(\frac{l+1}{\rho} - \sqrt{\varepsilon} \right) L'(\rho) + \left(\frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{2\sqrt{\varepsilon}(l+1)}{\rho} + \varepsilon \right) L(\rho) \right)$$

Einsetzen in (RG) und Kürzen des gemeinsamen Faktors $\rho^{l+1} e^{-\sqrt{\varepsilon}\rho}$:

$$L''(\rho) + 2 \left(\frac{l+1}{\rho} - \sqrt{\varepsilon} \right) L'(\rho) + \frac{2}{\rho} (1 - \sqrt{\varepsilon}(l+1)) L(\rho) = 0$$

Potenzreihenansatz für $L(\rho)$

$$L(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k$$

Idee:

- Potenzreihe sollte endlich sein ($\sum_{k=0}^{\mu_0} c_k \rho^k$), sonst gibt es (wahrscheinlich) ein Divergenz-Problem mit $\rho \rightarrow \infty$
- Leite Rekursionsbedingung für die c_k her \rightarrow Abbruchbedingung \rightarrow Quantisierung der ε

Benutze nun die Ableitungen

$$L'(\rho) = \sum_{k=1}^{\infty} k c_k \rho^{k-1}, \quad L'' = \sum_{k=2}^{\infty} k(k-1) c_k \rho^{k-2}$$

Multipliziere mit DGl mit ρ :

$$\underline{\rho L''} + 2(l+1)\underline{L'} - 2\sqrt{\varepsilon}\underline{\rho L'} + 2(1 - \sqrt{\varepsilon}(l+1))\underline{L} = 0 \quad (\text{RG'})$$

Umsortieren der Potenzreihen für diese Terme:

$$\begin{aligned} \rho L'' &= \sum_{k=0}^{\infty} k(k+1) c_{k+1} \rho^k \\ L' &= \sum_{k=0}^{\infty} (k+1) c_{k+1} \rho^k \\ \rho L' &= \sum_{k=0}^{\infty} k c_k \rho^k \\ L &= \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k \end{aligned}$$

Nun diese Terme einsetzen in (RG'). Fasse alle Terme $\propto \rho^k$ zusammen. Jeder Koeffizient vor diesem Term muss 0 sein.

$$\rightarrow k(k+1)c_{k+1} + 2(l+1)(k+1)c_{k+1} - 2\sqrt{\varepsilon}k c_k + 2(1 - \sqrt{\varepsilon}(l+1))c_k = 0$$

oder

$$c_{k+1}(k+1)(k+2(l+1)) = c_k 2(\sqrt{\varepsilon}(k+l+1) - 1)$$

Das definiert eine Rekursion:

$$c_{k+1} = \frac{2(\sqrt{\varepsilon}(k+l+1) - 1)}{(k+1)(k+2(l+1))} c_k.$$

Die Rekursion bricht bei $\underline{k = \mu_0}$ ab, wenn der Zähler Null wird, also gilt:

$$\sqrt{\varepsilon}(\mu_0 + l + 1) - 1 = 0$$

$$\rightarrow \quad \varepsilon = \frac{1}{(\mu_0 + l + 1)^2}$$

Es gibt also aus der Lösung der Radialgleichung eine 3. Quantenzahl $\mu_0 = 0, 1, 2, \dots$ (neben l, m vom Drehimpuls).

Üblich nun: Definiere 3. Quantenzahl als

$$n = \mu_0 + l + 1, \quad \underline{n = 1, 2, \dots}$$

Wegen $\mu_0 = n - l - 1 \geq 0$ muss also

$$\underline{l = 0, 1, \dots, n - 1}$$

sein, und (aus Drehimpuls-Lösung)

$$\underline{m = -l, -l + 1, \dots, l}$$

Damit ist

$$\varepsilon = \frac{1}{n^2}.$$

und damit

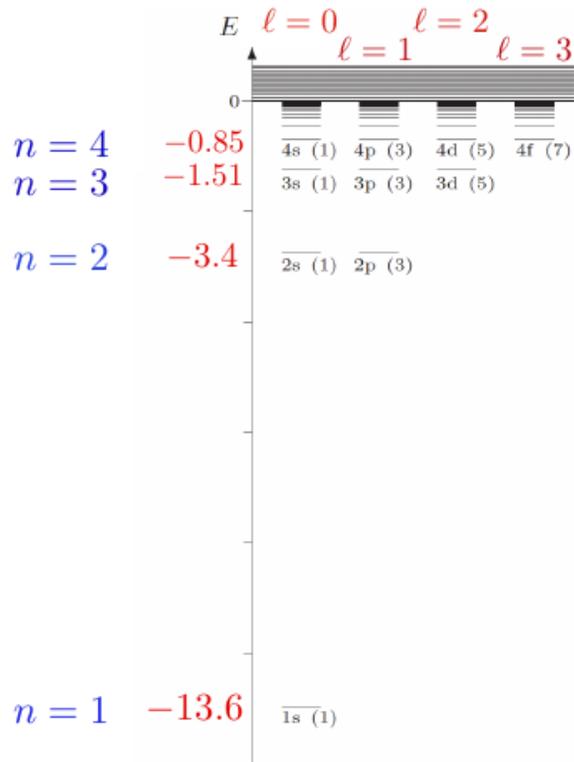
$$E_n = -E_{\text{Ry}} \frac{1}{n^2}$$

(wie auch schon im Bohr-Modell)

Noch einmal kurz zusammengefasst: Wir haben angenommen, dass eine Potenzreihe für $L(\rho)$ bei ρ^{μ_0} abbricht. Die Kombination $n = \mu_0 + l + 1$ entspricht dann genau der Bohrschen Quantenzahl n , und die Energieniveaus sind auch gleich zum Bohr-Modell. Der Vollständigkeit halber sollte man noch zeigen, dass ein Nichtabbruch der Potenzreihe für $L(\rho)$ zu einer divergierenden Wellenfunktion für $\rho \rightarrow \infty$ führt (s. Timm-Skript), sodass also die gefundene Lösung die einzige ist.

Damit sind die Energieniveaus hochgradig entartet: Alle Quantenzustände $|nlm\rangle$ mit n fixiert haben die gleiche Energie E_n . Für ein gegebenes n gibt es $(n + 1)$ erlaubte Werte für l und für jedes l gibt es $(2l + 1)$ erlaubte Werte für m , das ergibt n^2 Quantenzustände mit der gleichen Energie E_n . Dies ist im folgenden Bild noch einmal dargestellt.

Diese Entartung beschreibt das, was man experimentell sieht, nur approximativ. Wenn man schärfer hinschaut, gibt es Abweichungen, dazu mehr im nächsten Kapitel.



Die negativen Zahlen in der Mitte geben die Energie in eV an. Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Anzahl der Zustände zu gegebenen n, l . Die Zustände sind auch in der chemischen Nomenklatur bezeichnet (s. unten). (Bild von Werner Vogelsang, Skript Quantenmechanik)

9.3 Energie-Eigenfunktionen des H-Atoms (Wasserstoff-Orbitale)

Wir haben gesehen: Die Lösung von

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

für das H-Atom führt auf

$$\psi \equiv \psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_m^l(\vartheta, \varphi)$$

mit den Kugelflächenfunktionen $Y_m^l(\vartheta, \varphi)$ und der Radialfunktion $R_{nl}(r)$:

$$R_{nl}(r) = \tilde{N}_{nl} \rho^l e^{-\rho/n} L_{nl}(\rho)$$

mit $\rho = \frac{r}{a_B}$,

$$L_{nl}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} c_k \rho^k$$

$$c_0 = 1$$

$$c_{k+1} = \frac{2 \left(\frac{1}{n}(k+l+1) - 1 \right)}{(k+1)(k+2l+2)} c_k$$

\tilde{N}_{nl} ist ein Normierungsfaktor, der über die Normierungsbedingung für die gesamte Wellenfunktion bestimmt wird:

$$\begin{aligned} \int \psi_{nlm}^* \psi_{nlm} d^3r &\stackrel{!}{=} 1 \\ \rightarrow \int_0^\infty dr \underbrace{r^2 R_{nl}^2(r)}_{\rho_{\text{rad}}} \underbrace{\int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi (Y_m^l)^* Y_m^l}_{1} &\stackrel{!}{=} 1 \\ &\rightarrow \int_0^\infty dr \rho_{\text{rad}}(r) \stackrel{!}{=} 1 \end{aligned}$$

$\rho_{\text{rad}}(r)$: radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit. $\rho_{\text{rad}}(r) dr$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, das Elektron in einer Kugelschale zwischen r und $r + dr$ anzutreffen. Man sieht, dass man durch diese Definition eine Normierungsbedingung fast analog zu den 1D-Systemen findet.

Mathematik:

$$L_{nl}(\rho) = \mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2\rho}{n} \right), \quad (\text{Lag})$$

wobei $\mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1}(x)$ sogenannte assoziierte Laguerre-Polynome sind. Diese ergeben sich aus den (gewöhnlichen) Laguerre-Polynomen $\tilde{L}_n(x)$ durch

$$\mathcal{L}_n^q(x) = (-1)^q \frac{d^q}{dx^q} \tilde{L}_{n+q}(x)$$

und die (gewöhnlichen) Laguerre-Polynome sind selbst definiert durch

$$\tilde{L}_n(x) = \frac{1}{n!} e^x \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x}) .$$

Wie auch im Falle der Legendre-Polynome und der assoziierten Legendre-Funktionen erfüllen die (assoziierten) Laguerre-Polynome bestimmte Differenzialgleichungen, die in der Mathematik schon sehr viel früher bekannt waren.

Das Laguerre-Polynom $y(x) = \tilde{L}_n(x)$ löst die Laguerre-DGI

$$xy''(x) + (1-x)y'(x) + ny(x) = 0 .$$

Das assoziierte Laguerre-Polynom $y(x) = \mathcal{L}_n^q(x)$ löst

$$xy''(x) + (q+1-x)y'(x) + ny(x) = 0 .$$

Vergleiche mit der Radialgleichung in der Form (RG')! Der Ansatz (Lag) überführt die Radialgleichung in die obige DGI.

(Beachte: Es gibt unterschiedliche Konventionen für die assoziierten Laguerre-Polynome. Timm und Nolting verwenden bspw. $\mathcal{L}_n^q(x) = \frac{d^q}{dx^q} \tilde{L}_n(x)$.)

Chemische Nomenklatur

n	l	m	Chemisch
1	0	0	1s
2	0	0	2s
2	1	0	2p _z
		±1	2p _x = $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{21-1} - \psi_{211}) = -\sqrt{2} \operatorname{Re} \psi_{211}$ 2p _y = $-\frac{1}{\sqrt{2i}}(\psi_{21-1} + \psi_{211}) = -\sqrt{2} \operatorname{Im} \psi_{211}$
3	0	0	3s
3	1	0	3p _z
		±1	3p _x , 3p _y (Re, Im wie vorher)
3	2	0	3d _{z²}
		±1	3d _{xz} , 3d _{yz} (Re, Im)
		±2	3d _{x²-y²} , 3d _{xy} (Re, Im)

Historische Nomenklatur: Auswertung der Alkali-Spektren (1872-1880)

s – sharp

p – principal

d – diffuse

f – fundamental (1907)

9.4 Darstellung/Visualisierung der Eigenfunktionen (Orbitale)

Problem:

- volle Information über die Wellenfunktion erfordert eine zweifache Darstellung in 4 Dimensionen:

$$\{r, \vartheta, \varphi\} \rightarrow \{\operatorname{Re} \psi_{nlm}, \operatorname{Im} \psi_{nlm}\}$$

- Reduktion notwendig:

wähle oft anstelle $\{\operatorname{Re} \psi, \operatorname{Im} \psi\} \rightarrow |\psi|^2$ (Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte)

-

$$\{r, \vartheta, \varphi\} \rightarrow |\psi_{nlm}|^2$$

Darstellung durch Punktwolken im 3D-Raum (je dichter die Punkte, desto größer $|\psi_{nlm}|^2$) oder durch “Heat maps” (Farbcodierung für den Wert von $|\psi_{nlm}|^2$)

-

$$\{\text{Schnittebenen}\} \rightarrow |\psi_{nlm}|^2$$

2D-Punktwolken oder 2D-“Heat Maps”

-

$$\{\text{Oberfläche in 3D}\}$$

- Dies ist eine Fläche, auf der $|\psi_{nlm}|^2$ konstant ist (Iso-p-Fläche).

- Die eingeschlossene Wahrscheinlichkeit ist 90% (gängige Definition, kann auch ein anderer Wert sein)

$$\iiint dV |\psi_{nlm}|^2 = 0.9$$

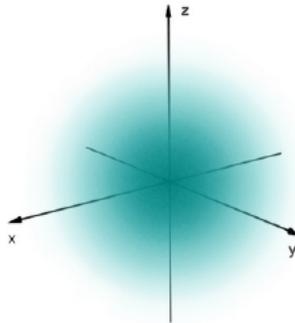
Dabei ist die Begrenzung des Integrationsvolumens eben diese Iso- p -Fläche:
 $\partial V = \text{Iso-}p\text{-Fläche.}$

Hier folgen einige Beispiele.

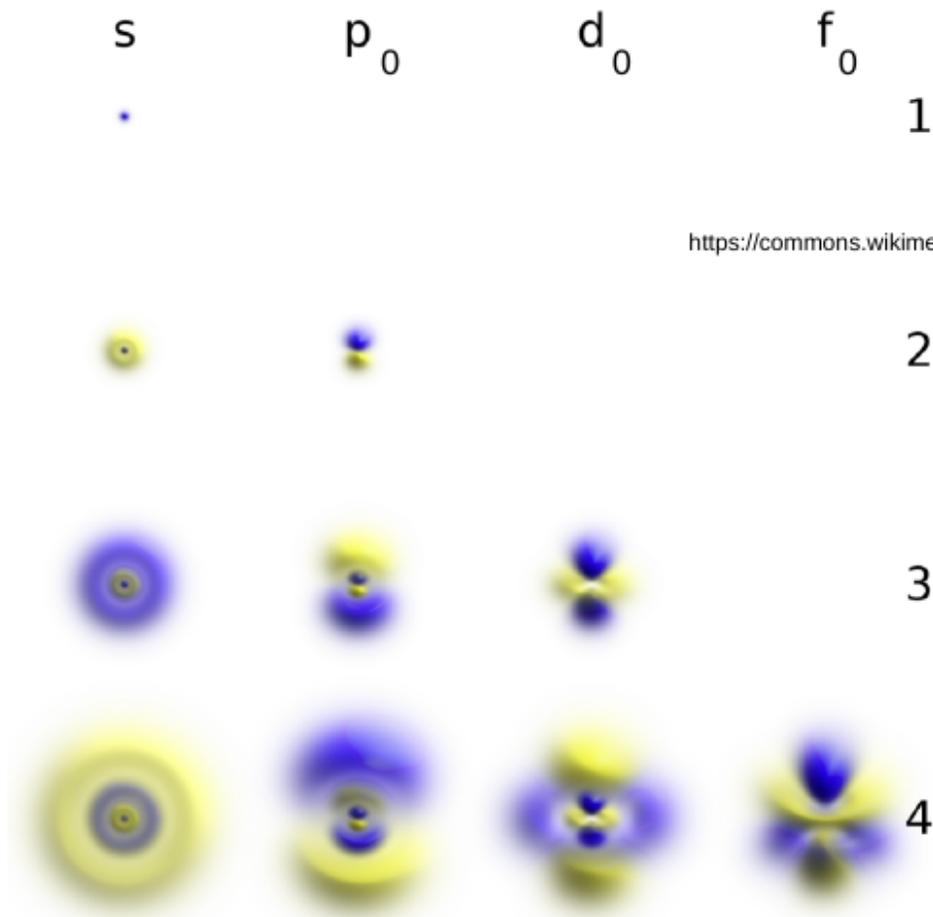
Zunächst eine Übersicht über die analytische Form der Eigenfunktionen für $n = 1, 2, 3$. Der Einfachheit halber wurden die p- und d-Orbitale in der chemischen Nomenklatur mit der Quantenzahl m indiziert, also nicht die Konstruktion mit Realteil und Imaginärteil durchgeführt.

n	l	m	chem.	Ψ_{nlm}	$\left(\rho = \frac{r}{a_B} \right)$
1	0	0	1s	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\rho}$	
2	0	0	2s	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} e^{-\rho/2} (2-\rho)$	
2	1	0	2p ₀	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} e^{-\rho/2} \rho \cos \theta$	
2	1	± 1	2p _{± 1}	$\mp \frac{1}{8\sqrt{\pi}} e^{-\rho/2} \rho \sin \theta e^{\pm i\phi}$	
3	0	0	3s	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} e^{-\rho/3} (27-18\rho+2\rho^2)$	
3	1	0	3p ₀	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} e^{-\rho/2} \rho(6-\rho)\cos \theta$	
3	1	± 1	3p _{± 1}	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} e^{-\rho/3} \rho(6-\rho)\sin \theta e^{\pm i\phi}$	
3	2	0	3d ₀	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} e^{-\rho/2} \rho^2(3\cos^2\theta-1)$	
3	2	± 1	3d _{± 1}	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} e^{-\rho/3} \rho^2 \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$	
3	2	± 2	3d _{± 2}	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} e^{-\rho/3} \rho^2 \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$	

Der Grundzustand (das 1s-Orbital) ist ja $\propto e^{-r}$ und die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte kann als eine radialsymmetrische Punkt看ke dargestellt werden, die zum Ursprung hin immer dichter wird:

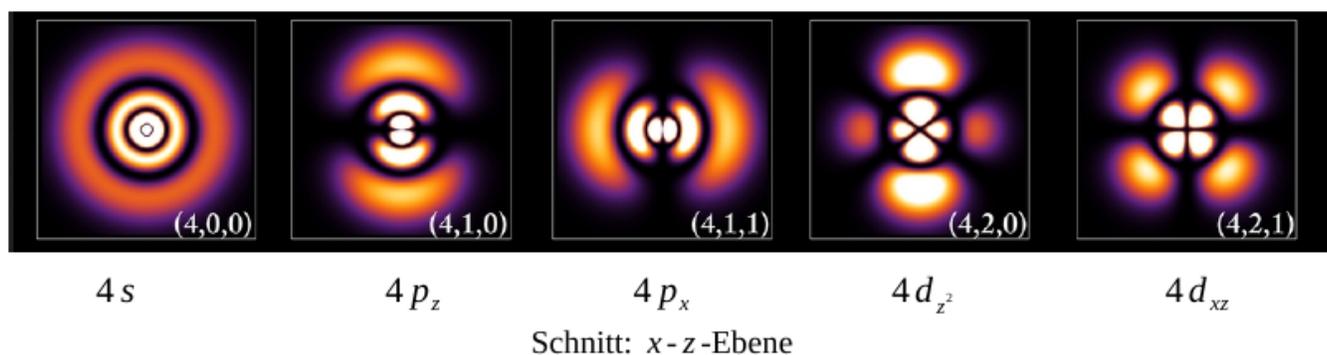
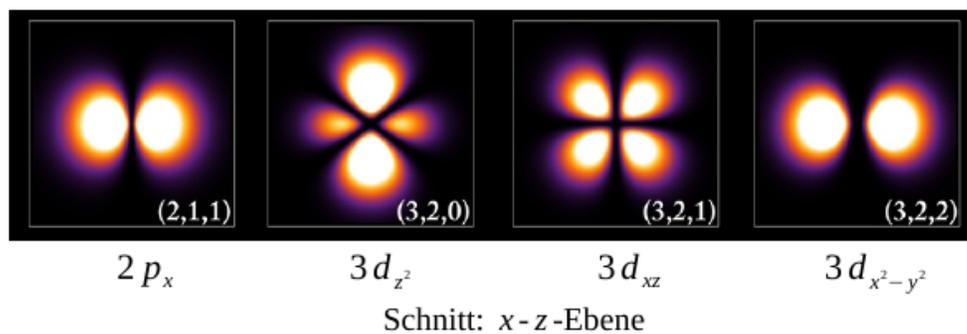
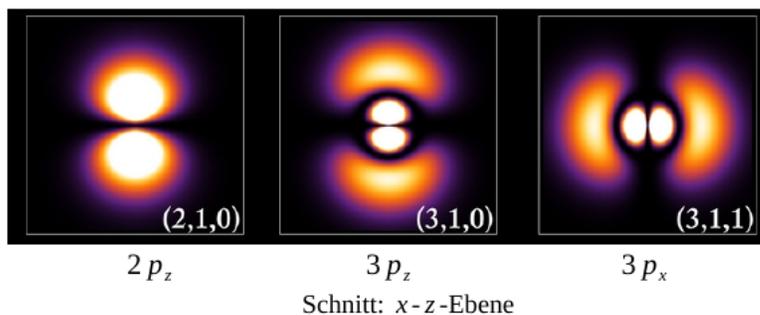
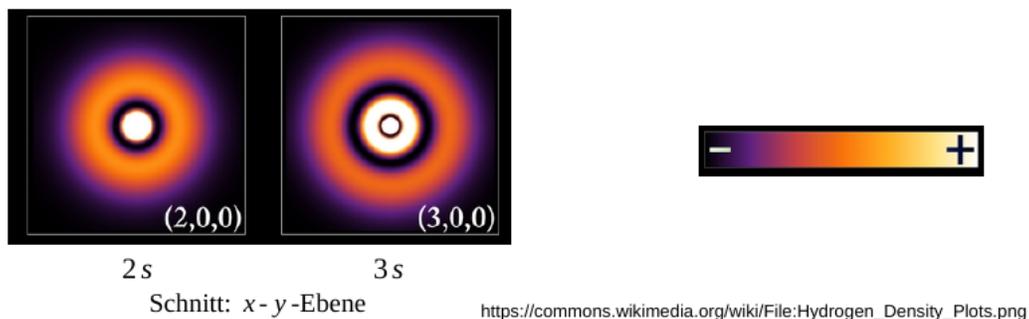


Hier sind Punkt看ken für $n = 1..4$, $l = 0..3$ (s,p,d,f) und $m = 0$ dargestellt. Die Farbe codiert das Vorzeichen der Wellenfunktion. Man sieht, dass die Ausdehnung der Orbitale rasch mit n ansteigt:



<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=69035277>

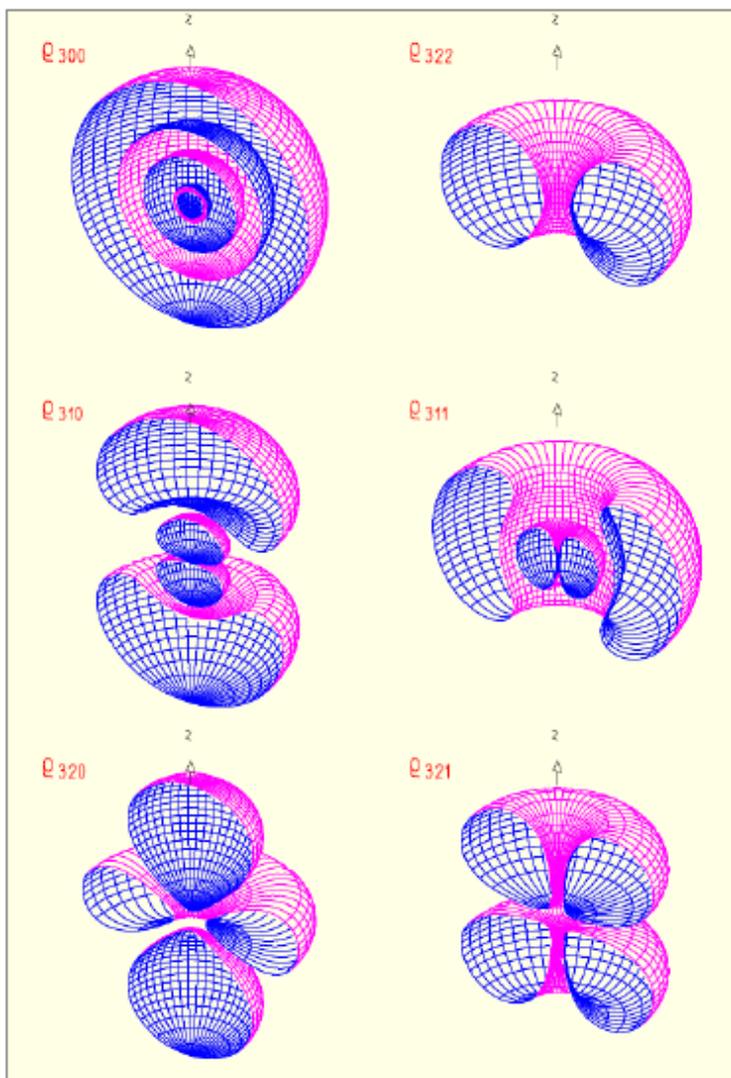
Oft reichen 2D-Schnittdarstellungen, denn die Orbitale sind symmetrisch. Auch erkennt man klarer, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte an gewissen Knotenflächen bzw. -linien Null ist:



Die Darstellung mit den Iso- p -Flächen ist wohl eine der gebräuchlichsten. Man beachte, dass in den meisten Fällen die Iso- p -Fläche aus isolierten Einzelflächen besteht, weil es eben Knotenflächen gibt. Also ist in dieser Darstellung beispielsweise das $2p$ -Orbital nicht die *eine* Hantel, die oft skizziert wird, sondern zwei isolierte Hantelteile.

	s ($\ell = 0$)	p ($\ell = 1$)			d ($\ell = 2$)				
	$m = 0$	$m = 0$	$m = \pm 1$		$m = 0$	$m = \pm 1$		$m = \pm 2$	
	s	p_z	p_x	p_y	d_{z²}	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	d_{x²-y²}
$n = 1$	•								
$n = 2$	•								
$n = 3$	•								
$n = 4$									
$n = 5$									

Man kann auch Schnitte durch die Iso- p -Flächen räumlich darstellen. Hier ist $\varrho_{nlm} = \psi_{nlm}^* \psi_{nlm}$.



Eine umfassende visuelle Darstellung der Wasserstoff-Orbitale mit allen zugehörigen Gleichungen finden Sie auf den Seiten des Orbitron-Projektes der U Sheffield:

<https://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/>

10 Atome in externen Feldern

Experimentell kann man nicht die Energieniveaus eines atomaren Systems direkt messen, sondern nur Übergänge zwischen diesen. In Bezug auf das H-Atom scheint die Situation ja zufriedenstellend geklärt zu sein: Die Bohrschen Energieniveaus beschreiben korrekt die Serienspektren der Balmer-, Lyman-Serie usw., und mit der Lösung der Schrödingergleichung sind diese Energieniveaus ohne zweifelhafte Ad-Hoc-Annahmen begründet. Allerdings haben wir eine ziemlich großen Grad an Entartung gefunden (n^2 Zustände für ein gegebenes n), und aus den obigen Serienspektren kann man gar nicht schließen, dass es all diese entarteten Zustände gibt.

In diesem Kapitel gehen wir zwei Erweiterungen nach.

Zum einen können wir externe Felder (insbesondere Magnetfelder) benutzen, um die Entartungen der Energieniveaus aufzuheben. Wir erwarten dann also auch mehr Linien in den Serienspektren, und diese können uns dann doch indirekt Rückschlüsse auf die einzelnen Energieniveaus geben. Dazu müssen wir den Hamiltonoperator um Wechselwirkungsterme mit externen Feldern ergänzen und den Effekt auf die Energie-Eigenfunktionen studieren.

Zum anderen hat man festgestellt, dass die obigen Serien auch ohne Felder bei "schärferem Hinschauen" noch mehr Linien enthalten, genauer: dass die ursprünglichen Linien aufgespaltet sind. Dies erzwingt eine Erweiterung des bisherigen Modells für das H-Atom um den Elektronenspin. Der Hamiltonoperator wird modifiziert werden, hier sind die Betrachtungen zur Wechselwirkungen von Ladungen mit Magnetfeldern notwendig.

Wir betrachten diese Effekte (externes Feld und Spin) nur für das H-Atom. Quantitativ sind die Effekte gar nicht so sehr groß, aber die gewonnenen Einsichten übertragbar auf kompliziertere Atome, wo dann auch diese Effekte quantitativ groß werden können.

10.1 Hamilton-Operator in externen Feldern

Es geht hier um (statische) \vec{E} und \vec{B} -Felder. Insbesondere \vec{B} -Felder sind geeignet, Energieniveaus zu "manipulieren".

Wir verwenden das elektrostatische Potenzial

$$\Phi(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad \vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}\Phi(\vec{r})$$

und das Vektorpotenzial

$$\vec{A}(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad \vec{B}(\vec{r}) = \text{rot}\vec{A} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad \text{und} \quad \text{div}\vec{A} = 0.$$

Der Hamilton-Operator für ein Punktteilchen mit Masse m und Ladung q in diesen Potenzialen ist gegeben durch

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}_{\text{kin}}^2 + q\Phi(\vec{r}) + V(\vec{r})$$

wobei der kinetische Impulsoperator \hat{p}_{kin} (klassisch wäre das der übliche Impuls $m\vec{v}$) wie folgt mit dem kanonischen Impulsoperator $\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$ zusammenhängt:

$$\hat{p}_{\text{kin}} = \hat{p} - q\vec{A}$$

Kanonischer und kinetischer Impuls sind also nicht mehr gleich. Die Begründung kommt aus dem Lagrange–Hamilton–Formalismus der klassischen Mechanik.

(Im wesentlichen konstruiert man die Lagrange–Funktion so, dass die korrekte Lorentz–Kraft $q\vec{v} \times \vec{B}$ in der Bewegungsgleichung herauskommt. Dann bestimmt man den kanonischen Impuls. Dieser wird nun “quantisiert”. Im Anhang zu diesem Kapitel sind zwei Seiten aus dem Lehrbuch Bartelmann et al *Theoretische Physik*, die dies erklären.)

10.2 “Normaler” Zeeman-Effekt im H-Atom

Eine Aufspaltung einer Spektrallinie in drei Linien in einem konstanten Magnetfeld nennt man “normaler” Zeeman–Effekt. Das Attribut “normal” wurde gewählt, weil sich dies auch klassisch erklären lässt (s. Kapitel 2), aber eigentlich tritt dieser Fall gar nicht so häufig auf.

Um diese Aufspaltung zu verstehen, leiten wir nun den Hamilton–Operator für das Elektron ($q = -e$) des Wasserstoffatoms in einem konstanten Magnetfeld ($\vec{B} = \text{konst.}$) her.

Das zugehörige Vektorpotenzial ist

$$\vec{A} = -\frac{1}{2}\vec{r} \times \vec{B} = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} yB_z - zB_y \\ zB_x - xB_z \\ xB_y - yB_x \end{pmatrix}$$

Check: bspw. $(\text{rot } \vec{A})_x = \frac{\partial}{\partial y} A_z - \frac{\partial}{\partial z} A_y = \frac{1}{2}B_x + \frac{1}{2}B_x = B_x$

Es liegt kein externes elektrostatisches Feld vor ($\Phi(\vec{r}) = 0$), also ist der Hamilton–Operator

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{1}{2m}(\hat{\vec{p}} + e\vec{A})^2}_{\text{“Störterme”}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} + \underbrace{\frac{e}{2m}(\hat{\vec{p}} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \hat{\vec{p}})}_{\text{“Störterme”}} + \frac{e^2}{2m}\vec{A}^2$$

[1] [2]

Für $\vec{A} = -\frac{1}{2}\vec{r} \times \vec{B}$ gilt:

$$\begin{aligned} \vec{A} \cdot \hat{\vec{p}} = \hat{\vec{p}} \cdot \vec{A} &= -\frac{1}{2}\hat{\vec{p}} \cdot (\vec{r} \times \vec{B}) \\ & \quad (\vec{A} \text{ und } \hat{\vec{p}} \text{ kommutieren in diesem Spezialfall!}) \\ &= -\frac{1}{2}\vec{B} \cdot (\hat{\vec{p}} \times \vec{r}) \quad (\text{Spatprodukt}) \\ &= +\frac{1}{2}\vec{B} \cdot \hat{\vec{L}} = \frac{1}{2}\hat{\vec{L}} \cdot \vec{B} \end{aligned}$$

Also ist

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \underbrace{\frac{\mu_B}{\hbar}\hat{\vec{L}} \cdot \vec{B}}_{\text{[1]}} + \underbrace{\frac{e^2}{8m}(\vec{r} \times \vec{B})^2}_{\text{[2]}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Dabei ist

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \quad \text{das Bohrsche Magnetron.}$$

Zur Bedeutung der beiden Terme:

- 1 ein klassisches Elektron auf Kreisbahn hat ein magnetisches Moment

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \vec{L}$$

Dann ist die klassische WW-Energie mit \vec{B} -Feld

$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m} \vec{L} \cdot \vec{B}$$

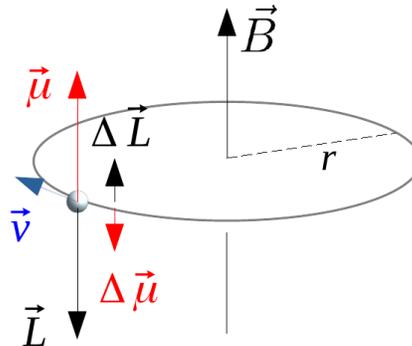
(Erinnerung an Physik 2). Der Term 1 ist diese klassische WW-Energie einfach direkt quantisiert:

$$\frac{e}{2m} \vec{L} \cdot \vec{B} \rightarrow \frac{e}{2m} \hat{L} \cdot \vec{B}$$

Größenordnung: Sei $B \sim 1$ T. Ein qm Drehimpuls ist $|\vec{L}| \sim \hbar$, damit ist ($\hbar \sim 10^{-34}$ Js, $m \sim 10^{-30}$ kg):

$$\Delta E \sim \frac{e\hbar}{m} 1 \text{ T} \quad \left[\text{in eV: } \frac{10^{-34}}{10^{-30}} = 10^{-4} \text{ eV} \right]$$

- 2 ist der diamagnetische Term mit folgender klassischer Erklärung: Auf ein Elektron auf einer Kreisbahn wirkt senkrecht das Magnetfeld. Die Lorentz-Kraft $-e\vec{v} \times \vec{B}$ wirkt zusätzlich zentripetal (wenn $\vec{L} \uparrow \vec{B}$) oder zusätzlich zentrifugal (wenn $\vec{L} \downarrow \vec{B}$). Der Bahnradius bleibt konstant, nur die Bahngeschwindigkeit v wird größer ($\vec{L} \uparrow \vec{B}$) oder kleiner ($\vec{L} \downarrow \vec{B}$) (Physik 2). Illustriert ist dies für den Fall $\vec{L} \uparrow \vec{B}$:



In beiden Fällen folgt

$$\Delta \vec{\mu} = -\frac{e^2 r^2}{4m} \vec{B},$$

also die Änderung des magnetischen Momentes ist entgegen der Richtung des angelegten Feldes, und damit

$$\Delta E_{\text{dia}} = \frac{e^2 r^2}{4m} B^2.$$

Größenordnung: Sei wieder $B \sim 1$ T. Der Bahnradius ist $r \sim a_B \sim 10^{-10}$ m. Damit ist

$$\Delta E_{\text{dia}} \sim 10^{-10} \text{ eV}.$$

sehr klein! .

Im folgenden vernachlässigen wir Term $\boxed{2}$:

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\hat{H}_0 \text{ ungestörtes H-Atom}} + \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{\vec{L}} \cdot \vec{B}$$

Nun: $\vec{B} \parallel \hat{e}_z$, also

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{\mu_B B}{\hbar} \hat{L}_z$$

Die Zustände $|nlm\rangle$ oder $\langle \vec{x} | nlm \rangle = \psi_{nlm}$ sind Eigenzustände von \hat{H}_0 und von \hat{L}_z , also auch von \hat{H} !

$$\hat{H} |nlm\rangle = (E_n + \mu_B B m) |nlm\rangle$$

Die neuen Energie-Eigenwerte $E_{nm} = E_n + \mu_B B m$ sind nun von n und m abhängig. Jedes Bohr-Schrödinger-Energieniveau spaltet also in $(2n - 1)$ neue Niveaus auf (max. Anzahl an Werten für m).

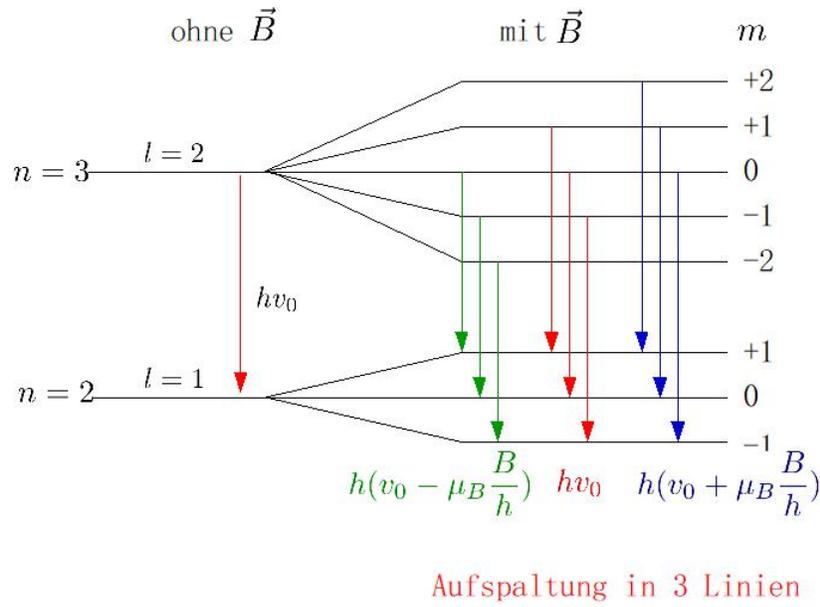
Um den Effekt auf das Linienspektrum zu bestimmen, benötigen wir eine Regel für mögliche Übergänge $|n'l'm'\rangle \rightarrow |nlm\rangle + \text{Photon}$. Ein Photon trägt einen Drehimpuls $L_{\text{ph}}^2 = \hbar^2 k(k+1)$ mit $k = 1$, dessen z -Komponente die Werte $-\hbar$, 0 und $+\hbar$ annehmen kann.

Drehimpulserhaltung im Übergangsprozess führt dann zu den **Auswahlregeln**:

- $\Delta l = l' - l = \pm 1$
- $\Delta m = m' - m = 0$ und ± 1
- Δn beliebig

Eine genauere Begründung dieser Regeln können wir hier nicht liefern.

Das führt nun dazu, dass eine Übergangslinie immer nur in 3 Linien aufspaltet (nicht mehr!), dies entspricht also dem klassischen Resultat (s. Kap. 2). Illustriert ist dies für den Übergang $|3\ 2\ m'\rangle \rightarrow |2\ 1\ m\rangle + \text{Photon}$:



10.3 H-Atom mit Spin

Ein empirischer Befund ist nun, dass auch freie Elektronen ein intrinsisches magnetisches Moment tragen, welches man auch durch Wechselwirkungen mit einem externen Magnetfeld nachweisen konnte. Wie wir uns in Erinnerung gerufen haben, sind klassische magnetische Momente von geladenen Teilchen mit Drehimpulsen verknüpft. Das intrinsische magnetische Moment gehört nun zu einem intrinsischen Drehimpuls \vec{S} (Spin) mit Quantenzahl $s = 1/2$. Das hat folgende Konsequenzen:

- Spin $\frac{1}{2}$ hat keine Ortsraumdarstellung (s. Kap. 8) \rightarrow abstrakter 2-dim. Hilbert-Raum nötig
- “Gesamt”-Quantenzustand” im H-Atom ist ein Produktzustand in einem Produkt-Hilbertraum

$$|nlm\rangle |sm_s\rangle \quad \left(s = \frac{1}{2}\right),$$

wo gewissermaßen an einen Eigenzustand $|nlm\rangle$ noch ein Spinanteil $|\frac{1}{2}m_s\rangle$ angeheftet wird.

Üblich ist auch, den ersten Teil in der Ortsdarstellung zu geben, den zweiten Teil in der Matrixdarstellung (Spinvektor)

$$\psi_{nlm}(\vec{x}) \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}_{\text{Spin}}$$

- Unser bisheriger Hamiltonoperator muss als Produktoperator geschrieben werden:

$$\hat{H}_0^{(s)} = \underbrace{\hat{H}_0}_{\text{wirkt im Ortsraum}} \otimes \underbrace{\mathbb{1}_{\text{Spin}}}_{\text{wirkt im Spinraum}}$$

Die Eigenzustände von $\hat{H}_0^{(s)}$ sind

$$\begin{aligned} |nlm\rangle \left| \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right\rangle &= |nlm\rangle \left| \frac{1}{2} \uparrow \right\rangle \hat{=} \psi_{nlm}(\vec{x}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \\ |nlm\rangle \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle &= |nlm\rangle \left| \frac{1}{2} \downarrow \right\rangle \hat{=} \psi_{nlm}(\vec{x}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Ein beliebiger Zustand $|\psi\rangle$ im Produkt-Hilbertraum ist eine allgemeine Linearkombination dieser EZ:

$$|\psi\rangle \hat{=} \sum_{nlm} a_{nlm} \psi_{nlm}(\vec{x}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \sum_{nlm} b_{nlm} \psi_{nlm}(\vec{x}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(\vec{x}) \\ \psi_{\downarrow}(\vec{x}) \end{pmatrix} \quad \text{Spinor}$$

Ein Spinor (in Ortsdarstellung) ist also ein zweikomponentiger Vektor. Jede Komponente ist eine Schrödinger-Wellenfunktion, oben für spin-up und unten für spin-down.

- In der Ortsdarstellung: Die Operatoren $\hat{H}_0, \hat{L}, \hat{p}$ enthalten Ableitungsoperatoren, die auf die einzelnen Komponenten von $\begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ \psi_{\downarrow} \end{pmatrix}$ wirken.

Bsp.:

$$\hat{p}_x \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(x) \\ \psi_{\downarrow}(x) \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} \psi'_{\uparrow}(x) \\ \psi'_{\downarrow}(x) \end{pmatrix}$$

- Spinoperatoren wirken als 2 × 2-Matrizen auf den Vektor $\begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ \psi_{\downarrow} \end{pmatrix}$

Bsp.: Siehe Kap. 8. Die 2 × 2-Matrix für den Operator der Spin-z-Komponente ist

$$\mathbb{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

also ist

$$\mathbb{S}_z \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(x) \\ \psi_{\downarrow}(x) \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(x) \\ -\psi_{\downarrow}(x) \end{pmatrix}.$$

Spin und magnetisches Moment

Wir haben gesehen, dass klassisch magnetisches Moment und (Bahn-)Drehimpuls verknüpft sind durch

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \vec{L}$$

Also wird wohl ein äquivalente Beziehung für den Spin sein:

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m} \vec{S}$$

Überraschend ist, dass $g_s = 2$. (Dies war schon 1921 als empirisch nötig erkannt. Eine saubere Begründung dafür geht über die relativistische Dirac-Gleichung.)

g_s heißt **Landé-Faktor des Elektrons oder anomales magnetisches Moment des Spins**.

Sowohl $\vec{\mu}$ als auch $\vec{\mu}_s$ koppeln an das Magnetfeld mit einem Energiebeitrag $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ bzw. $-\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$, so dass wir für den Hamiltonoperator im Produkt-Hilbertraum unter Einfluss eines konstanten Magnetfeldes schreiben können:

$$\hat{H}^{(s)} = \hat{H}_0^{(s)} + \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{L} \cdot \vec{B} \quad (\otimes \mathbb{1}_{\text{Spin}}) \quad + \quad (\mathbb{1}_{\text{Ort}} \otimes) g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{S} \cdot \vec{B}$$

schreibe dies gewöhnlich nicht aus

Wie bereits gesagt, wirkt \hat{L} nur im Ortsraum und \hat{S} nur im Spinraum. Wir schreiben nun \hat{S} in Matrixdarstellung (Kap. 8.3), Fall $l = 1/2$):

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix} \quad (\text{Pauli-Matrizen})$$

Damit ist in verkürzter Schreibweise

$$\hat{H}^{(s)} = \hat{H}_0^{(s)} + \underbrace{\frac{\mu_B}{\hbar} \hat{L} \cdot \vec{B} + \frac{g_s}{2} \mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B}}_{\hat{H}_B^{(s)}} \quad (g_s = 2)$$

zuSGI für $\vec{B} \parallel \hat{e}_z$

Wir schreiben in voller Ausführlichkeit die Eigenwertgleichung für den Spinor in diesem Fall:

$$\left[\left(\hat{H}_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} B \hat{L}_z \right) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \mu_B B \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \psi_\uparrow \\ \psi_\downarrow \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_\uparrow \\ \psi_\downarrow \end{pmatrix}$$

Dies führt auf 2 entkoppelte Gleichungen für spin-up und spin-down:

$$\begin{aligned} \left(\hat{H}_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} B \hat{L}_z + \mu_B B \right) \psi_\uparrow &= E \psi_\uparrow \\ \left(\underbrace{\hat{H}_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} B \hat{L}_z}_{\text{Ortsanteil}} - \underbrace{\mu_B B}_{\text{Spinanteil}} \right) \psi_\downarrow &= E \psi_\downarrow \end{aligned}$$

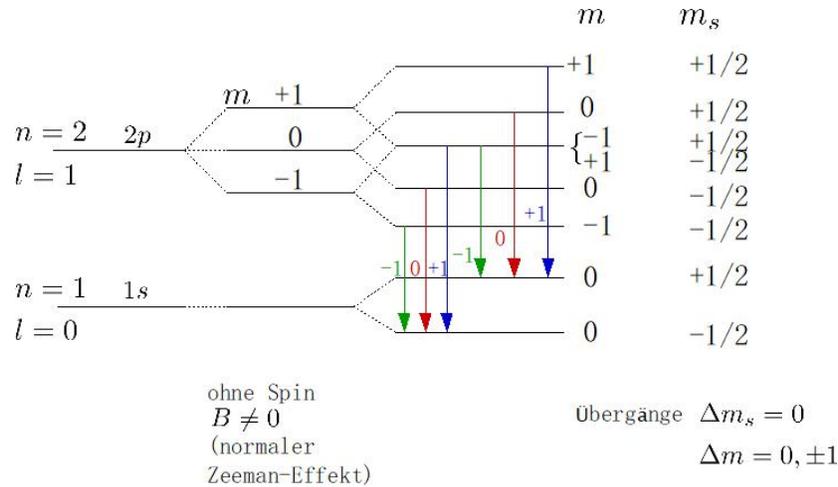
Der Ortsanteil ist ja wie im normalen Zeeman-Fall, Kap. 10.2. Der Spinanteil ist eine Konstante, verschiebt die Energie positiv für spin-up und negativ für spin-down.

ψ_{nlm} für $\psi_{\uparrow(\downarrow)}$ sind immer noch Lösungen:

$$\begin{aligned} \psi_\uparrow &= \psi_{nlm} \text{ mit } E_{nm}^\uparrow = -\frac{E_{\text{Ry}}}{n^2} + \mu_B B(m+1) \\ \psi_\downarrow &= \psi_{nlm} \text{ mit } E_{nm}^\downarrow = -\frac{E_{\text{Ry}}}{n^2} + \mu_B B(m-1) \end{aligned}$$

Diese Aufspaltung der Spektrallinien heißt **Paschen-Back-Effekt**.

Wir illustrieren die Aufspaltung für den Übergang $|2\ 1\ m'\rangle \left| \frac{1}{2}\ m'_s \right\rangle \rightarrow |1\ 0\ m\rangle \left| \frac{1}{2}\ m_s \right\rangle + \text{Photon}$:



Frequenzverschiebung (Zahlen an den Pfeilen) in Einheiten von $\frac{\mu_B B}{h}$.

Obwohl die Energieniveaus zahlreicher aufgespalten sind als zuvor, gibt es im Übergangsspektrum keine Veränderung gegenüber dem normalen Zeeman-Effekt (was eine Konsequenz der Auswahlregeln ist). Auf diese Weise kann man also nicht die Existenz des Elektronenspins nachweisen. Allerdings müssen wir die Auswahlregeln noch ergänzen:

Auswahlregel für Spin:

- $\Delta m_s = m'_s - m_s = 0$

Interpretation: Ein Photon kann den Elektronenspin nicht “umklappen”.

10.4 H-Atom mit Spin: Korrekturen der Energieniveaus für $B = 0$

In den Betrachtungen des letzten Abschnittes spielte der Spin des Elektrons für die Energieniveaus im Falle $B = 0$ keine Rolle, sie blieben unverändert (wir erinnern uns: $\hat{H}_0^{(s)} = \hat{H}_0 \otimes \mathbb{1}_{\text{Spin}}$). Das Spektrum der Energieniveaus des H-Atoms mit Spin ist aber komplizierter, denn der Hamilton-Operator $\hat{H}_0^{(s)}$ erhält nun Anteile, die den Ortsraum und den Spinraum koppeln. Dies nennt man die **Feinstruktur** der Energieniveaus des H-Atoms.

In diesem Abschnitt besprechen wir die Feinstruktur im Fall $B = 0$, und im nächsten die weitere Aufspaltung der Energieniveaus für $B \neq 0$. Die Herleitungen sind jedoch nicht sehr ausführlich, weil uns an manchen Stellen noch ein paar Techniken fehlen.

Die Feinstruktur der Energieniveaus ist vollständig in der Lösung für die **relativistische Dirac-Gleichung** des Elektrons im Coulomb-Potenzial enthalten. Dies ist eine Gleichung, in der die Wellenfunktion des Elektrons über einen 4-komponentigen Spinor beschrieben wird: 2 Komponenten beschreiben das Elektron mit Spin wie in Kap. 10.2 eingeführt und 2 Komponenten beschreiben das Anti-Elektron (Positron) mit Spin. In einer relativistischen Beschreibung sind also Teilchen und Antiteilchen miteinander verknüpft!

Feinstruktur

Man kann die Feinstruktur-Korrekturen systematisch in einen kleinen, dimensionslosen Parameter entwickeln. Dies ist die **Sommerfeld-Feinstrukturkonstante**

$$\alpha_{\text{FS}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{e^2}{2\epsilon_0 h c} \approx \frac{1}{137}.$$

Die führenden Korrekturen an den Bohr-Schrödinger-Energieniveaus E_n sind von der Größenordnung

$$\alpha_{\text{FS}}^2 E_{\text{Ry}} \quad \text{mit} \quad E_{\text{Ry}} = \frac{e^4 m}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} = \frac{1}{2} \alpha_{\text{FS}}^2 m c^2$$

Diese Korrekturen kann man über zusätzliche Terme $\Delta\hat{H}^{(s)}$ verstehen, die zum Hamilton-Operator $\hat{H}_0^{(s)}$ im Produkt-Hilbertraum von Ort und Spin hinzukommen.

Wir suchen nun also eine Lösung der zuSGI mit Korrekturtermen $\Delta\hat{H}^{(s)}$ im Hamilton-Operator

$$\Delta\hat{H}^{(s)} = \hat{H}_{\text{LS}} + \hat{H}_{\text{rel}} + \hat{H}_{\text{Darwin}}.$$

“Spin-Bahn-Term” + “relat. Korrektur der kin. Energie” + “Darwin-Term”

10.4.1 Spin-Bahn-Term

Der Spin-Bahn-Term ist gegeben durch

$$\hat{H}_{\text{LS}} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 c^2 m^2} \frac{\vec{L} \cdot \vec{S}}{r^3} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 c^2 m^2 a_{\text{B}}^3} \frac{\vec{L} \cdot \vec{S}}{\rho^3} \quad (\rho = r/a_{\text{B}})$$

benutze nun

$$a_{\text{B}} = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi e^2 m} \quad \text{und damit}$$

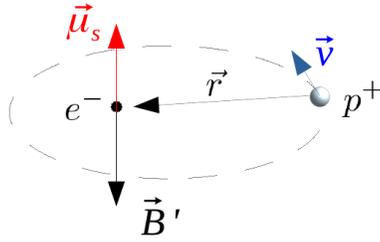
$$\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 c^2 m^2 a_{\text{B}}^3} = \frac{e^8 \pi^2 m}{8\epsilon_0^4 \hbar^6 c^2} = \alpha_{\text{FS}}^2 E_{\text{Ry}} \frac{4\pi^2}{h^2}$$

und erhalte

$$\hat{H}_{\text{LS}} = \alpha_{\text{FS}}^2 E_{\text{Ry}} \underbrace{\frac{1}{\hbar^2} (\vec{L} \cdot \vec{S})}_{\text{dimensionslos}} \frac{1}{\rho^3}$$

In dieser Form sieht man klar, dass der Spin-Bahn-Term Korrekturen der Größenordnung $O(\alpha_{\text{FS}}^2)$ zu den Bohr-Schrödinger-Energieniveaus liefert. Diese sind selbst von der Größenordnung $O(E_{\text{Ry}}) = O(\alpha_{\text{FS}}^2 m c^2)$.

Erklärung: Den Spin-Bahn-Term kann man klassisch verstehen. Im Bezugssystem des e^- läuft das Proton um das Elektron und erzeugt einen Kreisstrom. Jeder Strom erzeugt ein Magnetfeld im Raum. Man kann das aus Physik 2 bekannte Gesetz von Biot-Savart für eine



Kreisstrom, erzeugt Magnetfeld:

$$\vec{B}' = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{\vec{r} \times \vec{v}}{r^3} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 m c^2} \frac{\vec{L}}{r^3}$$

Wechselwirkung mit mag. Moment des Spins

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m} \vec{S}$$

bewegte Punktladung q umschreiben und erhält

$$\vec{B}' = \frac{\mu_0}{4\pi} q \frac{\vec{v} \times \vec{r}}{r^3} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} q \frac{\vec{v} \times \vec{r}}{r^3} \left(c^2 = \frac{1}{\mu_0 \epsilon_0} \right)$$

Hier ist \vec{r} der Vektor von der Punktladung zu einem beliebigen Raumpunkt. Also erzeugt der Kreisstrom des Protons auch ein Magnetfeld am Ort des (ruhenden) Elektrons, und dieses wechselwirkt mit dem magnetischen Moment des Elektronenspins $\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m} \vec{S}$ mit einer Energie

$$\Delta E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}' .$$

Quantenmechanisch wird daraus

$$\hat{H}_{LS} = -\frac{1}{2} \hat{\mu}_s \cdot \vec{B}' = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 c^2 m^2} \frac{\hat{L} \cdot \hat{S}}{r^3}$$

Die korrekte relativistische Behandlung des beschleunigten Bezugssystems liefert noch den Faktor 1/2 (Thomas-Faktor).

Man sieht auf diese Weise, warum der Spin des Elektrons auch mit dem Bahndrehimpuls des Elektrons wechselwirkt: der Spin koppelt an das durch die Bahnbewegung erzeugte Magnetfeld.

10.4.2 Relativistische Korrektur der kinetischen Energie

Der Term zur relativistischen Korrektur ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{rel}} &= -\frac{\hat{p}^4}{8m^3 c^2} \\ &= -\frac{1}{4} \alpha_{\text{FS}}^2 E_{\text{Ry}} \underbrace{\frac{\hat{p}^4}{\left(\frac{\hbar}{a_{\text{B}}}\right)^4}}_{\text{dimensionslos}} \end{aligned}$$

Erklärung: über die relativistische kinetische Energie eines Punktteilchens:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{kin}} &= \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2 = mc^2 \left(\sqrt{\frac{p^2}{m^2 c^2} + 1} - 1 \right) \\
 &\approx mc^2 \left(1 + \frac{p^2}{2m^2 c^2} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m^4 c^4} - 1 \right) \\
 &= \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m^3 c^2}
 \end{aligned}$$

\hat{H}_{rel} ist also einfach der quantisierte ($p \rightarrow \hat{p}$) Korrekturterm zur nichtrelativistischen kinetischen Energie.

10.4.3 Darwin-Term

Der Darwin-Term ist gegeben durch

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{\text{Darwin}} &= \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} V_{\text{Coulomb}}(r) = \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \frac{e^2}{\epsilon_0} \delta(\vec{r}) \\
 &= \pi \alpha_{\text{FS}}^2 E_{\text{Ry}} \underbrace{\delta\left(\frac{\vec{r}}{a_{\text{B}}}\right)}_{\text{dimensionslos}}
 \end{aligned}$$

Erklärung: etwas obskur

Auf Längenskalen $\Delta x \sim \frac{\hbar}{mc} \sim 10^{-12}$ m zeigt das relativistische e^- ein ‘‘Zitterbewegung’’
 $\rightarrow e^-$ nimmt ein radiales Potenzial etwas ausgeschmiert wahr.

Letzendlich: Term ist in Dirac-Gleichung enthalten, und ist an dieser Stelle wichtig, weil er auch $\propto \alpha_{\text{FS}}^2$ ist.

10.4.4 Korrekturen in den Energieniveaus

Zur Behandlung dieser Feinstruktur-Terme in der SGI benötigt man Techniken, die wir hier nicht genauer herleiten und besprechen, sondern nur kurz anreißen.

Kopplung von Drehimpulsen zur Behandlung des Spin-Bahn-Terms:

Man kann den Produktzustand eines Elektrons $|lm\rangle \left| \frac{1}{2} m_s \right\rangle$ mit den Quantenzahlen (l, m) für den Bahndrehimpuls und den Quantenzahlen $(s = \frac{1}{2}, m_s)$ für den Spindrehimpuls als Summe über neue Quantenzustände $|jm_j l s\rangle$ ausdrücken. Diese haben als Quantenzahlen jetzt j (Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$) und m_j (Quantenzahl von \hat{J}_z), sowie die bekannten Quantenzahlen l und $s = \frac{1}{2}$:

$$|lm\rangle \left| \frac{1}{2} m_s \right\rangle = \sum_j c_j \left| jm_j l \frac{1}{2} \right\rangle$$

Dabei gilt:

j Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses

$$j = l \pm \frac{1}{2}$$

m_j Magnetische Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses

$$m_j = m + m_s$$

c_j heißen **Clebsch–Gordan–Koeffizienten**

Ebenso gilt invers eine Zerlegung:

$$\left| j m_j l \frac{1}{2} \right\rangle = \sum_m d_m |l m\rangle \left| \frac{1}{2} m_s \right\rangle . \quad (\text{Z})$$

mit $m_s = m_j - m$, und die d_m sind inverse Clebsch–Gordan–Koeffizienten.

Anstatt die Theorie hinter der Drehimpulskopplung und den Clebsch–Gordan–Koeffizienten auszubreiten, geben wir hier Beispiele für die Bahndrehimpuls–Spin–Kopplung für $l = 0, 1$ und 2 (entsprechend den diskutierten Beispielen später).

$$|l m\rangle \left| \frac{1}{2} m_s \right\rangle = \sum_j c_j \left| j m_j l \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$|0 0\rangle \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$|1 \pm 1\rangle \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \left| \frac{3}{2} \pm \frac{3}{2} 1 \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$|1 \pm 1\rangle \left| \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \left| \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2} 1 \frac{1}{2} \right\rangle \pm \sqrt{\frac{2}{3}} \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 1 \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$|1 0\rangle \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left| \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2} 1 \frac{1}{2} \right\rangle \mp \sqrt{\frac{1}{3}} \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 1 \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$|2 \pm 2\rangle \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \left| \frac{5}{2} \pm \frac{5}{2} 2 \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$|2 \pm 2\rangle \left| \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{5}} \left| \frac{5}{2} \pm \frac{3}{2} 2 \frac{1}{2} \right\rangle \pm \sqrt{\frac{4}{5}} \left| \frac{3}{2} \pm \frac{3}{2} 2 \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$|2 \pm 1\rangle \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{4}{5}} \left| \frac{5}{2} \pm \frac{3}{2} 2 \frac{1}{2} \right\rangle \mp \sqrt{\frac{1}{5}} \left| \frac{3}{2} \pm \frac{3}{2} 2 \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$|2 \pm 1\rangle \left| \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{5}} \left| \frac{5}{2} \pm \frac{1}{2} 2 \frac{1}{2} \right\rangle \pm \sqrt{\frac{3}{5}} \left| \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2} 2 \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$|2 0\rangle \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{3}{5}} \left| \frac{5}{2} \pm \frac{1}{2} 2 \frac{1}{2} \right\rangle \mp \sqrt{\frac{2}{5}} \left| \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2} 2 \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\left| j m_j l \frac{1}{2} \right\rangle = \sum_m d_m |l m\rangle \left| \frac{1}{2} m_s \right\rangle$$

$$\left| \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2} 1 \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} |1 \pm 1\rangle \left| \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |1 0\rangle \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 1 \frac{1}{2} \right\rangle = \pm \sqrt{\frac{2}{3}} |1 \pm 1\rangle \left| \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right\rangle \mp \sqrt{\frac{1}{3}} |1 0\rangle \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\left| \frac{5}{2} \pm \frac{3}{2} 2 \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{5}} |2 \pm 2\rangle \left| \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{4}{5}} |2 \pm 1\rangle \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\left| \frac{3}{2} \pm \frac{3}{2} 2 \frac{1}{2} \right\rangle = \pm \sqrt{\frac{4}{5}} |2 \pm 2\rangle \left| \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right\rangle \mp \sqrt{\frac{1}{5}} |2 \pm 1\rangle \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\left| \frac{5}{2} \pm \frac{1}{2} 2 \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{5}} |2 \pm 1\rangle \left| \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}} |2 0\rangle \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\left| \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2} 2 \frac{1}{2} \right\rangle = \pm \sqrt{\frac{3}{5}} |2 \pm 1\rangle \left| \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right\rangle \mp \sqrt{\frac{2}{5}} |2 0\rangle \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle$$

Diese neuen Quantenzustände $|jm_jls\rangle$ sind Eigenzustände von $\hat{J}^2, \hat{L}^2, \hat{S}^2$ und damit auch von $\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}$, weil gilt:

$$\begin{aligned}\hat{J}^2 &= (\hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}})^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} \\ \rightarrow \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} &= \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)\end{aligned}$$

Sie sind also auch Eigenzustände des Störoperators \hat{H}_{LS} .

Störungstheorie:

Korrekturen in den Eigen-Energien E des Problems $\hat{H}\psi = E\psi$ aufgrund einer kleinen Störung im Hamilton-Operator $\hat{H} \rightarrow \hat{H} + \Delta\hat{H}$ sind approximativ

$$\Delta E \approx \langle \psi | \Delta\hat{H} | \psi \rangle, \quad (\text{S})$$

wenn $|\psi\rangle$ nicht entartet sind, oder wenigstens $\langle \psi_i | \Delta\hat{H} | \psi_j \rangle \sim \delta_{ij}$ gilt (wobei ψ_i, ψ_j entartete EZ zum Eigenwert E sind)

Die Strategie ist nun folgende: Die Quantenzustände $|jm_jl\frac{1}{2}\rangle$ sind nicht nur EZ von \hat{H}_{LS} , sondern auch vom Winkelanteil des gesamten Hamiltonoperators. Nun wertet man die zugehörige Energieverschiebung über die Störungstheorieformel (S) aus, wobei die $|\psi\rangle$ aus dem Radialanteil unserer bekannten Schrödinger-Lösung aufgebaut ist, und der Winkel-Spin-Anteil gemäß der Zerlegung (Z). Der Stör-Hamiltonoperator ist $\Delta\hat{H}^{(s)} = \hat{H}_{\text{LS}} + \hat{H}_{\text{rel}} + \hat{H}_{\text{Darwin}}$.

Die Rechnung ist durchaus länger und nicht so erhellend. Das zentrale Ergebnis ist, dass die neuen Energieniveaus nicht mehr nur von der Hauptquantenzahl n abhängen, sondern auch von der Quantenzahl j des Gesamtdrehimpulses. Man findet

$$\begin{aligned}\Delta E \equiv \Delta E_{nj} &= \alpha_{\text{FS}}^2 E_{\text{Ry}} \frac{1}{n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right) \\ \text{also} \\ E_{nj} &= E_{\text{Ry}} \left(-\frac{1}{n^2} + \alpha_{\text{FS}}^2 \frac{1}{n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right) \right)\end{aligned}$$

Die Entartung der Bohr-Schrödinger-Energieniveaus bezüglich l ist also teilweise aufgehoben. In der Skizze ist dies dargestellt. Die Quantenzahlen (nl) sind in der chemischen Nomenklatur gegeben, mit Spin ist dann noch die Quantenzahl j tiefgestellt. Die Verschiebung der Energieniveaus ist in Einheiten von $\alpha_{\text{FS}}^2 E_{\text{Ry}}$ angegeben.

<u>Schrödinger (nl)</u>	<u>Schrödinger + FS (nl_j)</u>	$\Delta E(\alpha_{\text{FS}}^2 E_{\text{Ry}})$
<u>3s, 3p, 3d</u>		$-\frac{1}{108} - \frac{1}{324}$
<u>2s, 2p</u>		$-\frac{1}{64}$
<u>1s</u>		$-\frac{5}{64}$
		$-\frac{1}{4}$

Nachtrag:

Die exakte Lösung der Dirac-Gleichung im Coulomb-Potenzial (auch kompliziert!) liefert die Eigen-Energien

$$E_{n,j}^{\text{Dirac}} = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \frac{\alpha_{\text{FS}}^2}{(n-(j+1/2) + \sqrt{(j+1/2)^2 - \alpha_{\text{FS}}^2})^2}}}$$

Eine Entwicklung in α_{FS} liefert

$$E_{n,j}^{\text{Dirac}} \approx \underbrace{mc^2}_{\text{Ruheenergie}} - \underbrace{\frac{mc^2}{2n^2} \alpha_{\text{FS}}^2}_{\text{Bohr}} + \underbrace{mc^2 \alpha_{\text{FS}}^4 \frac{1}{2n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right)}_{\text{Feinstruktur}}.$$

Da ist also “alles drin”. Kurioserweise hat Sommerfeld (1916) das gleiche Spektrum herleiten können, mit den Methoden aus Kap. 3.3, wobei er nur die nichtrelativistische kinetische Energie des Elektrons auf der Ellipsenbahn durch die relativistische ersetzt hat.

Michelson und Morley mit ihrem berühmten Interferometer haben bereits 1887 (!) festgestellt, dass die rote Balmerlinie (also der Übergang $n = 3 \rightarrow 2$) in zwei Linien aufgespalten ist. Vermutlich war die Präzision des Interferometers gerade groß genug, die Aufspaltung des $n = 2$ -Niveaus zu sehen ($\approx 0.06 \alpha_{\text{FS}}^2 E_{\text{Ry}}$), aber nicht die des $n = 3$ -Niveaus ($\approx 0.01 \alpha_{\text{FS}}^2 E_{\text{Ry}}$).

10.5 Feinstruktur+Magnetfeld

Nun kommt zum Hamilton-Operator der Magnetfeld-Term hinzu:

$$\hat{H}^{(s)} = \hat{H}_0^{(s)} + \Delta \hat{H}^{(s)} + \hat{H}_B^{(s)}$$

mit $\hat{H}_B^{(s)} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) B$

Siehe noch einmal Kap. 10.3, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$.

Um ein Gefühl für die Stärke des Einflusses des B -Feldes auf die Energieniveaus zu bekommen, definieren wir eine Energieeinheit der Niveaufspaltung für $B_0 = 1 \text{ T}$ (das ist schon relativ stark, das Erdmagnetfeld ist etwa um den Faktor 10^4 schwächer).

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{Level}} &= \mu_B B_0 \\ &\approx 5.8 \times 10^{-5} \text{ eV} = 0.08 \alpha_{\text{FS}}^2 E_{\text{RY}} \quad \text{mit } \alpha_{\text{FS}}^2 E_{\text{RY}} = 7.2 \times 10^{-4} \text{ eV} \\ &\quad (B_0=1 \text{ T}) \end{aligned}$$

Wir werden zwei Fälle unterscheiden: (1) $B \ll 1 \text{ T}$, das führt zum anomalen Zeeman-Effekt und (2) $B \gg 1 \text{ T}$, das führt zurück zum Paschen-Back-Effekt. Für Feldstärken dazwischen kann man keine einfachen analytischen Ausdrücke finden.

In beiden Fällen berechnen wir die Energieaufspaltung der Niveaus über die Störungsformel (S), also über

$$\Delta E \approx \langle \psi | \Delta \hat{H} | \psi \rangle .$$

Die Fälle unterscheiden sich darin, welcher Anteil des Hamiltonoperators als Störoperator $\Delta \hat{H}$ angesehen wird. Dementsprechend sind die Zustände $|\psi\rangle$ die Eigenzustände des ungestörten Anteils.

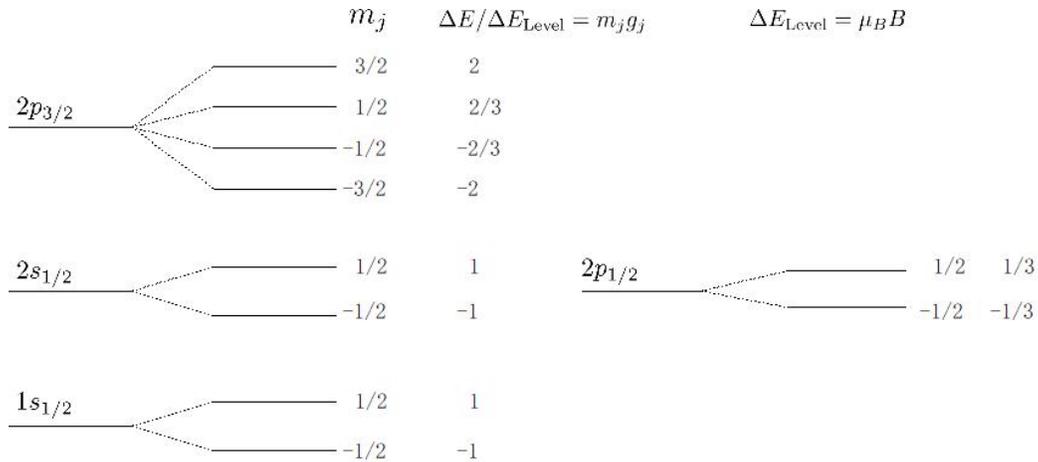
10.5.1 $B \ll 1 \text{ T}$

In diesem Fall betrachten wir $\hat{H}_B^{(s)}$ als Störoperator. Der Winkel-Spin-Anteil der Eigenfunktionen $|\psi\rangle$ ist $|jm_j l \frac{1}{2}\rangle$, dies sind gemäß Kap. 10.4.4 Eigenfunktionen des ungestörten Hamiltonoperators $\hat{H}_0^{(s)} + \Delta \hat{H}^{(s)}$.

Die Evaluation der Störungsformel erfolgt über die Kopplung von Drehimpulsen, und man erhält eine Aufspaltung der Energieniveaus (Aufhebung der Entartung) $E_{nj} \rightarrow E_{njm_j l}$ mit

$$\begin{aligned} E_{njm_j l} &= \underbrace{-\frac{E_{\text{RY}}}{n^2} + \frac{\alpha_{\text{FS}}^2 E_{\text{RY}}}{n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right)}_{\text{H-Atom-Energieniveau mit Feinstruktur}} + \mu_B B m_j g_j \\ \text{mit } g_j &= \begin{cases} \frac{2j+1}{2j} & j = l + \frac{1}{2} \\ \frac{2j+1}{2j+2} & j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \end{aligned}$$

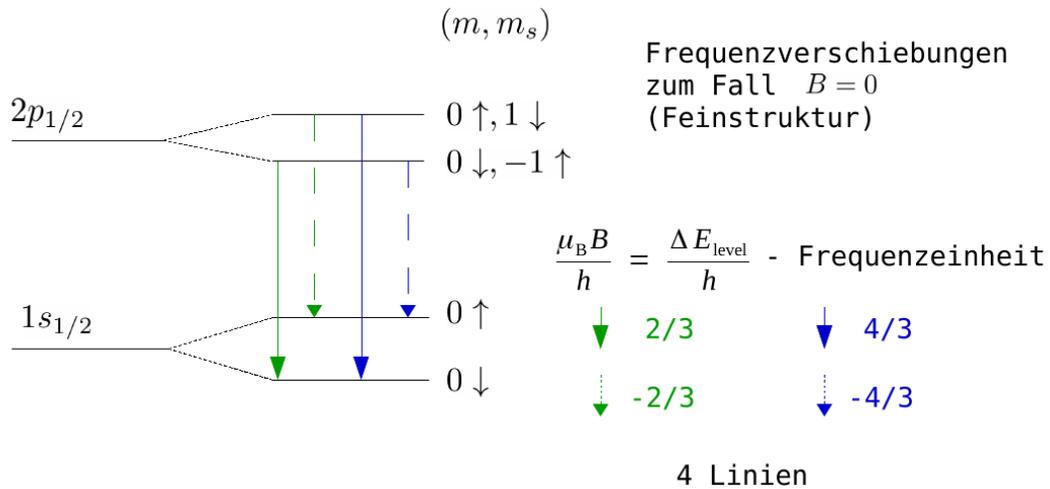
g_j ist wieder ein Landé-Faktor, er hat eine analoge Bedeutung wie der Faktor g_s beim Spin: Das effektive magnetische Moment eines Zustandes mit Drehimpuls $J_z = m_j \hbar$ ist gegeben durch $g_j m_j \mu_B$. Experimentell hat man solche Landé-Faktoren schon früh in den 1910er und 1920er Jahren empirisch gefunden, aber nicht verstanden: das gab Anlass zur sogenannten Zeeman-Krise.



Diese Art von Energieniveauaufspaltung und das Spektrum der zugehörigen Übergangsfrequenzen hat den Namen **anomaler Zeeman-Effekt**. Für die möglichen Übergänge erinnern wir uns an die Auswahlregeln:

- $\Delta l = 1$
- $\Delta m_s = 0$
- $\Delta m = 0, \pm 1 \rightarrow \Delta m_j = 0, \pm 1$

Das bedeutet, dass nur Übergänge $2p-1s$ möglich sind. Als Beispiel zeigen wir $2p_{1/2}-1s_{1/2}$:



Wir erhalten also eine geradzahlige Anzahl an Linien (welches empirisch als Charakteristikum des anomalen Zeeman-Effektes gesehen wurde). Die Übergänge $2p_{3/2}-1s_{1/2}$ sollen in den Übungen besprochen werden.

10.5.2 $B \gg 1 \text{ T}$

In diesem Fall betrachten wir $\Delta \hat{H}^{(s)}$ als Störoperator, und $\hat{H}_0^{(s)} + \hat{H}_B^{(s)}$ als ungestörten Hamiltonoperator. Diesen ungestörten Hamiltonoperator hatten wir schon in Kap. 10.3 besprochen. Der Winkel-Spin-Anteil der Eigenfunktionen ist hier der Produktzustand

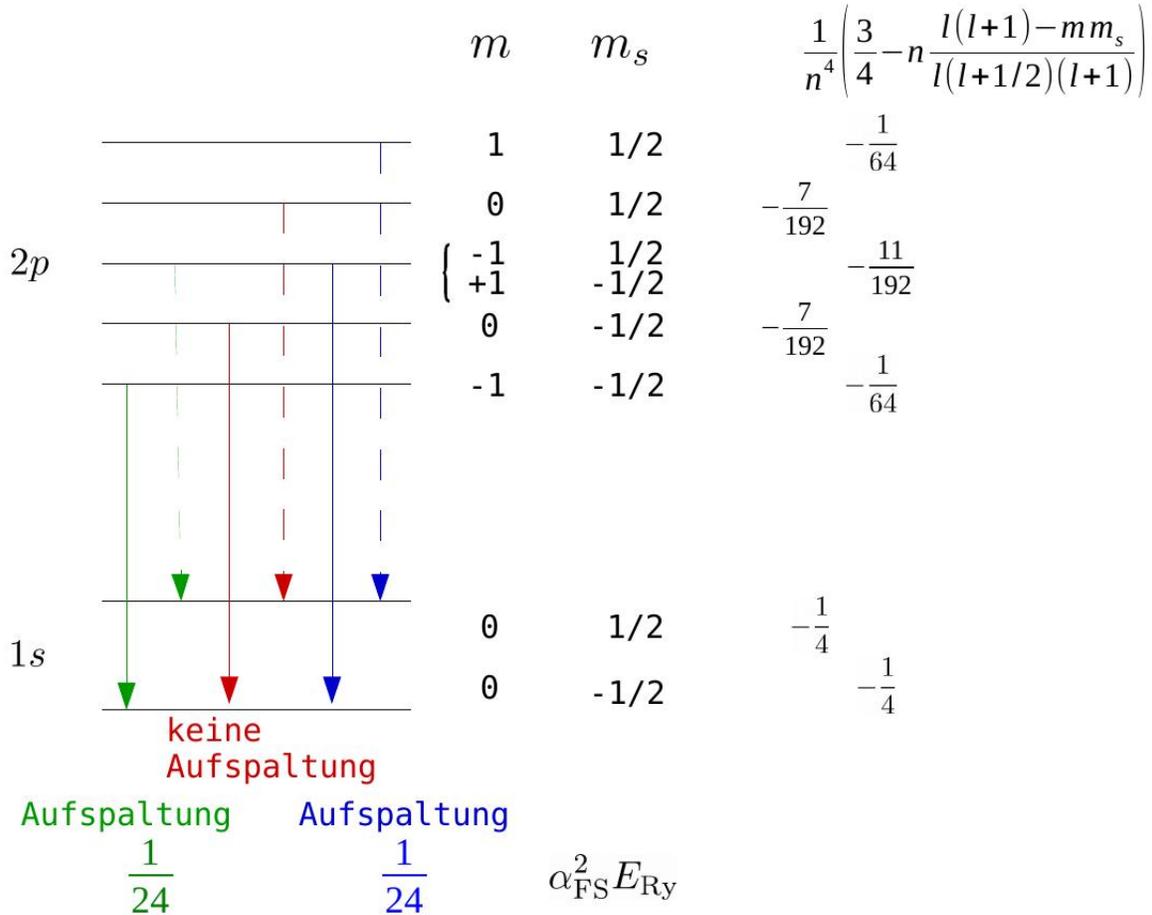
$$|\psi_{\text{LS}}\rangle = |lm\rangle \left| \frac{1}{2} \uparrow \right\rangle \quad \text{bzw.} \quad |lm\rangle \left| \frac{1}{2} \downarrow \right\rangle .$$

Mit diesen Zuschreibungen wird wieder die Störformel (S) ausgewertet. Unterwegs benötigt man den Erwartungswert

$$\langle \psi_{\text{LS}} | \vec{L} \cdot \vec{S} | \psi_{\text{LS}} \rangle = \hbar^2 m m_s$$

und erhält eine Aufspaltung der Energieniveaus (Aufhebung der Entartung) $E_n \rightarrow E_{nlm m_s}$ mit

$$E_{nlm m_s} = \underbrace{-\frac{E_{\text{Ry}}}{n^2} + \Delta E_{\text{Level}}(m + 2m_s)}_{\text{Paschen-Back-Niveaus}} + \frac{\alpha_{\text{FS}}^2 E_{\text{Ry}}}{n^4} \left(\frac{3}{4} - n \frac{l(l+1) - m m_s}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \right)$$



Anmerkung: Für die beiden Produktzustände, die zum 1s-Zustand gehören, kann man die Energiekorrektur gar nicht auswerten, da $l = 0$ und damit Zähler und Nenner in dem Bruch

Null sind. Jedoch sind die beiden Produktzustände automatisch auch eindeutige Zustände der Form $|jm_j l \frac{1}{2}\rangle$, nämlich:

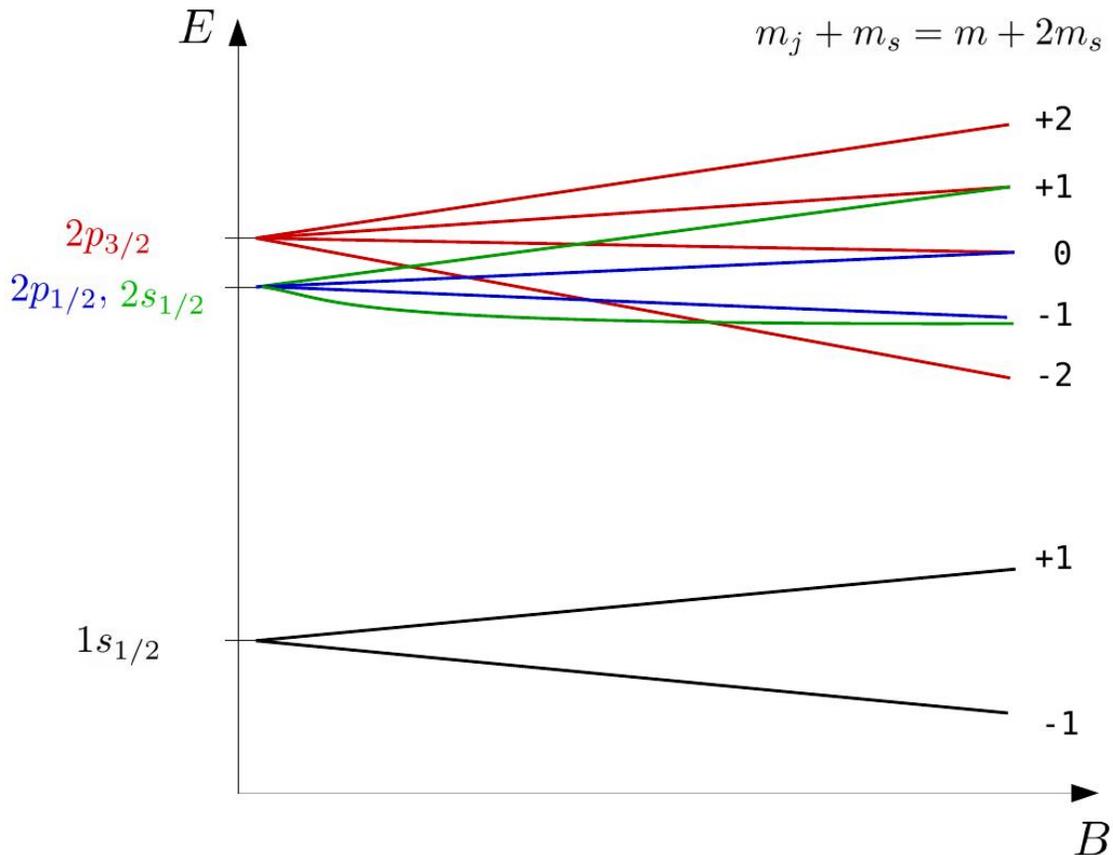
$$|00\rangle \left| \frac{1}{2} m_s \right\rangle = \left| \frac{1}{2} m_s 0 \frac{1}{2} \right\rangle .$$

Für diese hatten wir die Feinstruktur-Korrektur aber schon in Kap. 10.4.4 bestimmt: dies ergibt den Faktor $-1/4$.

Die Paschen-Back-Niveaus sind also durch den Feinstrukturterm nun alle sehr gering verschoben. Betrachtet man nun die möglichen Übergänge (unter Berücksichtigung der Auswahlregeln!), so stellt man Folgendes fest. Beim Paschen-Back-Effekt ohne Feinstrukturkorrekturen haben die jeweils zwei grünen, roten und blauen Übergänge die gleiche Frequenz, dies sind also die bereits diskutierten 3 Linien. Unter Berücksichtigung der Feinstruktur spalten die grünen und die blauen Linien auf: die Frequenzdifferenz zwischen den durchgezogenen und den gestrichelten Linien beträgt nun $\frac{1}{24} \alpha_{\text{FS}}^2 E_{\text{Ry}}/h$. Insgesamt haben wir also 5 Linien.

10.5.3 $B \sim 1 \text{ T}$

Dies ist der komplizierteste Fall: Nun sind beide Terme $(\Delta \hat{H}^{(s)} + \hat{H}_B^{(s)})$, Feinstruktur- und Magnetfeldterm, Störung zu \hat{H}_0 (spinloses H-Atom). Hier muss man Störungstheorie für entartete Zustände betreiben (was wir nicht tun).



Als Beispiel zeigen wir das qualitative Bild für die Aufspaltung der Energieniveaus mit

$n = 1$ und $n = 2$ als Funktion von B :

- Für $B = 0$ spaltet die Feinstruktur das $n = 2$ -Energieniveau auf in $2p_{3/2}$ und $(2p_{1/2}, 2s_{1/2})$.
- Für kleine B (anomaler Zeeman-Effekt) spaltet $2p_{3/2}$ in 4 Niveaus auf und $2p_{1/2}$, $2s_{1/2}$, $1s_{1/2}$ jeweils in 2 Niveaus. Insgesamt haben wir nun 8 Niveaus für $n = 2$.
- Für sehr große B müssen aus diesen 8 Niveaus die 5 Paschen-Back-Niveaus werden. Das ist für manche der 8 Niveaus offensichtlich:
 - Das Niveau $2p_{3/2}$ mit $m_j = 3/2$ und (eindeutig) $m = 1$, $m_s = 1/2$ (oberste rote Linie) geht zum PB-Niveau $m + 2m_s = 2$.
 - Das Niveau $2p_{3/2}$ mit $m_j = -3/2$ und (eindeutig) $m = -1$, $m_s = -1/2$ (unterste rote Linie) geht zum PB-Niveau $m + 2m_s = -2$.
 - Das Niveau $2s_{1/2}$ mit $m_j = 1/2$ und (eindeutig) $m = 0$, $m_s = 1/2$ (obere grüne Linie) geht zum PB-Niveau $m + 2m_s = 1$.
 - Das Niveau $2s_{1/2}$ mit $m_j = -1/2$ und (eindeutig) $m = 0$, $m_s = -1/2$ (untere grüne Linie) geht zum PB-Niveau $m + 2m_s = -1$.
- Nicht ganz klar ist es für die anderen Linien. Die untere blaue Linie entspricht dem Niveau $2p_{1/2}$ mit $m_j = -1/2$. Dies hat Winkel-Spin-Anteile in der Wellenfunktion mit $(m = -1, m_s = 1/2)$ und $(m = 0, m_s = -1/2)$. Geht sie nun zum PB-Niveau $(m + 2m_s) = 0$ oder -1 ? Analog entspricht die zweitunterste rote Linie dem Niveau $2p_{3/2}$ mit $m_j = -1/2$. Dies hat auch Winkel-Spin-Anteile in der Wellenfunktion mit $(m = -1, m_s = 1/2)$ und $(m = 0, m_s = -1/2)$. Entartete Störungstheorie liefert uns die Regel, dass Linien gleichen m_j sich nicht kreuzen. Das geht nur, wenn die blaue Linie zum PB-Niveau -1 geht und die rote zum PB-Niveau 0 . Analog folgt, dass die zweitoberste rote Linie zum PB-Niveau 1 geht, und die obere blaue Linie zum PB-Niveau 0 .

11 Mehrteilchen-Systeme

11.1 Unterscheidbare Teilchen

In der klassischen Mechanik sind (Punkt-)Teilchen immer unterscheidbar. Für jedes Teilchen kann man eindeutig den Ort und den Impuls als Funktion der Zeit angeben; dadurch kann man jedem Teilchen ein eindeutiges "Label" anheften.

In der Quantenmechanik sind dagegen Teilchen nur unterscheidbar, wenn sie sich in irgendeiner fundamentalen Eigenschaft unterscheiden (Bsp: e^- und p^+ , diese haben unterschiedliche Massen und Ladungen, oder e^- und e^+ , diese haben gleiche Massen, aber unterschiedliche Ladungen). Zwei e^- hingegen sind nicht unterscheidbar.

Hilberträume: Für die Zustände unterscheidbarer Quantenteilchen gibt es also getrennte Hilberträume.

Teilchen 1 $|\varphi_1\rangle \in \mathcal{H}_1$ mit Basis $\{|\psi_{1m}\rangle\}$

n und m nummerieren ein geeignetes Set an Quantenzahlen

Teilchen 2 $|\varphi_2\rangle \in \mathcal{H}_2$ mit Basis $\{|\psi_{2n}\rangle\}$

Ein "Gesamtzustand" lebt dann in einem Produkt-Hilbertraum

Teilchen 1+2 $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ mit Basis $|\psi_{1m}\rangle |\psi_{2n}\rangle \equiv |m, n\rangle$ oder $|m n\rangle$

Die Basiszustände $|m, n\rangle$ sind Produktzustände. (Das ist so ähnlich wie in Kap. 10 beim Elektron mit Spin, wo wir einen zusätzlichen Hilbertraum für die Spinzustände definieren mussten.) Aber: ein allgemeiner Zustand in \mathcal{H} ist nicht unbedingt ein Produktzustand.

Bsp:

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_{1k}\rangle |\psi_{2l}\rangle + |\psi_{1l}\rangle |\psi_{2k}\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|k, l\rangle + |l, k\rangle) \\ \text{oder auch } |\varphi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|k, l\rangle + |k', l'\rangle) \end{aligned}$$

Zustände, die nicht als Produktzustand schreibbar sind, heißen **verschränkt** ("entangled").

Betrachte als spezielles Beispiel Spins (genauer: den Spinanteil des Quantenzustandes zweier verschiedener Teilchen, die beide Spin-1/2 tragen):

$$|\varphi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$$

- Gesamtsystem ist in einem wohldefinierten Zustand bezüglich des Gesamtpins und dessen z -Komponente. Das heißt, der Zustand ist ein Eigenzustand von $\hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2$ und $\hat{S}_z = \hat{S}_{1,z} + \hat{S}_{2,z}$ mit

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 |\varphi\rangle &= \hbar^2 S(S+1) |\varphi\rangle \quad \text{mit } S = 1 \\ \hat{S}_z |\varphi\rangle &= \hbar M |\varphi\rangle \quad \text{mit } M = 0 \end{aligned}$$

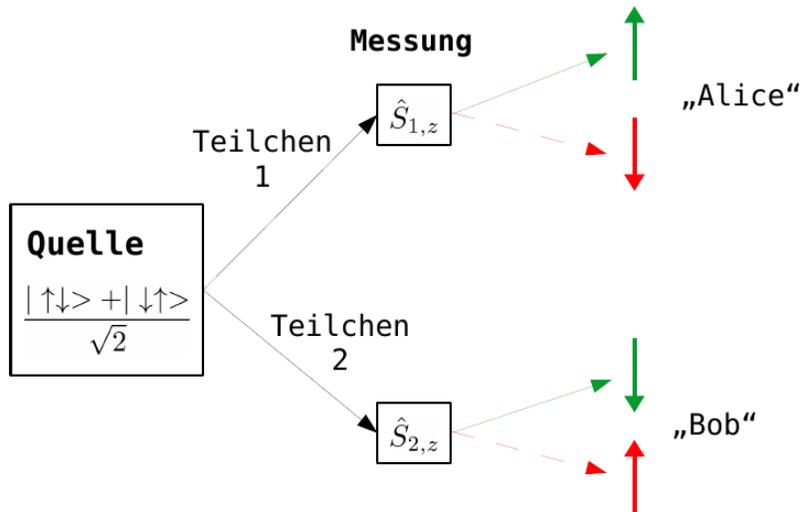
Beachte, dass die Spinoperatoren \hat{S}_1 und \hat{S}_2 in den verschiedenen Hilberträumen der beiden Teilchen wirken, man muss also Folgendes beachten:

$$\begin{aligned}\hat{S}_1 + \hat{S}_2 &= \hat{S}_1 \otimes \mathbb{1}_2 + \mathbb{1}_1 \otimes \hat{S}_2 \quad \rightarrow \\ (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 &= \hat{S}_1^2 \otimes \mathbb{1}_2 + \mathbb{1}_1 \otimes \hat{S}_2^2 + 2(\hat{S}_{1,x} \otimes \hat{S}_{2,x} + \hat{S}_{1,y} \otimes \hat{S}_{2,y} + \hat{S}_{1,z} \otimes \hat{S}_{2,z})\end{aligned}$$

- Der Quantenzustand $|\varphi\rangle$ ist nicht ein Eigenzustand von $\hat{S}_{1,z}$ oder $\hat{S}_{2,z}$. D.h., Untersysteme von Teilchen 1 und 2 haben jeweils keine wohldefinierte z -Komponente ihres Spins.

Aber: Es gibt eine eindeutige Korrelation zwischen den z -Komponente des Spins der beiden Teilchen.

$$\begin{array}{ll} \underbrace{p(\uparrow_2 | \downarrow_1)} = 1 & \text{und} \quad p(\downarrow_2 | \downarrow_1) = 0 \\ \text{W'keit für } \uparrow \text{ an Teilchen 2, gegeben } \downarrow \text{ an Teilchen 1} & \\ \text{bzw. } p(\downarrow_2 | \uparrow_1) = 1 & \text{und} \quad p(\uparrow_2 | \uparrow_1) = 0 \end{array}$$



Anmerkung: Eindeutige Spinkorrelation und die Eigenschaft, Eigenzustand von \hat{S}^2 und/oder \hat{S}_z zu sein, sind nicht unbedingt gekoppelt. Beispielsweise ist $|\varphi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle)$ kein EZ von \hat{S}_z , aber führt ebenso zu einer eindeutigen Korrelation:

$$p(\downarrow_2 | \downarrow_1) = p(\uparrow_2 | \uparrow_1) = 1, \quad p(\uparrow_2 | \downarrow_1) = p(\downarrow_2 | \uparrow_1) = 0$$

11.2 Ununterscheidbare Teilchen

QM: Zwei Quantenteilchen “gleichen Typs” sind ununterscheidbar. (Es gibt keine Möglichkeit, ihnen ein “Label” aufzuleben.)

Zwei identische Teilchen:

$$\mathcal{H} \text{ hat immer noch die Basis } |\psi_{1m}\rangle |\psi_{1n}\rangle \equiv |m, n\rangle$$

Permutationsoperator

$$\hat{P} |m, n\rangle := |n, m\rangle$$

Der Permutationsoperator vertauscht die Teilchen 1 und 2, d.h. in der Bezeichnung für einen Zustand werden die Bezeichnungen für die Einteilchenzustände vertauscht. \hat{P} hat folgende Eigenschaften:

- $\hat{P}^2 = 1$, also ist $\hat{P}^{-1} = \hat{P}$
- $\hat{P}^+ = \hat{P}^{-1}$ (\hat{P} erhält die Norm) und damit $\hat{P}^+ = \hat{P}$
- Teilchen ununterscheidbar $\Rightarrow \langle \hat{A} \rangle$ darf sich nicht ändern, wenn \hat{P} auf Zustände wirkt. Verallgemeinern kann man das zu:

$$\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \varphi | \hat{P}^+ \hat{A} \hat{P} | \psi \rangle$$

Da $|\varphi\rangle, |\psi\rangle$ beliebige Zustände sind, gilt die Operatorgleichung:

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \hat{P}^+ \hat{A} \hat{P} = \hat{P}^{-1} \hat{A} \hat{P} \\ \rightarrow \hat{P} \hat{A} &= \hat{A} \hat{P} \text{ oder } [\hat{A}, \hat{P}] = 0 \end{aligned}$$

Insbesondere:

$$[\hat{H}, \hat{P}] = 0$$

$\rightarrow \hat{H}$ und \hat{P} haben gemeinsame Eigenzustände.

- Wegen $\hat{P}^2 = 1$ gibt es nur die Eigenwerte $\lambda_{\hat{P}} = \pm 1$. Den Hilbertraum der Produktzustände kann man schreiben als Summe zweier Unterräume: einen für die Zustände mit Eigenwert 1 und einen für die Zustände mit Eigenwert -1 . Allgemein ist eine Basis des Hilbertraumes $\{|E, \lambda_{\hat{P}}\rangle\}$ gegeben durch Eigenzustände von \hat{H} und \hat{P} , deswegen gilt:

$$\begin{array}{rcc} \mathcal{H} & = & \mathcal{H}^+ + \mathcal{H}^- \\ & & \downarrow \quad \downarrow \\ \text{Basis} & & \{|E, 1\rangle\} \quad \{|E, -1\rangle\} \end{array}$$

- Für zwei ununterscheidbare Teilchen gilt: Ein Zustand ist entweder symmetrisch ($|\varphi\rangle \in \mathcal{H}^+$) oder antisymmetrisch ($|\varphi\rangle \in \mathcal{H}^-$). Linearkombination aus Zuständen in \mathcal{H}^+ und \mathcal{H}^- sind nicht möglich für ununterscheidbare Teilchen. (Beweis: Timm S.78)

$N \geq 2$ identische Teilchen:

Für mehr als 2 Teilchen kann man folgende Verallgemeinerung für den Permutationsoperator einführen:

$$\hat{P} \rightarrow \hat{P}_{ij} \quad (\text{Vertauschung von Teilchen } i \text{ und } j)$$

In der Bezeichnung für einen Zustand werden die Bezeichnungen für die Einteilchenzustände für Teilchen i und j vertauscht:

$$\hat{P}_{ij} |n_1, \dots, n_i, \dots, n_j, \dots\rangle = |n_1, \dots, n_j, \dots, n_i, \dots\rangle$$

Für die Eigenwerte gilt immer noch:

$$\lambda_{\hat{P}_{ij}} = \pm 1 .$$

Spin-Statistik-Theorem:

Fermionen: Spin S halbzahlig $\rightarrow \lambda_{\hat{P}_{ij}} = -1$

(e^- , p^+ , quarks,...)

Zustand **antisymmetrisch** bezüglich aller paarweise Vertauschungen

Bosonen: Spin S ganzzahlig $\rightarrow \lambda_{\hat{P}_{ij}} = +1$

($\underbrace{\gamma, g}_{\text{Photon Gluonen}}, \underbrace{W^\pm, Z}_{\text{Austauschbosonen der schwachen Wechselwirkung}}, \dots$)

Zustand **symmetrisch** bezüglich aller paarweise Vertauschungen

Pauli-Prinzip:

Zwei identische Fermionen können nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen!

Widerspruchsbeweis: Sei $|k\rangle$ die Bezeichnung für einen Fermionen-Einteilchenzustand. Stimmen zwei Fermionen in allen Quantenzahlen überein, dann wäre ihr Produktzustand $|k, k\rangle$, Nun gilt aber:

$$\hat{P} |\psi\rangle \stackrel{!}{=} -|\psi\rangle$$

also folgt

$$\hat{P} |k, k\rangle = |k, k\rangle \stackrel{!}{=} -|k, k\rangle$$

und damit

$$|k, k\rangle = 0 \quad (\text{kein Zustand}) .$$

11.3 EPR-Paradoxon

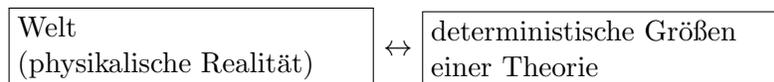
Artikel von Einstein, Podolsky, Rosen (EPR) von 1935

Can quantum mechanical description of physical reality be considered complete?

Darin werden 3 Bedingungen an eine physikalische Theorie formuliert:

1. Vollständigkeit:
Jedes Element der physikalischen Realität muss eine Entsprechung in der Theorie haben.
2. Realismus:
Wenn der Wert einer physikalischen Größe mit Sicherheit vorhergesagt werden kann (Wahrscheinlichkeit $p = 1$), dann hat diese Größe Realitätsgehalt (d.h. eine Entsprechung in der Realität)
3. Lokalität:
Keine Fernwirkung. Messung an (Sub-)Systemen beeinflussen nicht Messungen an anderen (Sub-)Systemen, sofern sie weit genug weg sind.

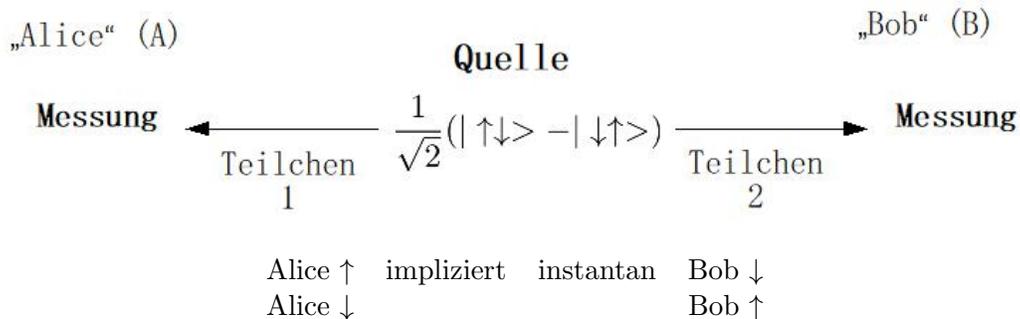
Das sind durchaus vernünftige Bedingungen. Zur Interpretation:



1./2. Es gibt eine 1:1-Abbildung zwischen Welt und Theorie. (Das ist schon die vorherrschende Einstellung in der Physik. Philosophisch gibt es da durchaus Widerspruch.)

3. ist eine empirische Konsequenz aus Spezieller Relativitätstheorie.

EPR: Messungen an verschränkten Zuständen sind nicht konsistent mit 1./2./3.



- Die konditionalen Wahrscheinlichkeiten

$$p(\uparrow_B | \downarrow_A) = p(\downarrow_B | \uparrow_A) = 1.$$

Also haben diese Observablen eine Entsprechung in der Realität **(2.)**. Diese wiederum müssen konkrete Elemente der Theorie sein **(1.)**

- A und B sind räumlich sehr weit getrennt:
instantane Korrelation zwischen A und B verletzt **3.**

Andere Formulierung:

Die Quantenmechanik zeigt nicht auf, wie es zu der instantanen Korrelation kommen kann, und gleichzeitig **3. Lokalität** gewahrt bleibt. (Es gibt keine Elemente der Theorie, die den konditionalen Spin-Messungen entsprechen und die uns die Instantaneität erklären.)

⇒ **QM ist unvollständig!**

Wie kommt es zu den instantanen Korrelationen? Analyse mit den Postulaten:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

Nehme an: Messung 1 ist zeitlich geringfügiger eher und gibt \uparrow_1 .

Das Kollaps-Postulat besagt, dass der Quantenzustand von Teilchen 1 kollabiert auf $|\uparrow\rangle_1$. Der Zweiteilchen-Kollapszustand ist dann allgemein:

$$\begin{aligned} |\psi_c\rangle &= a|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2 + b|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 \\ a &= \langle\psi|\psi_c\rangle = 0 \\ b &= \langle\psi|\psi_c\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

Nach der Bornschen Regel ist die Wahrscheinlichkeit also Null, \uparrow_2 zu finden. ⇒ Messung 2 liefert eindeutig \downarrow_2

Frage: Gibt es Erweiterungen der QM, die dies tun?

Einfache Lösungen dieses Paradoxon:

- Korrelationen sind schon vorher festgelegt: es werden immer antikorrelierte Paare von Photonen emittiert, also $\uparrow\downarrow$ oder $\downarrow\uparrow$
Das entspräche wohl $|\psi\rangle_1 = |\uparrow\downarrow\rangle, |\psi\rangle_2 = |\downarrow\uparrow\rangle$ aber nicht $|\psi\rangle = |\psi\rangle_1 \pm |\psi\rangle_2$
- klass. Beispiel: Bertlmanns Socken. Herr B. nimmt immer verschieden farbige Socken aus dem Schrank
- diese “Vorentscheidung” ist ein “Element der Realität” im Einstein-Sinne

11.4 Bell’sche Ungleichungen

Theorem (1964): John Bell

Für die Analyse gewisser Experimente sind alle lokalen, realistischen, vollständigen (lrv) Theorien (im Sinne von EPR) inkompatibel mit QM.

Beweisidee: Formuliere Ungleichungen für EPR-artige Experimente, die (lrv)-Theorien erfüllen müssen. Zeige, dass QM diese verletzt.

11.4.1 CHSH-Form (Clauser, Horne, Shimony, Holt)

Betrachte **EPR-artiges Experiment**:

Messung $A(t)$	Detektor $\vec{a}(t)$	\leftarrow	Quelle $\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle)$	\rightarrow	Detektor $\vec{b}(t)$	Messung $B(t)$
	$\vec{a} \dots$ Spin-Richtung				$\vec{b} \dots$ Spin-Richtung	

Instantaneität in (lrv)–Theorien:

Es gibt verborgene Parameter λ , die die Messung bestimmen. Mögliche Messresultate sind

$$A(\vec{a}, \lambda) = \pm 1, 0$$

$$B(\vec{b}, \lambda) = \pm 1, 0$$

wobei $A(\vec{a}, \lambda) = 1$ bedeutet, der Spin wird parallel zu \vec{a} gemessen, $A(\vec{a}, \lambda) = -1$ bedeutet, der Spin wird antiparallel zu \vec{a} gemessen. $A(\vec{a}, \lambda) = 0$ bedeutet, es gibt keine Messung (kein Messresultat).

Die Messungen A und B hängen nicht vom jeweilig anderen Spin ab, also gilt für die Abhängigkeiten: $A = A(\vec{a}, \vec{b}, \lambda)$ und $B = B(\vec{a}, \vec{b}, \lambda)$.

Wir wissen nichts Genaueres über die verborgenen Parameter λ . Deshalb nehmen wir ganz allgemein an, dass es eine normierte Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(\lambda) \geq 0$ mit $\int d\lambda \rho(\lambda) = 1$ gibt, die diese beschreibt. Daher enthalten Erwartungswerte für A und B nun ein Integral über verborgene Parameter:

$$E(\vec{a}) := \int d\lambda \rho(\lambda) A(\vec{a}, \lambda)$$

EW von A mit Spin-Richtung \vec{a}

$$E(\vec{a}, \vec{b}) := \int d\lambda \rho(\lambda) A(\vec{a}, \lambda) B(\vec{b}, \lambda)$$

korrelierter EW von A mit Spin-Richtung \vec{a} und B mit Spin-Richtung \vec{b}

Schreibe kürzer:

$$A_{\vec{a}} := A(\vec{a}, \lambda), \quad B_{\vec{b}} := B(\vec{b}, \lambda)$$

Wir wollen nun eine Ungleichung für korrelierte Erwartungswerte herleiten, die sich als sehr nützlich erweisen wird. Betrachte dazu die folgende Kombination an korrelierten Messungen von den Spinrichtungen \vec{a}, \vec{a}' mit den Spinrichtungen \vec{b}, \vec{b}' :

Quantenmechanik

Wir schauen uns S nun in der Quantenmechanik an. Die Idee ist natürlich, dass wir für das **EPR-artige Experiment** (skizziert am Anfang von 11.4) Beispiele für den Bell-Parameter finden, die die Ungleichung verletzen.

Quantenmechanisch ist der Erwartungswert für eine korrelierte Messung von Spin A in Richtung \vec{a} und von Spin B in Richtung \vec{b} :

$$E(\vec{a}, \vec{b}) = \frac{1}{(\frac{\hbar}{2})^2} \langle \psi | (\hat{S}_{\vec{a}})_A (\hat{S}_{\vec{b}})_B | \psi \rangle$$

Dabei ist $(\hat{S}_{\vec{a}})_A$ der Spin-Operator in Richtung \vec{a} , wirkend auf Alice's Teilchen. Analog ist $(\hat{S}_{\vec{b}})_B$ der Spin-Operator in Richtung \vec{b} , wirkend auf Bobs Teilchen. Der Normierungsfaktor sorgt dafür, dass Eigenwerte des Spin-Operators $\pm\hbar/2$ auf ± 1 normiert werden.

Es ist

$$\hat{S}_{\vec{a}} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \cdot \vec{a} \quad (\vec{a} \text{ Einheitsvektor, } |\vec{a}| = 1).$$

($\vec{\sigma}$ ist der Vektor der Pauli-Matrizen, s. Kap. 8.3). Dies ist naheliegend, da $(\hbar/2)\sigma_z$ ja den Spin in z -Richtung misst, und analog $(\hbar/2)\sigma_{x[y]}$ den in $x[y]$ -Richtung.

Nun ist

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_A \downarrow_B\rangle - |\downarrow_A \uparrow_B\rangle),$$

dabei sind $|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ und $|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ Spins, die in z -Richtung präpariert wurden. Damit ist der Erwartungswert des Korrelators:

$$E(\vec{a}, \vec{b}) = \langle \psi | (\vec{\sigma} \cdot \vec{a})_A \otimes (\vec{\sigma} \cdot \vec{b})_B | \psi \rangle$$

Beim Auswerten muss man aufpassen. Es gibt 4 Terme beim Bilden des Erwartungswertes (2 Terme des Bras kombinieren mit 2 Termen des Kets):

$$\begin{aligned} E(\vec{a}, \vec{b}) &= +\frac{1}{2} \langle \uparrow_A \downarrow_B | (\vec{\sigma} \cdot \vec{a})_A (\vec{\sigma} \cdot \vec{b})_B | \uparrow_A \downarrow_B \rangle \\ &\quad +\frac{1}{2} \langle \downarrow_A \uparrow_B | (\vec{\sigma} \cdot \vec{a})_A (\vec{\sigma} \cdot \vec{b})_B | \downarrow_A \uparrow_B \rangle \\ &\quad -\frac{1}{2} \langle \uparrow_A \downarrow_B | (\vec{\sigma} \cdot \vec{a})_A (\vec{\sigma} \cdot \vec{b})_B | \downarrow_A \uparrow_B \rangle \\ &\quad -\frac{1}{2} \langle \downarrow_A \uparrow_B | (\vec{\sigma} \cdot \vec{a})_A (\vec{\sigma} \cdot \vec{b})_B | \uparrow_A \downarrow_B \rangle. \end{aligned}$$

Eine Matrix mit Index A wirkt nur auf den A -Spin und eine Matrix mit Index B wirkt nur auf den B -Spin. Dann ist der erste der 4 Terme gegeben durch:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \langle \uparrow_A \downarrow_B | (\vec{\sigma} \cdot \vec{a})_A (\vec{\sigma} \cdot \vec{b})_B | \uparrow_A \downarrow_B \rangle \\ &= \frac{1}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}_A \begin{pmatrix} a_z & a_x - ia_y \\ a_x + ia_y & -a_z \end{pmatrix}_A \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_A}_{a_z} \times \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix}_B \begin{pmatrix} b_z & b_x - ib_y \\ b_x + ib_y & -b_z \end{pmatrix}_B \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_B}_{-b_z} = -\frac{1}{2} a_z b_z. \end{aligned}$$

Der zweite Term folgt einfach durch Austausch $(A, \vec{a}) \leftrightarrow (B, \vec{b})$ und ist also gleich zum ersten Term. Der dritte Term ist

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \langle \uparrow_A \downarrow_B | (\vec{\sigma} \cdot \vec{a})_A (\vec{\sigma} \cdot \vec{b})_B | \downarrow_A \uparrow_B \rangle \\ = & -\frac{1}{2} \underbrace{(1 \ 0)_A \begin{pmatrix} a_z & a_x - ia_y \\ a_x + ia_y & -a_z \end{pmatrix}_A \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_A}_{a_x - ia_y} \times \underbrace{(0 \ 1)_B \begin{pmatrix} b_z & b_x - ib_y \\ b_x + ib_y & -b_z \end{pmatrix}_B \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_B}_{b_x + ib_y} \\ = & -\frac{1}{2} (a_x - ia_y)(b_x + ib_y) = -\frac{1}{2} (a_x b_x + a_y b_y + i(a_x b_y - a_y b_x)) . \end{aligned}$$

Der vierte Term folgt wieder durch Austausch $(A, \vec{a}) \leftrightarrow (B, \vec{b})$ und ist demzufolge

$$-\frac{1}{2} (a_x b_x + a_y b_y - i(a_x b_y - a_y b_x))$$

Die Summe aller 4 Terme ist dann

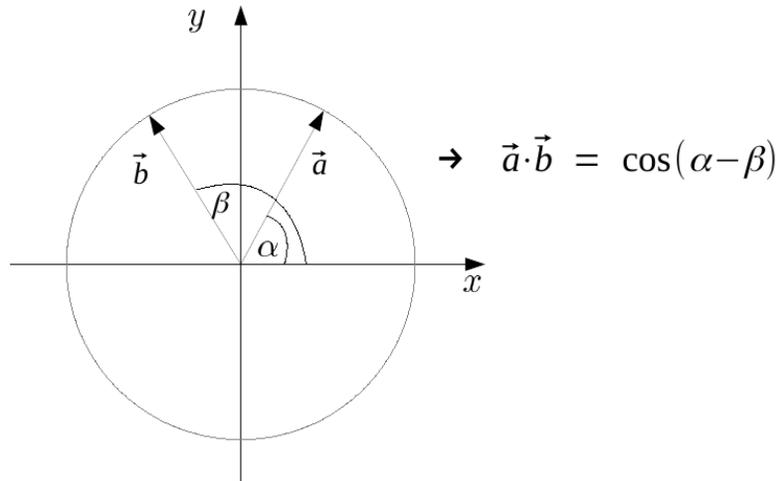
$$E(\vec{a}, \vec{b}) = -(a_z b_z + a_x b_x + a_y b_y) = -\vec{a} \cdot \vec{b} .$$

Das bedeutet, dass die Spins auch in anderen Richtungen als der z -Richtung perfekt antikorreliert sind ($E(\vec{a}, \vec{b}) = 1$, wenn $\vec{a} = -\vec{b}$).

Also ist der Bell-Parameter in der quantenmechanischen Auswertung des EPR-Experimentes:

$$S_{\text{QM}} = \left| -\vec{a} \cdot \vec{b} + \vec{a} \cdot \vec{b}' \right| + \left| -\vec{a}' \cdot \vec{b}' - \vec{a}' \cdot \vec{b} \right|$$

Wähle $\vec{a}, \vec{b} \perp$ zur Strahlrichtung (z -Richtung)

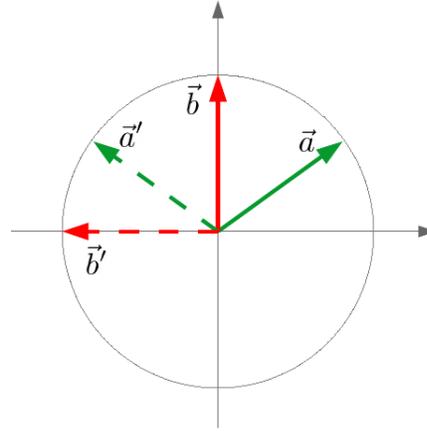


$$S_{\text{QM}} = \left| -\cos(\alpha - \beta) + \cos(\alpha - \beta') \right| + \left| -\cos(\alpha' - \beta') - \cos(\alpha' - \beta) \right|$$

Wähle nun:

$$\alpha - \beta = \alpha' - \beta' = -\alpha' + \beta = \frac{\pi}{4} \quad (45^\circ)$$

$$\alpha - \beta' = \frac{3}{4}\pi \quad (135^\circ)$$



Mit dieser Wahl wird S_{QM} maximal:

$$S_{QM} = \left| -\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \right| + \left| -\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \right|$$

$$S_{QM} = 2\sqrt{2} \approx 2.83 > 2$$

⇒ **Quantenmechanische Vorhersage verletzt die Bell'sche Ungleichung!!**

Das würde bedeuten, dass die QM nicht kompatibel mit einer Theorie mit verborgenen Parametern ist.

Das würde weiterhin bedeuten, dass die QM mindestens eine der Bedingungen, die EPR an eine lokale, realistische und vollständige Theorie stellen, verletzt.

11.4.2 Form von Wigner und d'Espagnat (WdE):

Wir betrachten immer noch das Experiment des letzten Abschnittes. Jetzt benötigt man insgesamt nur 3 verschiedene Spin-Richtungen, diese werden aber an beiden Detektoren vermessen: $\vec{n}_1, \vec{n}_2, \vec{n}_3$ mit Winkeln $\theta_1, \theta_2, \theta_3$.

Sei $p_g(A_{\vec{n}_1}, B_{\vec{n}_2})$ die Wahrscheinlichkeit dafür, das gleiche Ergebnis (+1 oder -1) bei Alice (in Richtung \vec{n}_1) und Bob (in Richtung \vec{n}_2) zu messen.

Bell'sche Ungleichung:

$$p_g(A_{\vec{n}_1}, B_{\vec{n}_3}) \leq p_g(A_{\vec{n}_1}, B_{\vec{n}_2}) + p_g(A_{\vec{n}_2}, B_{\vec{n}_3}) \quad (B2)$$

Begründung: Die Ungleichung macht man sich am besten klar, indem man alle möglichen Messereignisse für $A_{\vec{n}_1}, B_{\vec{n}_2}, A_{\vec{n}_2}$ und $B_{\vec{n}_3}$ betrachtet.

$A_{\vec{n}_1}$	$B_{\vec{n}_2}$	$A_{\vec{n}_2}$	$B_{\vec{n}_3}$	(1=3)	(1=2)	(2=3)
+1	+1	-1	+1	×	×	
+1	-1	+1	+1	×		×
-1	+1	-1	-1	×		×
-1	-1	+1	-1	×	×	
+1	+1	-1	-1		×	×
+1	-1	+1	-1			
-1	+1	-1	+1			
-1	-1	+1	+1		×	×

Zu beachten ist, dass die Ereignisse $B_{\vec{n}_2}$ und $A_{\vec{n}_2}$ immer antikorreliert sein müssen (rote

Spalten). Ein Kreuz in der blauen Spalte (1=3) bedeutet, dass die Ereignisse $A_{\vec{n}_1}$ und $B_{\vec{n}_2}$ gleich sind (diese tragen zur linken Seite der Ungleichung (B2) bei). Jetzt sieht man: Wenn es ein Ereignis (1=3) gibt, dann gibt es immer auch ein Ereignis (1=2) oder (2=3). Die letzteren Ereignisse tragen zur rechten Seite der Ungleichung (B2) bei. Jetzt gibt es aber auch Fälle, in denen nicht (1=3) auftritt, aber eben (1=2) und (2=3). Also wird die Gesamtzahl der Fälle, die zur rechten Seite der Ungleichung (B2) beiträgt, größer sein.

Quantenmechanik:

Man kann eigentlich schon ahnen, dass diese Argumentation schiefgeht in der QM. Es ist richtig, dass $A_{\vec{n}_2}$ und $B_{\vec{n}_2}$ perfekt antikorreliert sind, wenn man den Spin bei A unter \vec{n}_2 und *gleichzeitig* den Spin bei B unter \vec{n}_2 misst. Aber wenn man *gleichzeitig* $A_{\vec{n}_1}$ und $B_{\vec{n}_2}$ misst und dann später *gleichzeitig* $A_{\vec{n}_2}$ und $B_{\vec{n}_3}$, dann haben die Messresultate von $A_{\vec{n}_2}$ und $B_{\vec{n}_2}$ nichts mehr miteinander zu tun.

Quantitativ sieht die quantenmechanische Analyse nun so aus. Sei N die Anzahl der Gesamtmessungen des Korrelators $A_{\vec{n}_1} B_{\vec{n}_2}$. Diese kann man aufteilen in N^{++} (beide Spins up), N^{--} (beide Spins down) und N^{+-} bzw. N^{-+} (ein Spin up, einer down). Also ist

$$p_g(A_{\vec{n}_1}, B_{\vec{n}_2}) = \frac{N^{++} + N^{--}}{N} = 1 - \frac{N^{+-} + N^{-+}}{N}$$

und

$$\begin{aligned} E(\vec{n}_1, \vec{n}_2) &= -\cos(\theta_1 - \theta_2) \\ &= \frac{(N^{++} + N^{--}) - (N^{+-} + N^{-+})}{N} \\ &= 2p_g(A_{\vec{n}_1}, B_{\vec{n}_2}) - 1 \\ \rightarrow p_g(A_{\vec{n}_1}, B_{\vec{n}_2}) &= \frac{1}{2}(1 - \cos(\theta_1 - \theta_2)) = \sin^2 \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \end{aligned}$$

Wähle $\theta_1 = 0^\circ$, $\theta_2 = 60^\circ$, $\theta_3 = 120^\circ$:

$$\begin{aligned} p_g(A_{\vec{n}_1}, B_{\vec{n}_3}) &= \frac{3}{4} \\ p_g(A_{\vec{n}_1}, B_{\vec{n}_2}) &= p_g(A_{\vec{n}_2}, B_{\vec{n}_3}) = \frac{1}{4}. \end{aligned}$$

Damit ist die Ungleichung (B2) verletzt:

$$\frac{3}{4} \not\leq \frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}.$$

Man kann viele klassische Beispiele oder Alltagsbeispiele konstruieren, an denen klar wird, dass das quantenmechanische Ergebnis zumindest überraschend ist, siehe dazu auch Kap. 8.4 und 8.5 im Filk-Skript.

Anzumerken ist, dass die Wigner-d'Espagnat-Form schwieriger zu realisieren ist als CHSH, da man schnelle Schaltungen zwischen 3 Spin-Richtungen benötigt.

11.5 Experimente zu EPR

Prinzipiell benötigt man

1. ein Einteilchen-Spinsystem mit 2 Zuständen
2. die Möglichkeit, eine Spinrichtung einzustellen
3. eine Quelle für einen verschränkten Zweiteilchen-Zustand (EPR-Zustand)
4. eine schnelle Messmöglichkeit der 2 Zustände, und eine gute Statistik an Messungen

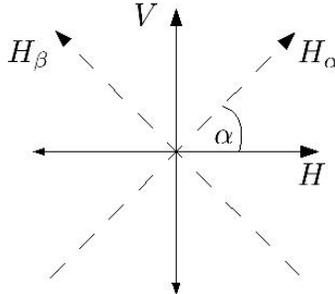
Es hat sich herauskristallisiert, diese Punkte wie folgt zu realisieren:

1. Man verwendet keine Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen wie Elektronen oder Protonen, sondern Photonen. Diese sind Spin-1-Teilchen, aber da sie masselos sind, gibt es nur die beiden Zustände $m = \pm 1$ (und nicht $m = 0$). Weiterhin entsprechen diese beiden Zustände den Polarisations-Zuständen.

Also

$$|\uparrow\rangle \equiv |H\rangle, \quad |\downarrow\rangle \equiv |V\rangle$$

Die Polarisation kann man in der Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung drehen, das entspricht der Spin- $\frac{1}{2}$ -Messung in verschiedenen Richtungen:



Im Unterschied zum Spin- $\frac{1}{2}$ -System ist der Erwartungswert des Korrelators $A_{\vec{a}}B_{\vec{b}}$ nun:

$$E(\vec{a}, \vec{b}) = -\cos 2(\alpha - \beta),$$

es gibt also einen Faktor 2 vor der Winkeldifferenz.

Erklärung: Der vermessene EPR-Zustand ist

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|HV\rangle - |VH\rangle),$$

und der Erwartungswert des Korrelators ist

$$E(\vec{a}, \vec{b}) = \frac{(N^{++} + N^{--}) - (N^{+-} + N^{-+})}{N}.$$

Für die Einzelwahrscheinlichkeiten der beitragenden Ereignisse erhalten wir:

$$\begin{aligned} \frac{N^{++}}{N} &= |\langle H_\alpha H_\beta | \psi \rangle|^2 = \frac{1}{2} |\langle H_\alpha | H \rangle \langle H_\beta | V \rangle - \langle H_\alpha | V \rangle \langle H_\beta | H \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{2} |\cos \alpha \sin \beta - \sin \alpha \cos \beta|^2 = \frac{1}{2} \sin^2(\alpha - \beta) \\ &= \frac{N^{--}}{N} \\ \frac{N^{+-}}{N} &= |\langle H_\alpha V_\beta | \psi \rangle|^2 = \frac{1}{2} |\langle H_\alpha | H \rangle \langle V_\beta | V \rangle - \langle H_\alpha | V \rangle \langle V_\beta | H \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{2} (\cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta)^2 = \frac{1}{2} \cos^2(\alpha - \beta) \\ &= \frac{N^{-+}}{N} \end{aligned}$$

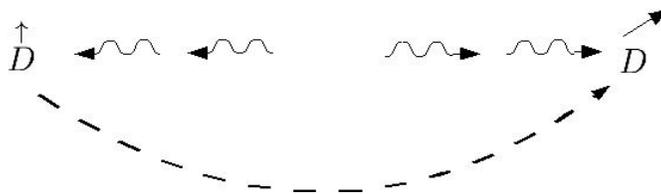
$$\rightarrow E(\vec{a}, \vec{b}) = \sin^2(\alpha - \beta) - \cos^2(\alpha - \beta) = -\cos 2(\alpha - \beta)$$

Dabei haben wir benutzt, dass die gedrehten und ungedrehten Polarisationszustände über eine 2×2 -Drehmatrix zusammenhängen.

$$\begin{aligned} |H\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow |H_\alpha\rangle = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \end{pmatrix} \\ |V\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \rightarrow |V_\alpha\rangle = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sin \alpha \\ \cos \alpha \end{pmatrix} \end{aligned}$$

2. Es ist notwendig, die Spin-(Polarisations-)Richtungen $\vec{a}(t), \vec{b}(t)$ sehr schnell zufällig zu schalten.

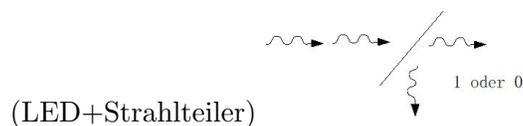
Bei statischen Experimenten (\vec{a}, \vec{b} fixiert) ist **3. Lokalität** nicht erfüllt. Signale von Detektor 1 nach Detektor 2 und umgekehrt könnten zu einem Einfluss vorheriger Messungen auf aktuelle Messungen führen.



“Selecting Signal” from previous photon \rightarrow Synchronisationseffekt

Polarisationsschalter $\vec{a} \leftrightarrow \vec{a}'$

“Elektro-optischer Modulator” + “physikalischer Zufallsgenerator”

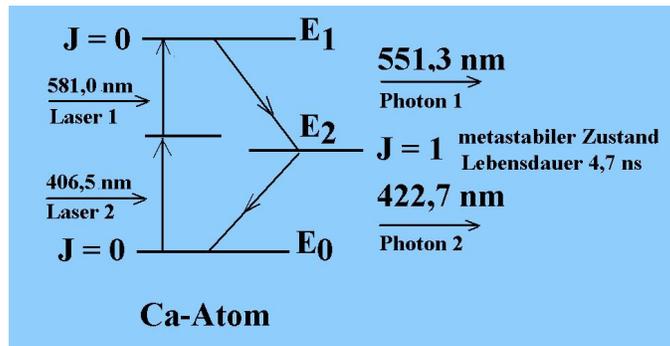


(LED+Strahlteiler)

3. Um einen verschränkten EPR-Zustand zu erzeugen, werden aktuell 2 Methoden verwendet (siehe auch <http://www.forphys.de/Website//qm/gloss/g14.html>, woher die Bilder entnommen sind):

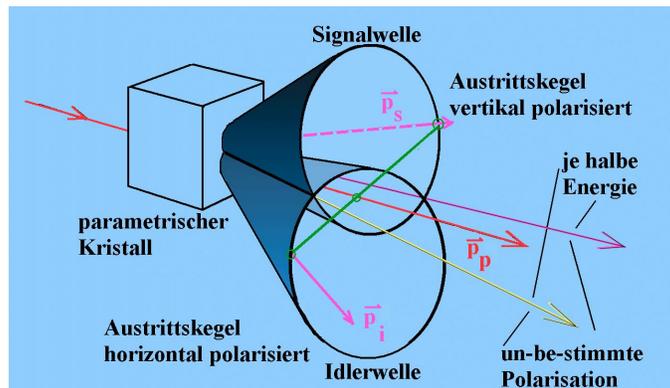
- **Kaskadenprozess:** Ein einfallendes Photon höherer Energie (oder zwei Photonen) regt ein Atom an in einen Zustand mit der Energie E_1 . Das Atom geht dann in einen Zwischenzustand mit der Energie E_2 über, wobei ein Photon der Energie $E_1 - E_2$ ausgesandt wird. Dann geht es in den Grundzustand E_0 über, wobei ein Photon der Energie $E_2 - E_0$ ausgesandt wird. Das beteiligte Atom wird so ausgesucht, dass der Zwischenzustand mit der Energie E_2 und der Zustand mit der Energie E_1 eine sehr kurze Lebensdauer haben, und dass die beiden Photonen etwa gleiche Energie haben. Häufig wird ein Ca-Atom in einem Calcit-Kristall verwendet. Beide Photonen haben dann gleiche Polarisierung und der verschränkte EPR-Zustand ist

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|HH\rangle + |VV\rangle).$$



- **Parametrische Fluoreszenz (parametric down conversion):** Man kann man ein Photon (bspw. aus einem Laser) in zwei Photonen mit jeweils halber Energie aufspalten. Dies geschieht in einem nichtlinearen Kristall, klassisch beschreibbar, dass eine Pumpwelle (im Bild in rot) einfällt und in eine Signalwelle (oberer Kegel) und eine Idlerwelle (unterer Kegel) aufspaltet. Für die entsprechend erzeugten 2 Photonen aus einem Pumpphoton gilt Energieerhaltung, Impulserhaltung und Drehimpulserhaltung. Die Polarisationsrichtungen sind unbestimmt, aber korreliert, und der erzeugte EPR-Zustand ist

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|HV\rangle - |VH\rangle).$$



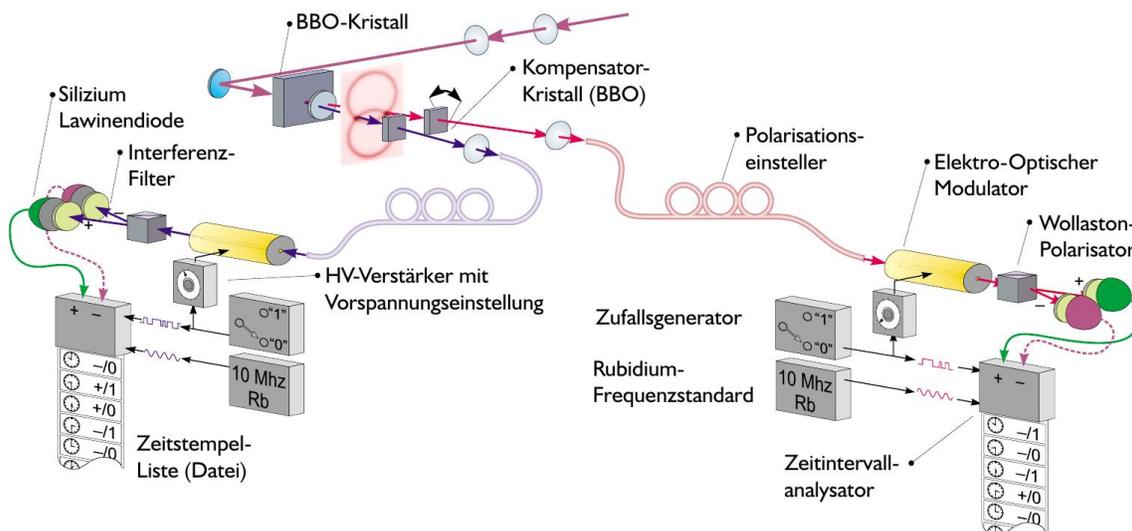
4. Die Messung kann über einen 2-Zustands-Polarisator erfolgen, der ein Photon gemäß seinem Polarisationszustand in verschiedene Richtungen schickt. Dafür kan man wieder einen nichtlinearen (doppelbrechenden) Kristall verwenden:



Bestes Experiment:

Gruppe Anton Zeilinger (damals Innsbruck, heute Wien)

Violation of Bell's Inequality under Strict Einstein Locality Conditions, Phys. Rev. Lett. 1998

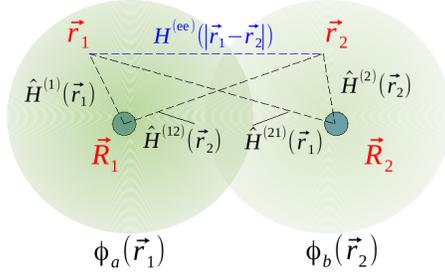


$$S_{QM_{exp.}} \approx 2.73 \pm 0.02 \quad (\gg 2)$$

Die Quantenmechanik ist in der Tat inkompatibel mit den EPR-Bedingungen für lokale, realistische und vollständige Theorien! Das ist bemerkenswert!

11.6 Gebundene Elektronen: Austauschenergie und H₂-Molekül

Wir betrachten 2 lokalisierte Elektronen, die wir nun nahe zueinanderbringen. Das können die Elektronen zweier Wasserstoffatome sein, aber auch in einem Kristall gebundene Elektronen um benachbarte Gitterplätze.



Gesamt-Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \hat{H}^{(1)}(\vec{r}_1) + \hat{H}^{(2)}(\vec{r}_2) + \hat{H}^{(21)}(\vec{r}_1) + \hat{H}^{(12)}(\vec{r}_2) + H^{(ee)}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

Jedes der beiden Elektronen sei beschrieben durch einen Einteilchen-Hamiltonoperator $\hat{H}^{(i)}(\vec{r}_i)$ mit $i = 1, 2$. Elektron 1 sei im normierten Eigenzustand $\phi_a(\vec{r}_1)$ und Elektron 2 in $\phi_b(\vec{r}_2)$ (Ortsanteil). Für zwei H-Atome im Grundzustand wären das gleiche Funktionen (1s-Zustände), aber mit unterschiedlichen Positionsargumenten. Der Hamiltonoperator des Gesamtsystems

$$\hat{H} = \hat{H}^{(1)}(\vec{r}_1) + \hat{H}^{(2)}(\vec{r}_2) + \hat{H}^{(21)}(\vec{r}_1) + \hat{H}^{(12)}(\vec{r}_2) + \hat{H}^{(ee)}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

enthält neben den Einteilchen-Operatoren $\hat{H}^{(1)}$ und $\hat{H}^{(2)}$ noch zwei weitere Einteilchen-Operatoren $\hat{H}^{(21)}$ (Wirkung des Kerns bei \vec{R}_2 auf Elektron 1) und $\hat{H}^{(12)}$ (Wirkung des Kerns bei \vec{R}_1 auf Elektron 2) sowie den Operator der repulsiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung (Zweiteilchen-Operator)

$$\hat{H}^{(ee)}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Die Bestimmung der Energie-Eigenzustände von \hat{H} des 2-Elektronensystems und die zugehörigen Energien ist ein nichttriviales Problem. Wir beschränken uns darauf, aus den Eigenzuständen ϕ_a und ϕ_b und dem Spin der Elektronen korrekt antisymmetrische Zweiteilchen-Wellenfunktionen zu konstruieren (gemäß dem Pauli-Prinzip) und ihre Erwartungswerte für die Energie zu vergleichen.

Wie in Kap. 10.3 besprochen, bekommt man eine Wellenfunktion für ein Elektron mit Spin durch ein direktes Produkt einer Ortsraumwellenfunktion mit einer Spin-Wellenfunktion. Man kann dies auf 2 Elektronen ausdehnen und wir konstruieren nun folgende Zweiteilchen-Wellenfunktionen:

$$\begin{aligned} \Psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) + \phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \\ \Psi_T &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) - \phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)) \otimes \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases} \end{aligned}$$

Der Spinanteil von Ψ_S , $|\text{Si}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$, ist antisymmetrisch unter Vertauschung der Teilchen 1 und 2 und heißt *Singulett*. $|\text{Si}\rangle$ ist ein Eigenzustand des Gesamt-Spinoperators \hat{S}^2

mit Eigenwert 0 und dessen z -Komponente \hat{S}_z mit Eigenwert 0:

$$\hat{S}^2 |\text{Si}\rangle = 0 |\text{Si}\rangle, \quad \hat{S}_z |\text{Si}\rangle = 0 |\text{Si}\rangle.$$

Siehe dazu auch die Definitionen des Gesamt-Spinoperators in Kap. 11.1 und die dazugehörige Übungsaufgabe. Der Ortsanteil von Ψ_S ist symmetrisch unter der Vertauschung der Positionen der beiden Teilchen, und somit ist Ψ_S antisymmetrisch, wie es für Elektronen sein soll.

Der Spinanteil von Ψ_T kann einer von drei möglichen sein:

$$|\text{Tr}_1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, \quad |\text{Tr}_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad |\text{Tr}_{-1}\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$$

und heißt *Triplet*. All drei Triplet-Zustände sind symmetrisch unter Vertauschung der Teilchen 1 und 2 und sind Eigenzustände des Gesamt-Spinoperators \hat{S}^2 mit Eigenwert $2\hbar^2$ (also Spin 1). Für die Eigenwerte der z -Komponente \hat{S}_z gilt:

$$\hat{S}_z |\text{Tr}_1\rangle = +\hbar |\text{Tr}_1\rangle, \quad \hat{S}_z |\text{Tr}_0\rangle = 0 |\text{Tr}_0\rangle, \quad \hat{S}_z |\text{Tr}_{-1}\rangle = -\hbar |\text{Tr}_{-1}\rangle.$$

Diese Eigenwerte gehören also zu den Quantenzahlen $M = 1, 0, -1$ des Spinzustandes $S = 1$. Der Ortsanteil von Ψ_T ist antisymmetrisch unter der Vertauschung der Positionen der beiden Teilchen, und somit ist auch Ψ_T antisymmetrisch.

Wir definieren jetzt die Energie-Erwartungswerte

$$E_S = \frac{\langle \Psi_S | \hat{H} | \Psi_S \rangle}{\langle \Psi_S | \Psi_S \rangle}$$

$$E_T = \frac{\langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle}{\langle \Psi_T | \Psi_T \rangle}$$

Die Zustände Ψ_S und Ψ_T sind nicht auf 1 normiert, obwohl die Einteilchen-Funktionen ϕ_a und ϕ_b es sind, deswegen erscheint das Normierungsintegral explizit im Nenner. Man findet für das Normierungsintegral

$$\langle \Psi_S | \Psi_S \rangle = 1 + |O|^2,$$

$$\langle \Psi_T | \Psi_T \rangle = 1 - |O|^2,$$

$$O = \int d^3r \phi_a^*(\vec{r}) \phi_b(\vec{r})$$

Das Integral O heißt *Überlappintegral* und gibt an, wie stark die Eigenfunktion ϕ_a (die ja um den Ort \vec{R}_1 lokalisiert ist) mit der Eigenfunktion ϕ_b (lokalisiert um den Ort \vec{R}_2) überlappt, siehe die obige Skizze. Für die Energie-Erwartungswerte finden wir

$$E_S = E_a + E_b + \frac{I + J}{1 + |O|^2},$$

$$E_T = E_a + E_b + \frac{I - J}{1 - |O|^2},$$

$$I = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_b^*(\vec{r}_2) \Delta \hat{H} \phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_2),$$

$$J = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_b^*(\vec{r}_2) \Delta \hat{H} \phi_a(\vec{r}_2) \phi_b(\vec{r}_1)$$

Hier ist $\Delta\hat{H} = \hat{H} - H^{(1)}(\vec{r}_1) - H^{(2)}(\vec{r}_2)$, enthält also nur die ‘‘Störterme’’. Die Summe der beiden Einteilchen-Energien folgt aus der Anwendung von $H^{(1)}(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_1) = E_a\phi_a(\vec{r}_1)$ sowie $H^{(2)}(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_2) = E_b\phi_b(\vec{r}_2)$ (die Wellenfunktionen $\phi_{a[b]}$ sind ja Eigenfunktionen von $H^{(1[2])}(\vec{r}_{1[2]})$ mit Eigenenergien $E_{a[b]}$) in den Erwartungswerten E_S und E_T . Das Integral I hier wird gelegentlich als **Coulomb-Integral** bezeichnet und hat eine offensichtliche klassische Interpretation. Setzt man die restlichen Terme des Hamilton-Operators ein, führt Wahrscheinlichkeitsdichten $\rho_a = \phi_a^*\phi_a$ und $\rho_b = \phi_b^*\phi_b$ ein, dann erhält man:

$$I = \int d^3r \rho_a(\vec{r}) \hat{H}^{(21)}(\vec{r}) + \int d^3r \rho_b(\vec{r}) \hat{H}^{(12)}(\vec{r}) + \int d^3r_1 \int d^3r_2 \rho_a(\vec{r}_1)\rho_b(\vec{r}_2) \hat{H}^{(ee)}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

I enthält also die Wechselwirkungen der Wahrscheinlichkeitsdichten ρ_a mit $\hat{H}^{(21)}$ bzw. von ρ_b mit $\hat{H}^{(12)}$. Für ein einzelnes Elektron ist die Wahrscheinlichkeitsdichte aber äquivalent zur Ladungsdichte, und bspw. $\int \rho_a H^{(21)}$ beschreibt die (attraktive) Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Coulomb-Feld eines Kernes (zentriert am Ort \vec{R}_2) mit einer verschmierten Ladungsdichte des ersten Elektrons. Analog für $\int \rho_b H^{(12)}$. Das letzte Integral $\int \int \rho_a \rho_b \hat{H}^{(ee)}$ ist die (repulsive) Coulomb-Wechselwirkung zwischen beiden verschmierten Elektronen.

Das zweite oben eingeführte Integral J wird **Austauschintegral** genannt. Die Wellenfunktion und die komplex konjugierte Wellenfunktion erscheinen im Integral mit vertauschten Ortsargumenten, und es gibt keine klassische Veranschaulichung dieses Integrals.

Für die Differenz der Energien findet man

$$\Delta E_{ST} = E_S - E_T = -\frac{2|O|^2}{1 - |O|^4} I + \frac{2}{1 - |O|^2} J .$$

Im allgemeinen ist also der Erwartungswert der Energie ist unterschiedlich für einen Spin-0 und einen Spin-1-Zustand der 2 Elektronen. Wenn das Überlappintegral O klein ist, ist das Austauschintegral J die Hauptquelle der Energiedifferenz. Für $J < 0$ hat der Spin-0-Zustand (Singulett) eine niedrigere Energie, für $J > 0$ hingegen der Triplett-Zustand. Sind ϕ_a und ϕ_b die Grundzustandswellenfunktionen der jeweiligen Einteilchen-Hamiltonoperatoren, so ist (näherungsweise) der neue Grundzustand des 2-Teilchen-Systems derjenige Zustand mit der niedrigeren Energie, also Singulett für $J < 0$ und Triplett für $J > 0$.

Es ist interessant, dass man die Erwartungswerte E_S und E_T auch über einen effektiven Hamiltonoperator schreiben kann, der nur Spin-Freiheitsgrade enthält und auch nur auf Spinfunktionen wirken soll:

$$\hat{H}^{\text{eff}} = \frac{1}{4\hbar^2}(E_S + 3E_T) - \frac{2J}{\hbar^2} \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$$

(hier auch für den Fall $O \ll 1$). Es gilt wegen $\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = (\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2)/2$

$$\begin{aligned} \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 |\text{Si}\rangle &= -\frac{3}{4}\hbar^2 |\text{Si}\rangle , \\ \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 |\text{Tr}_m\rangle &= +\frac{1}{4}\hbar^2 |\text{Tr}_m\rangle , \end{aligned}$$

und deswegen also $E_S = \langle \text{Si} | \hat{H}^{\text{eff}} | \text{Si} \rangle$ und $E_T = \langle \text{Tr}_m | \hat{H}^{\text{eff}} | \text{Tr}_m \rangle$. Die Austauschwechselwirkung (also letztendlich das Pauli-Prinzip) führt zu einer effektiven Spin-Spin-Wechselwirkung $\propto \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$, obwohl die zugrundeliegenden Wechselwirkungen alle spinunabhängig sind.

11.6.1 Das H_2 -Molekül

Die obigen Betrachtungen erlauben eine semiquantitative Erklärung der chemischen Bindung im Wasserstoffmolekül. Wie in Kap. 9 arbeiten wir mit dimensionslosen Einheiten, $r_i/a_B \rightarrow r_i$ und Energien werden als Vielfache von E_{Ry} ausgedrückt. Der Gesamt-Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}^{(1)}(\vec{r}_1) + \hat{H}^{(2)}(\vec{r}_2) + \hat{H}^{(21)}(\vec{r}_1) + \hat{H}^{(12)}(\vec{r}_2) + \hat{H}^{(\text{ee})}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

hat die Bestandteile

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(1)}(\vec{r}_1) &= -\Delta_1 - \frac{2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|}, & \hat{H}^{(2)}(\vec{r}_2) &= -\Delta_2 - \frac{2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_2|}, \\ \hat{H}^{(21)}(\vec{r}_1) &= -\frac{2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_2|}, & \hat{H}^{(12)}(\vec{r}_2) &= -\frac{2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_1|}, \\ \hat{H}^{(\text{ee})}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) &= +\frac{2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \end{aligned}$$

Beide Wasserstoffatome seien im Grundzustand, also ist

$$\phi_a(\vec{r}_1) = \phi_{1s}(|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|), \quad \phi_b(\vec{r}_2) = \phi_{1s}(|\vec{r}_2 - \vec{R}_2|), \quad \text{mit} \quad \phi_{1s}(r) = \frac{e^{-r}}{\sqrt{\pi}}$$

Wir schreiben noch einmal explizit unsere Ansätze für die Singulett- und Tripletts-Wellenfunktion hin:

$$\begin{aligned} \Psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2(1+O^2)}} \left(\phi_{1s}(|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|)\phi_{1s}(|\vec{r}_2 - \vec{R}_2|) + \phi_{1s}(|\vec{r}_1 - \vec{R}_2|)\phi_{1s}(|\vec{r}_2 - \vec{R}_1|) \right) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \\ \Psi_T &= \frac{1}{\sqrt{2(1-O^2)}} \left(\phi_{1s}(|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|)\phi_{1s}(|\vec{r}_2 - \vec{R}_2|) - \phi_{1s}(|\vec{r}_1 - \vec{R}_2|)\phi_{1s}(|\vec{r}_2 - \vec{R}_1|) \right) \otimes \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases} \end{aligned}$$

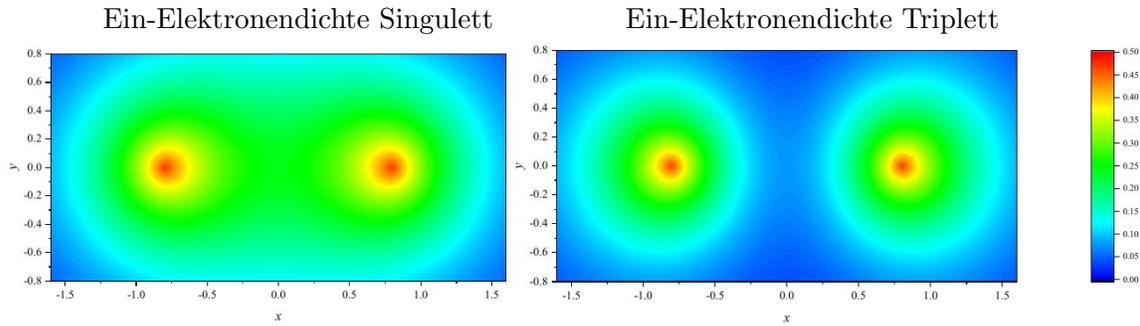
Der Abstand beider Wasserstoffkerne sei $d = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$. Man findet für das in die Normierung eingehende Überlappintegral (reell!)

$$O = \int d^3r \phi_{1s}(|\vec{r} - \vec{R}_1|) \phi_{1s}(|\vec{r} - \vec{R}_2|) = \left(1 + d + \frac{d^2}{3}\right) e^{-d}.$$

Aus dem Ortsanteil ($\Phi_{\text{S[T]}}$) dieser Wellenfunktionen können wir die Eielektronendichte $\rho(\vec{r})$ bestimmen gemäß:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r})_{\text{S[T]}} &= 2 \int d^3r_2 |\Phi_{\text{S[T]}}(\vec{r}, \vec{r}_2)|^2 \\ &= \frac{1}{1 \pm O^2} \left(\phi_{1s}^2(|\vec{r} - \vec{R}_1|) + \phi_{1s}^2(|\vec{r} - \vec{R}_2|) \pm 2O \phi_{1s}(|\vec{r} - \vec{R}_1|)\phi_{1s}(|\vec{r} - \vec{R}_2|) \right) \end{aligned}$$

Die Interpretation ist nicht schwierig: Die ersten beiden Terme entsprechen den Elektronendichten der beiden unabhängigen H-Atome, die einfach aufaddiert werden. Der dritte Term gibt einen "Interferenzbeitrag", der sowohl vom Abstand des Elektrons von Proton 1 und von Proton 2 abhängt. Dieser Interferenzbeitrag ist am größten genau zwischen den H-Atomen, und man sieht, dass im Singulett-Zustand (+-Vorzeichen) zwischen den H-Atomen die Elektronendichte verstärkt ist, und im Triplett-Zustand (--Vorzeichen) vermindert ist. Graphisch sieht das so aus:



Der Singulett-Zustand mit seiner erhöhten Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Elektron zwischen den H-Atomen entspricht weitestgehend dem Bild eines H_2 -Moleküls mit Doppelbindung, wir erwarten also eine negative Bindungsenergie (Bindungszustand), und für den Triplett-Zustand erwarten wir eine positive Bindungsenergie (Antibindung).

Betrachten wir nun die zwei Beiträge zur Bindungsenergie (Coulomb-Integral und Austausch-Integral). Das Coulomb-Integral hat zwei Beiträge:

$$I = 2I_1 + I_2 ,$$

mit

$$I_1 = \int d^3r \rho_{1s}(|\vec{r} - \vec{R}_1|) \left(-\frac{2}{|\vec{r} - \vec{R}_2|} \right) = -2 \left(\frac{1}{d} - \left(1 + \frac{1}{d} \right) e^{-2d} \right)$$

$$I_2 = \int d^3r_1 d^3r_2 \rho_{1s}(|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|) \rho_{1s}(|\vec{r}_2 - \vec{R}_2|) \left(\frac{2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) = 2 \left(\frac{1}{d} - \left(\frac{d^2}{6} + \frac{3}{4}d + \frac{11}{8} + \frac{1}{d} \right) e^{-2d} \right)$$

und das Austauschintegral

$$J = 2J_1 + J_2$$

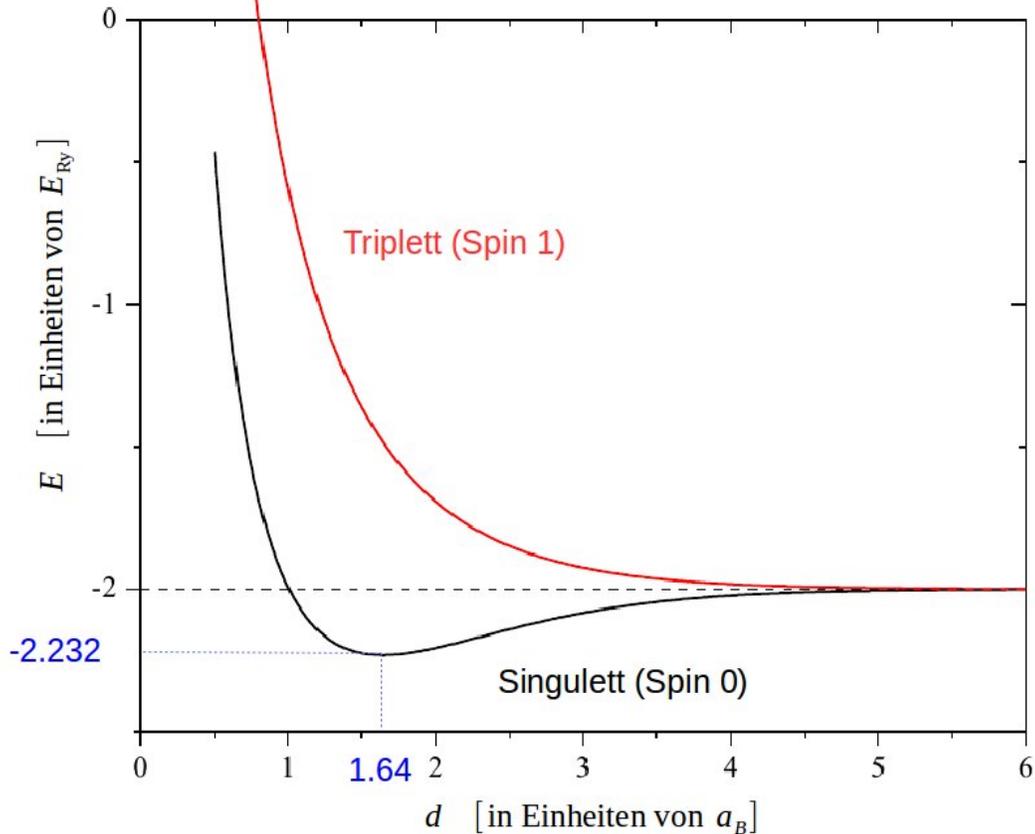
hat diese Beiträge:

$$\begin{aligned}
 J_1 &= O \int d^3r \phi_{1s}(|\vec{r} - \vec{R}_1|) \phi_{1s}(|\vec{r} - \vec{R}_2|) \left(-\frac{2}{|\vec{r} - \vec{R}_2|} \right) = -2O(1+d)e^{-d}, \\
 J_2 &= \int d^3r_1 d^3r_2 \phi_{1s}(|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|) \phi_{1s}(|\vec{r}_1 - \vec{R}_2|) \phi_{1s}(|\vec{r}_2 - \vec{R}_1|) \phi_{1s}(|\vec{r}_2 - \vec{R}_2|) \left(\frac{2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \\
 &= 2 \left(-\frac{d^3}{15} - \frac{3}{5}d^2 - \frac{23}{20}d + \frac{5}{8} \right) e^{-2d} + \frac{12}{5d} O^2 \left[\gamma + \ln d + \frac{2\tilde{O}}{O} E_1(2d) - \frac{\tilde{O}^2}{O^2} E_1(4d) \right] \\
 &\quad \gamma \approx 0.57722 \quad (\text{Eulersche Konstante}) \\
 &\quad E_1(d) = \int_d^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt \quad (\text{Exponentialintegral}) \\
 &\quad \tilde{O} = \left(1 - d + \frac{d^2}{3} \right) e^d
 \end{aligned}$$

Die Gesamtenergie ist nun die Energie der beiden isolierten H-Atome ($-2E_{\text{Ry}}$) plus der Bindungsenergie. Diese ist der Erwartungswert des Stör-Hamiltonians $\Delta\hat{H}$ plus der Energie der Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Protonen. Die Gesamtenergie ist also (siehe auch den Anfang des Kapitels 11.6.)

$$E_S = -2 + \frac{2}{d} + \frac{I+J}{1+O^2} \quad (\text{Singulett}) \quad E_T = -2 + \frac{2}{d} + \frac{I-J}{1-O^2} \quad (\text{Triplett})$$

und sie ist hier geplottet.



Wie antizipiert, ist die Singulett-Bindungsenergie negativ für große Abstände und hat ein Minimum bei etwa $1.64 a_B \approx 0.087 \text{ nm}$. Dies stimmt nicht ganz, Messungen ergeben etwa 0.074 nm . Die Bindungsenergie ist etwa $0.232 E_{Ry} \approx 3.15 \text{ eV}$. Das ist ein bisschen weg von der experimentellen Bindungsenergie von 4.52 eV (Dissoziationsenergie). Das zeigt, dass der Ansatz für die Zweiteilchen-Wellenfunktion, die nur mit der Wellenfunktion des $1s$ -Orbitals angesetzt ist, zu kurz greift. Zum Beispiel enthält dieser Ansatz nicht den Effekt der van-der-Waals-Anziehung zwischen zwei H-Atomen, die sich $\propto 1/d^6$ verhält. Verbessert werden kann dies, indem man beispielsweise statt der Wellenfunktion des $1s$ -Orbitals eine allgemeinere Funktion mit mehreren Parametern wählt und dann die Bindungsenergie bezüglich dieser Parameter minimiert.

Die Triplett-Bindungsenergie ist immer positiv und damit gibt es kein stabiles H_2 -Molekül mit Spin 1! Auch das stimmt mit experimentellen Beobachtungen überein.

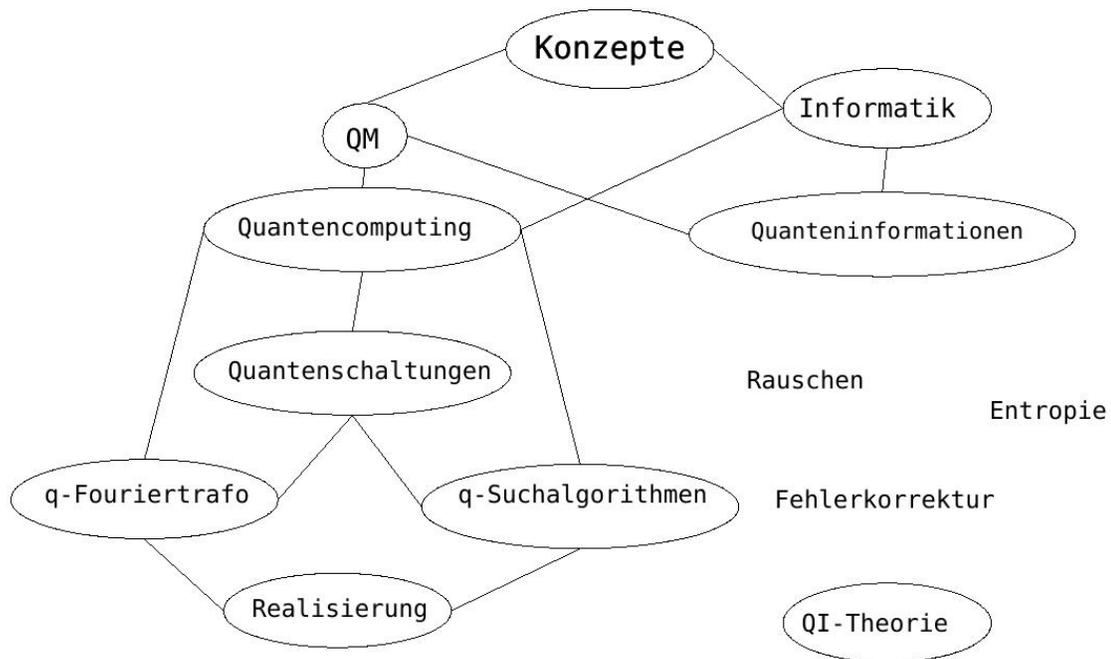
12 Aspekte der Quanteninformation

12.1 Einführung

Die Stichworte “Quanteninformationstheorie” und “Quantencomputer” sind so allgegenwärtig geworden, dass eine kleine Einführung in die Grundbegriffe und eine vorsichtige Einschätzung der theoretischen Möglichkeiten und der gegenwärtigen Realisierungen im Rahmen einer Quantenmechanik-Vorlesung sinnvoll erscheinen. Verbunden mit diesen Stichworten sind gewisse **Heilserwartungen** (wie eine tiefgreifende Revolutionierung der Computeralgorithmen in Richtung massiver, paralleler Verarbeitung – nur viel schneller), aber auch **Katastrophenszenarien** (zum Beispiel neue, unkontrollierbare Werkzeuge für Künstliche Intelligenz oder die zu erwartende Unsicherheit der gängigen gegenwärtigen Verschlüsselungsprotokolle [die jedoch gleichzeitig durch Quantenkryptographie beseitigt wird]), über deren Relevanz man am besten mit einer gesunden Portion Basiswissen nachdenken und diskutieren sollte.

Als Literatur sei wärmstens empfohlen das Buch von *Michael Nielsen/ Isaac Chuang: Quantum Computation and Quantum Information*. Einzelne Kapitel sind in ILIAS hinterlegt.

Die Struktur des Buches widerspiegelt die Struktur von theoretischen und experimentellen Teilproblemen der Quanteninformation:



Verglichen mit den grundlegenden Entwicklungen der Quantenmechanik, die mittlerweile knapp 100 Jahre alt sind, begann die Entwicklung des Gebietes “erst” in den 1970er/1980er Jahren, getrieben von einem

Perspektivenwechsel: Quantensysteme anschauen → Quantensysteme “designen”

Stichworte zur Geschichte:

- 1970er Jahre: Idee zur vollständigen Kontrolle über isolierte Quantensysteme
 - Einzelatome (Atomfalle)
 - Supraleiter-qubit
 - Rydberg-Atome (hochangeregte Atome)
- Quantensysteme sind fundamental. Ein fundamentaler Computer sollte auf Quantensystemen aufgebaut sein.
Erkenntnis:
Klassischer Computer → kann ein Quantensystem oder -computer “simulieren”
hochgradig ineffizient Simulation ($\sim e^N$), wobei N die Anzahl der qubits ist
(Systeme mit zwei Energieniveaus)
- 1980er Jahre: Hypothese
Ein “universeller Quantencomputer” kann effizient ein **beliebiges** physikalisches System simulieren
- 1990er Jahre: erste effiziente Quantenalgorithmien, die potenziell enorme Geschwindigkeitszuwächse zeigen: (bspw. 1994 Shor: Primfaktorzerlegung)

Wenn wir über Informationsverarbeitung mit Quantensystemen nachdenken, stellen sich offenkundige Fragen:

- Was sind Quantendaten?
- Wie können wir diese speichern/übertragen/verarbeiten?
- Was können wir damit machen?
- Wie können wir dieses physikalisch realisieren?

Sowieso ist Information eng mit Physik und gewissen physikalischen Grenzen verbunden.

① Landauer (1961): Jedes Informationsbit ist mit Entropie und Wärme verbunden.

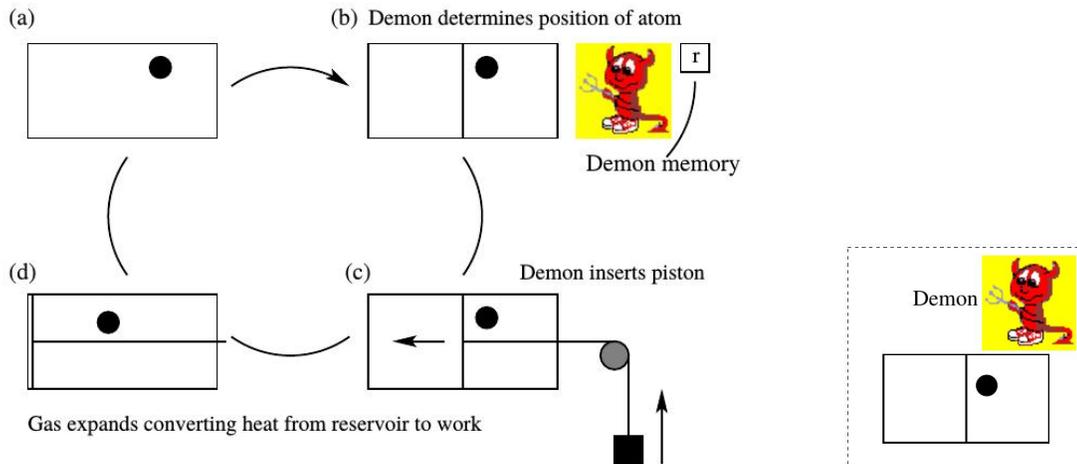
Die Löschung von 1 bit geht einher mit einer Reduzierung von Entropie (also die Herstellung eines geordneteren Zustandes, das ist überraschend) und damit einer benötigten Arbeit:

$$\Delta S \leq -k_B \ln 2 \quad \text{und} \\ W \geq -T\Delta S = k_B T \ln 2 \sim 3 \times 10^{-21} \text{ J}$$

(In realen Systemen sind ΔS und W um einige Zehnerpotenzen größer, wir sind also weit von dieser theoretischen Grenze entfernt.)

Anschauliche Begründung:

erfolgt indirekt über das Postulat des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik und der Auflösung von *Szilards Paradox*:



Wir betrachten ein einzelnes Molekül in einer Box, eingebettet in ein Reservoir mit konstanter Temperatur (Wärmeaustausch mit dem Molekül ist möglich).

- Molekül ist in der rechten Hälfte der Box.
- Dämon fügt eine Trennwand in der Mitte der Box ein und misst die Position des Moleküls.
- Dämon koppelt die Trennwand an ein mechanisches Gerät; die Trennwand schiebt sich langsam und isotherm nach links. Dabei wird Wärme vom Reservoir entnommen, die das mechanische Gerät in Arbeit umgesetzt hat.
- Der Ausgangszustand (a) ist erreicht. Wir haben eine periodische Maschine konstruiert, die Wärme zu 100% in Arbeit umsetzt.

Wirklich? Wir müssen Molekül+Dämon als ein System betrachten (rechtes Bild). Der Ausgangszustand (a) ist nicht erreicht, denn der Dämon besitzt die Information, dass das Molekül in der rechten Hälfte war. Diese Information muss noch gelöscht werden, und das kostet mindestens die Arbeit, die in Schritt (c) gewonnen wurde. (Man ersetze den Dämon durch ein Zwei-Zustandssystem, das diese Information speichern kann. Damit hat man keine Verbindung zu einem dubiosen Konzept von "intelligentem" Beobachter.)

② Moore'sches Gesetz:

Anzahl Transistoren pro Chip verdoppelt sich alle 18 Monate

→ Chipgröße bleibt gleich: Transistoren werden kleiner und erreichen atomare Dimensionen (z. Zt. ~ 10 nm)

→ muss quantenmechanische Effekte berücksichtigen:
 besser: nutze QM

12.2 Quantenbits (qubits)

Klassische Information:

Basiseinheit: Bit $b = \{0; 1\}$ (2 Möglichkeiten)

N Bits → Kette $\{b_1, \dots, b_N\}$ mit 2^N Möglichkeiten

Quanteninformatik:

Basiseinheit: Quantenbit (qubit) $|b\rangle = \{|0\rangle, |1\rangle\}_{\text{Basis}}$

Basiszustände eines 2-dimensionalen Quantensystems

- * Spin- $\frac{1}{2}$: $|\uparrow\rangle$ oder $|\downarrow\rangle$
- * Photonpolarisation: $|H\rangle$ oder $|V\rangle$
- * 2 isolierte Energieniveaus eines Atoms
- * ...

Nun: Beliebige Superposition möglich:

$$|b\rangle = \alpha |0\rangle + \beta |1\rangle \quad \alpha, \beta \in \mathbb{C} \rightarrow \text{“}\infty\text{-viele” Möglichkeiten}$$

$$(|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1)$$

N qubits:

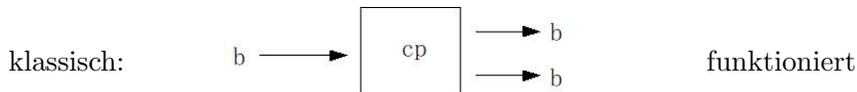
Ein allgemeiner Quantenzustand ist eine Überlagerung der Produktzustände aus Basen der Einzelspinzustände

$$|b\rangle_N = \underbrace{\alpha_{0\dots 0} |0, \dots, 0\rangle + \alpha_{0\dots 1} |0, \dots, 1\rangle + \dots}_{2^N \text{ komplexe Parameter}}$$

Fragen:

- Wie sind die “ ∞ -vielen” Möglichkeiten, die in den Entwicklungskoeffizienten $\alpha_{i_1\dots i_N}$ stecken, als Information quantifizierbar?
- Wie kann man diese Information speichern und extrahieren?

1. Überraschung Kann man Information kopieren? Betrachte ein bit bzw. ein qubit:



quantenmechanisch: $\boxed{\text{cp}}$ muss ein quantenmechanischer Operator sein → linear!

Deswegen kann ein unbekannter Zustand $|\varphi\rangle$ nicht kopiert werden. Das ist die Aussage des

No-Cloning Theorem

Beweis:

Sei \hat{V} der Operator für cp
Seien $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$ zu kopierende Zustände

Bedingung an \hat{V} :

$$\begin{aligned}\hat{V}|\varphi_i\rangle &= |\varphi_i\rangle \otimes |\varphi_i\rangle \\ \hat{V}(|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle) &= (|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle) \otimes (|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle)\end{aligned}$$

Linearität:

$$\begin{aligned}\hat{V}(|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle) &= \hat{V}|\varphi_1\rangle + \hat{V}|\varphi_2\rangle \\ &= |\varphi_1\rangle \otimes |\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle \otimes |\varphi_2\rangle\end{aligned}$$

Widerspruch zur Bedingung darüber!

Allerdings: Bekannte Zustände (bspw. Basiszustände, diese sind definierte Zustände) können beliebig oft präpariert (=kopiert) werden.

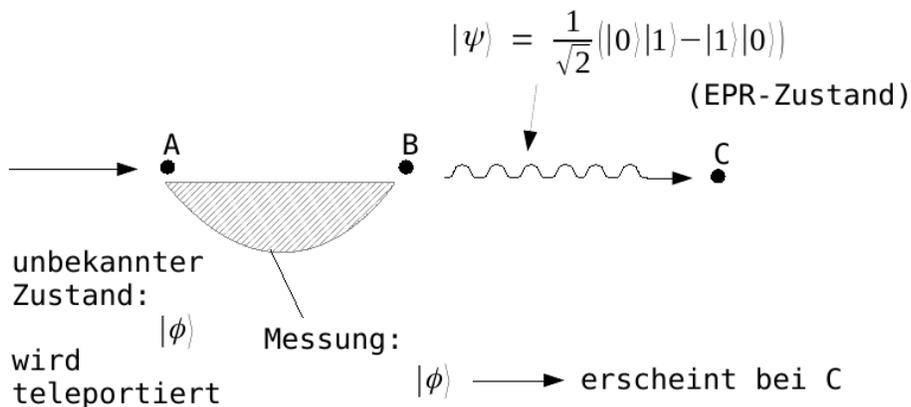
- Fragen:
- Zustände speichern?
 - Zustände übertragen?
 - Umgang mit Fehlern, Fehlerkorrektur?

Übertragung

Quanten-Teleportation

Wir beschreiben diese genauer in Kap. 12.4

Prinzipielle Idee (Portation eines qubits):



(links) Ein unbekannter Zustand $|\phi\rangle$ soll portiert werden (getragen von Teilchen A). Dazu wird (rechts) ein verschränkter Zweiteilchenzustand erzeugt. Ein Teilchen dieses Zustandes, C, fliegt zum Portierungspunkt (weit entfernt). Nun wird der gemeinsame Quantenzustand des zweiten Teilchens B mit dem Teilchen A vermessen. Daraufhin erscheint das Teilchen C im Quantenzustand $|\phi\rangle$. (Magie?)

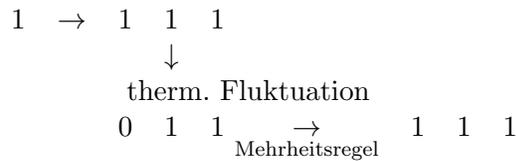
Man beachte: Der **Zustand** ist teleportiert, nicht das **Teilchen selbst!**
 Das entspricht einer "körperlosen Reinkarnation".

Fehlerkorrektur

Fehler beim Übertragen von bits und qubits sind unvermeidlich.

klassisch: Meistens sorgen thermische Fluktuationen für Bitfehler. Über Redundanz kann dies korrigiert werden.

Kopieren + Mehrheitsregel, bspw.

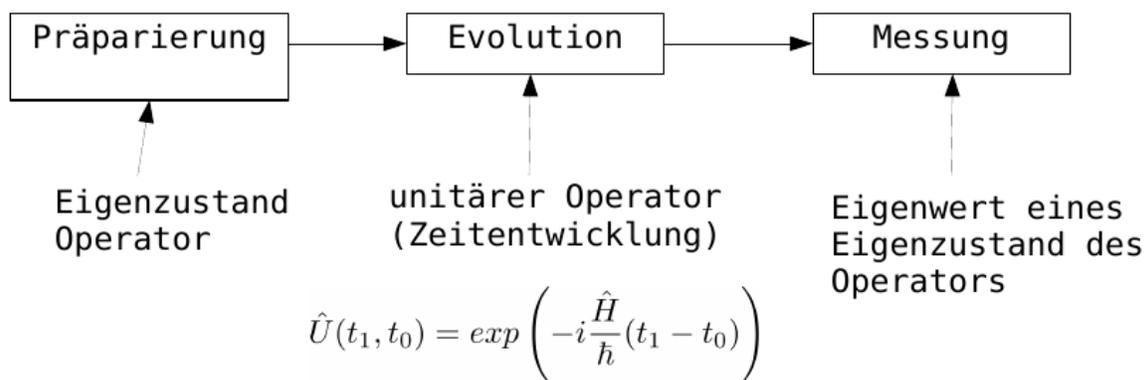


quantenmechanisch: Eine ähnliche Methode würde aufgrund des No-Cloning-Theorems nicht funktionieren. Daher ist dies im quantenmechanischen Fall nicht so einfach und wir werden dies nicht weiterverfolgen. Man muss wieder mit verschränkten Zuständen mit redundanten qubits arbeiten, Stichworte hier sind **Peter Shors 9-qubit-code** oder der **CSS 5-qubit-code**.

12.3 "Quantum computing": Allgemeines

Betreiben eines Quantencomputers

Ein Quantencomputer (bestehend aus Quantenbits) ist ein spezielles Quantensystem und unterliegt damit den Gesetzen der Quantenmechanik. Damit sehen prinzipiell Manipulationen an einem qm-System wie folgt aus:



Präparation in einem bekannten Zustand bedeutet, einen Eigenzustand eines Operators zu erzeugen. Dann kann dieses System auch verändert werden ("Drehen", "Flippen", ... von qubits, siehe später) und dies geschieht über die Zeitentwicklung mit einem geeigneten Hamiltonoperator. (Wenn mehrere qubits involviert sind, wird dies den logischen

Operationen an klassischen bits entsprechen.) Eine Messung bestimmt dann den Eigenwert, der zum Eigenzustand eines Operators gehört. An einzelnen qubits gemessen, ist dieses Resultat ist dann wieder “nur” binär.

Algorithmen

- Ein zentraler Punkt ist, dass Algorithmen, die auf qubits basieren, völlig neu gedacht werden müssen
- in diesen Algorithmen: verarbeite Superposition von exponentiell vielen Basiszuständen → exponentieller Geschwindigkeitszuwachs? Das scheint a priori nicht der Fall zu sein.
- Quantenalgorithmen: aufgrund der aufwändigen experimentellen Realsierung nur sinnvoll, wenn schneller und besser als klassische Algorithmen

Gegenwärtige Situation: nur spezielle Algorithmen sind bekannt

- Shor: Primfaktorzerlegung (exponentiell schneller), benutzt die in der Physik und Informationstheorie so wichtige Fourier–Transformation
- Grover: allgemeiner Suchalgorithmus (N^2 schneller)
- Quantenkryptographie: abhörsichere Kommunikation

Es ist bisher unklar, ob es ein “general purpose”-Quantencomputer geben wird, also ein Computer, der prinzipiell jede gewünschte algorithmische Aufgabe lösen kann und dabei (meistens) schneller als ein klassischer Computer ist.

12.4 Teleportation

Quanten–Teleportation ist ein notwendiges konkretes Element der Quanteninformationstechnik, wenn man Informationen übertragen will (Quanten–Internet?). Experimentell ist sie schon eigenständig realisiert worden, mit Übertragungen über mehr als 100 km.

Wir diskutieren die Übertragung eines einzelnen qubits. Wir benötigen dafür zwei weitere Hilfs–qubits, und nutzen verschränkte Zustände.

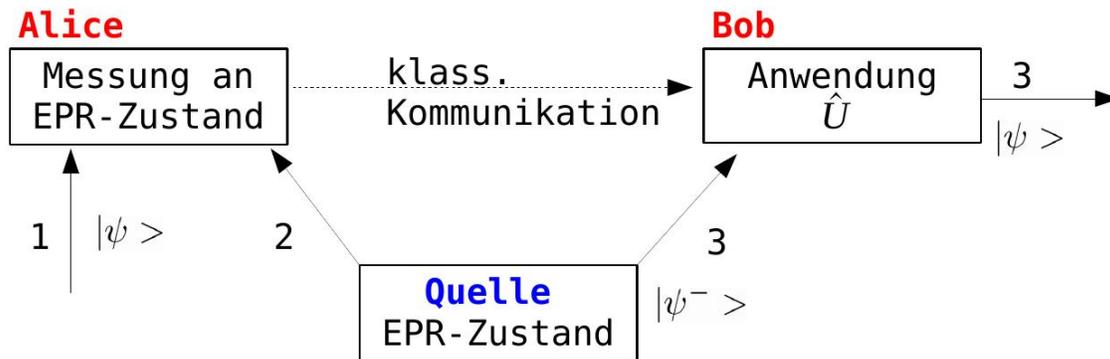
Erinnerung: Eine vollständige Basis für 2–Teilchenzustände besteht aus den Produktzuständen

$$\{|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle\}$$

Wir können aber auch eine Transformation zu einer Basis aus verschränkten Zuständen machen:

$$\begin{aligned} \{|\psi^\pm\rangle, |\varphi^\pm\rangle\} \quad \text{mit} \quad |\psi^\pm\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle \pm |01\rangle) \\ |\varphi^\pm\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|11\rangle \pm |00\rangle) \end{aligned}$$

Teleportationsschema:



Prinzip:

- zu portierendes qubit $|\psi\rangle_1$ wird kombiniert mit 2-qubit EPR-Zustand $|\psi^-\rangle_{23}$ zu Gesamtzustand $|\varphi\rangle_{123}$
- Alice vermisst 2-qubit-Zustand der Teilchen 1 und 2 in der verschränkten Basis $\{|\psi^\pm\rangle_{12}, |\varphi^\pm\rangle_{12}\}$. Das Resultat legt automatisch den Zustand $|\chi\rangle_3$ des Teilchens 3 fest.
- Alice teilt Bob das Resultat der Messung mit (klassischer Kommunikationskanal), Bob wählt einen passenden Operator \hat{U} (=Zeitentwicklung)
- Bob manipuliert den Zustand des Teilchens 3 zu $\hat{U}|\chi\rangle_3 = |\psi\rangle_3$. Dieser ist dann gleich dem Zustand des zu portierenden qubits!

Rechnung:

$$|\psi\rangle_1 = a|1\rangle_1 + b|0\rangle_1 = \begin{pmatrix} b \\ a \end{pmatrix}$$

$$\text{EPR-Zustand } |\psi^-\rangle_{23} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle_{23} - |01\rangle_{23})$$

$$|\varphi\rangle_{123} = \frac{a}{\sqrt{2}} (|110\rangle - |101\rangle) + \frac{b}{\sqrt{2}} (|010\rangle - |001\rangle)$$

Zerlege $|\varphi\rangle_{123}$ bezüglich $\{|\psi^\pm\rangle_{12}, |\varphi^\pm\rangle_{12}\}$

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle_{123} &= |\psi^-\rangle_{12} \left(-\frac{a}{2}|1\rangle_3 - \frac{b}{2}|0\rangle_3 \right) + |\psi^+\rangle_{12} \left(-\frac{a}{2}|1\rangle_3 + \frac{b}{2}|0\rangle_3 \right) \\ &\quad + |\varphi^-\rangle_{12} \left(-\frac{b}{2}|1\rangle_3 - \frac{a}{2}|0\rangle_3 \right) + |\varphi^+\rangle_{12} \left(-\frac{b}{2}|1\rangle_3 + \frac{a}{2}|0\rangle_3 \right) \end{aligned}$$

Nachweis über die Skalarprodukte mit den einfachen Produkt-Basiszuständen des 3-Teilchen-Zustandes:

$$\begin{array}{l} \langle 101|\varphi\rangle = -\frac{a}{\sqrt{2}} \quad \langle 100|\varphi\rangle = 0 \\ \langle 011|\varphi\rangle = 0 \quad \langle 010|\varphi\rangle = \frac{b}{\sqrt{2}} \end{array} \left| \begin{array}{l} \langle 111|\varphi\rangle = 0 \quad \langle 110|\varphi\rangle = \frac{a}{\sqrt{2}} \\ \langle 001|\varphi\rangle = -\frac{b}{\sqrt{2}} \quad \langle 000|\varphi\rangle = 0 \end{array} \right.$$

Beispielsweise ist dann der allererste Koeffizient $(-a/2)$ das Resultat des Skalarproduktes

$$\begin{aligned} {}_3\langle 1|_{12}\langle\psi^-|\varphi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\langle 101|\varphi\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\langle 011|\varphi\rangle \\ &= -\frac{a}{2} + 0 = -\frac{a}{2} \end{aligned}$$

Die anderen Koeffizienten analog.

Wenn nun Alice einen der Basiszustände $\{|\psi^\pm\rangle_{12}, |\phi^\pm\rangle_{12}\}$ vermisst, dann ist Teilchen 3 automatisch in einem Zustand $|\chi\rangle_3$, der hier tabelliert ist:

Alice misst Eigenzustand	Zustand $ \chi\rangle_3$ von qubit 3
$ \psi^-\rangle_{12}$	$\frac{1}{2}(-a 1\rangle - b 0\rangle) = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} b \\ a \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}}_{\hat{U}_1^+} \psi\rangle$
$ \psi^+\rangle_{12}$	$\frac{1}{2}(-a 1\rangle + b 0\rangle) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} b \\ -a \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} +1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}}_{\hat{U}_2^+} \psi\rangle$
$ \phi^-\rangle_{12}$	$\frac{1}{2}(-b 1\rangle - a 0\rangle) = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}}_{\hat{U}_3^+} \psi\rangle$
$ \phi^+\rangle_{12}$	$\frac{1}{2}(-b 1\rangle + a 0\rangle) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} a \\ -b \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & +1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}}_{\hat{U}_4^+} \psi\rangle$

Die \hat{U}_i^+ und damit auch die dazu adjungierten Matrizen \hat{U}_i hängen nicht von den Parametern a, b des Zustandes ab \rightarrow sind von Bob im Vorfeld präparierbar. Bob wendet \hat{U}_i auf $|\chi\rangle_3$ an und erhält $|\psi\rangle_3$. Der Quantenzustand ist also verlustfrei von qubit 1 auf qubit 3 übertragen worden, aber nicht das Teilchen selbst wurde portiert.

12.5 Einfache Schaltoperationen an qubits

qubit:

$$|b\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

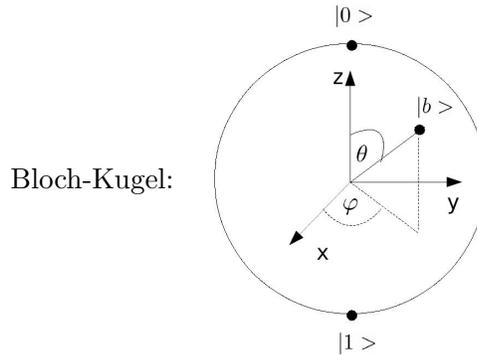
Information:

- Messung: ergibt $\{0, 1\}$ und wird damit ein klassisches bit
- keine Messung: verborgene Information in $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$?
wegen $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$

$$\rightarrow |b\rangle = e^{i\gamma} \left(\cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + e^{i\varphi} \sin \frac{\theta}{2} |1\rangle \right)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{unbeobachtbare Phase}} \quad \theta, \varphi \text{ reelle Winkel}$

Der physikalische Zustand eines qubits ist also durch 2 reelle Parameter θ, φ beschrieben. Der Zustandsraum entspricht der Oberfläche einer Kugel (Bloch-Kugel), deren Nordpol der Zustand $|0\rangle$ ist und deren Südpol der Zustand $|1\rangle$.



12.5.1 Einzel-qubit-Schaltungen

klassisch:



Wahrheitstabelle (WT)

a	b	Operator O
1	1	“Identität”
0	0	
0	1	“Negation” (NOT)
1	0	

Es gibt 2 mögliche Eingangszustände a und damit 4 mögliche Operatoren O . Sinnvolle Operatoren O an einem klassischen Bit sind die Identität und NOT.

quantenmechanisch:



Ein qubit verändert seine Position auf der Oberfläche der Bloch-Kugel durch Wirkung einer unitären Matrix U ($U^\dagger U = \mathbb{1}$). Das entspricht einem Zeitentwicklungsoperator. Es gibt ∞ -viele solche unitäre Matrizen!

allgemeine Zerlegung:

$$U(\vec{n}, \alpha) = e^{-i\alpha\vec{n}\cdot\vec{\sigma}/2} = \cos \frac{\alpha}{2} - i(\vec{n} \cdot \vec{\sigma}) \sin \frac{\alpha}{2}$$

(\vec{n} : Einheitsvektor in Richtung der Drehachse)

Berechnung Exponential einer Matrix über Taylor-Reihe:

$$e^{\mathbb{A}} = 1 + \mathbb{A} + \frac{1}{2}\mathbb{A}^2 + \dots$$

Pauli-Matrizen $\vec{\sigma}$ sind “Basis-Schaltungen”:

$$\text{Pauli-X: } \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{Pauli-Y: } \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

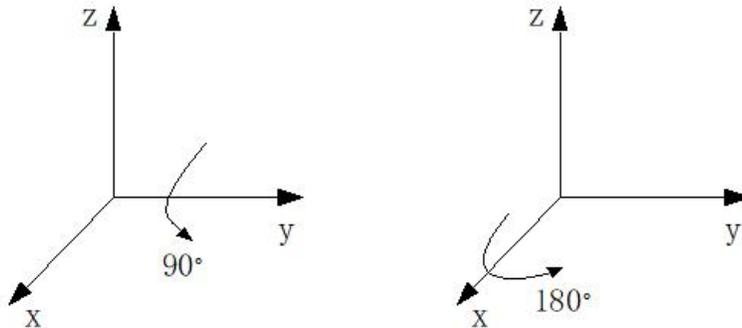
$$\text{Pauli-Z: } \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Von besonderem Interesse sind die Schaltungen X , Z und H (“Hadamard-Gate”), mit denen ganz allgemeine Operationen realisiert werden (siehe später):

- $X \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta \\ \alpha \end{pmatrix}$ “verallgemeinertes NOT” oder qNOT
- $Z \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha \\ -\beta \end{pmatrix}$
- $H \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(X + Z) \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \alpha + \beta \\ \alpha - \beta \end{pmatrix}$

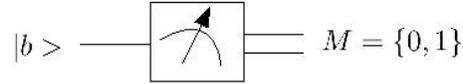
Das Hadamard-Gate hat folgende Interpretation auf der Oberfläche der Bloch-Kugel:

= Rotation um y-Achse + Rotation um x-Achse

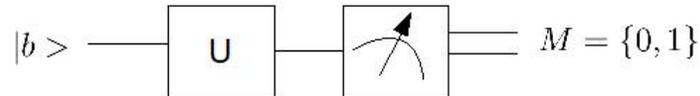


Messung

Messungen sind immer definiert bezüglich einer Referenz- oder Ausgangsbasis. Dafür wird die Spin- z -Komponente gewählt. Der zugehörige Operator ist also (Pauli-) Z . Die Messung resultiert in einem klassischen bit.



Eine Messung bezüglich einer gedrehter Basis wird durch Vorschalten eines geeigneten Einzel-qubit-Gates realisiert:



Bsp: $U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \cos 45^\circ - i\sigma_y \sin 45^\circ$

rotiert das qubit auf der Oberfläche der Bloch-Kugel um die y -Achse um 90°
 \rightarrow Messung der Spin- x -Komponente.

12.5.2 Zwei-qubit-Schaltungen

klassisch:

WT:

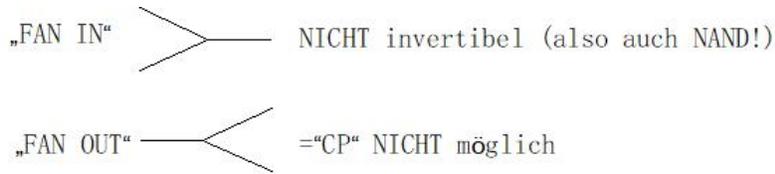
a	b	NAND c	XOR c	OR	AND
0	0	1	0	0	0
0	1	1	1	1	0
1	0	1	1	1	0
1	1	0	0	1	1

Eine klassische 2-bit-Schaltung operiert auf 2 Eingangsbits a und b und resultiert in einem Ausgangsbit c . Dadurch gibt es 4 mögliche Eingangszustände und konsequenterweise 16 mögliche Operatoren O (die wichtigsten sind in der Wahrheitstabelle gezeigt). Ein mächtiges informationstheoretisches Theorem besagt nun:

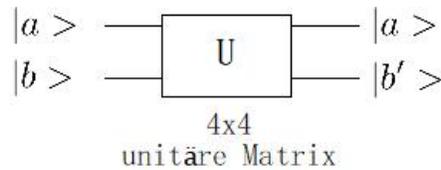
Eine beliebige Funktion auf bits kann durch Kombinationen von NAND-Operatoren dargestellt werden.

quantenmechanisch:

Wir erinnern uns: Operationen auf qubits sind unitäre Matrizen, sie sind damit invertibel (zeitlich umkehrbar). Damit sind qubit-Reduktionen (“fan in”) und qubit-Vervielfältigungen (“fan out”) nicht möglich.

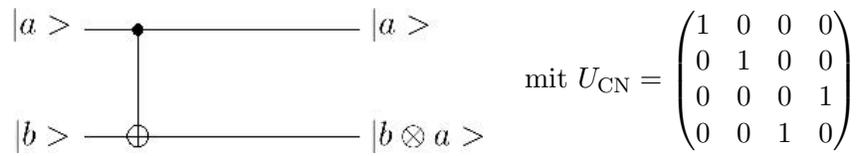


Schaltungen mit “Kontroll-qubit” (hier das obere qubit $|a\rangle$) sind jedoch möglich. In diesen bleiben die Kontroll-qubits unverändert.



Der Operator U ist nun eine 4x4-unitäre Matrix.

Ein “Prototyp” für einen solchen 2-qubit-Operator ist das Quanten-CNOT-Gate



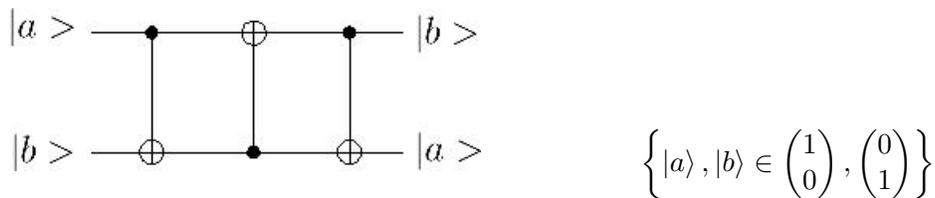
Dabei wirkt die Matrix U_{CN} auf 4-Vektoren. Die Konvention für die Basisvektoren ist folgende:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = |00\rangle; \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = |01\rangle; \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |10\rangle; \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |11\rangle$$

Man sieht also: wenn das Kontroll-qubit $|a\rangle$ im Zustand $|0\rangle$ ist, bleibt das qubit $|b\rangle$ unverändert. Ist das Kontroll-qubit im Zustand $|1\rangle$, so werden obere und untere Komponente von qubit $|b\rangle$ vertauscht (das entspricht der Einzel-qubit-Operation X).

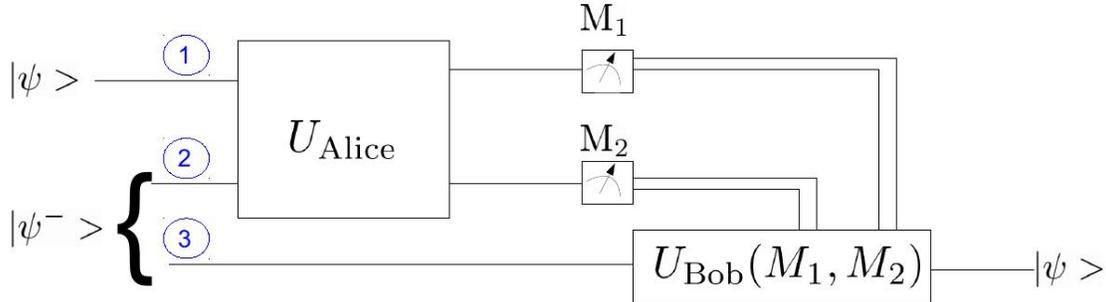
Anwendung:

SWAP-Gate $|ab\rangle \rightarrow |ba\rangle$ für Basiszustände:



Teleportation als einfache Schaltung

Wir können nun die 1-qubit-Teleportation mit Einzel-qubit-Gates und 2-qubit-Gates darstellen.



Wir erinnern uns: Alice vermisst die beiden Teilchen bezüglich der verschränkten Basis $\{|\psi^\pm\rangle_{12}, |\varphi^\pm\rangle_{12}\}$. Das wird im Schaltbild dadurch erreicht, dass sie vor der Messung ein 2-qubit-Gate vor die Teilchen 1 und 2 vorschaltet, das durch die 4x4-Matrix

$$U_{\text{Alice}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

beschrieben ist. Diese bewirkt, dass die verschränkte Basis auf die einfache Produktbasis der Spin- z -Zustände abgebildet wird:

$$U_{\text{Alice}} |\psi^+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad U_{\text{Alice}} |\psi^-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$U_{\text{Alice}} |\varphi^+\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad U_{\text{Alice}} |\varphi^-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Die Messung von Alice resultiert in 2 klassischen Bits (nach M_1 und M_2), deren Werte durch eine klassische Leitung (Doppellinien) Bob übertragen werden. (Beispielsweise bedeutet die Bitkombination “(0,0)”, dass Alice die 2 qubits im verschränkten Zustand $|\psi^+\rangle$ vorgefunden hat.) Bob wendet nun ein Einzel-qubit-Gate an, welches von der übermittelten

Bitkombination abhängt (siehe auch 12.4)

$$\begin{aligned}
 U_{\text{Bob}}(0,0) &\hat{=} \hat{U}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = Z \\
 U_{\text{Bob}}(0,1) &\hat{=} \hat{U}_1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = -\mathbf{1} \\
 U_{\text{Bob}}(1,0) &\hat{=} \hat{U}_4 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = iY \\
 U_{\text{Bob}}(1,1) &\hat{=} \hat{U}_3 = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = -X
 \end{aligned}$$

12.6 Universelle Quantenschaltung

“Universalität” bedeutet hier, dass eine beliebige Operation auf qubits durch eine geeignete Kombination von Grundschaltungen (Gates) realisiert werden kann.

Für einen klassische Computer hatten wir ja schon festgehalten, dass das NAND-Gate genügt:

Eine beliebige Funktion auf bits kann durch Kombinationen von NAND-Operatoren dargestellt werden.

Im quantenmechanische Fall scheint dies schwieriger. Eine beliebige Operation auf qubits wird durch unitäre Matrizen vermittelt, und diese enthalten reelle Parameter (für die allgemeine Form von U für ein einzelnes qubit siehe 12.5.1). Damit gibt es für eine endliche Zahl an qubits eine unendliche Zahl von möglichen Operationen, im Gegensatz zum klassischen Fall, wo diese Zahl endlich ist.

Es stellt sich jedoch bemerkenswerterweise heraus, dass man im quantenmechanische Fall nur das **Hadamard-Gate** H , das T -Gate oder $\pi/8$ -Gate, und das **CNOT-Gate** benötigt.

Definiert sind diese durch die folgenden unitären Matrizen:

Hadamard gate

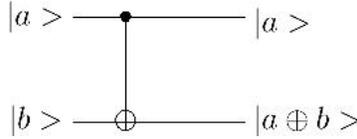
$$U_H = H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

$\frac{\pi}{8}$ -gate

$$U_T = T = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\pi/4} \end{pmatrix} = e^{i\pi/8} \begin{pmatrix} e^{-i\pi/8} & 0 \\ 0 & e^{i\pi/8} \end{pmatrix}$$

CNOT

$$U_{\text{CN}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$



12.6.1 Einzel-qubit-Schaltungen

Jede Einzel-qubit-Schaltung $U^{(1)}$ kann beliebig genau durch $\{H, T\}$ -Schaltungen approximiert werden.

Beweisidee:

Wir erinnern uns an die allgemeine Form von $U^{(1)}$ aus 12.5.1:

$$U^{(1)} = U(\vec{n}, \alpha) = e^{-i\alpha\vec{n}\cdot\vec{\sigma}/2} = \cos\frac{\alpha}{2} - i(\vec{n}\cdot\vec{\sigma})\sin\frac{\alpha}{2}$$

Die Aufgabe ist nun, eine beliebige Drehachse \vec{n} und einen beliebigen Drehwinkel α mit $\{H, T\}$ zu realisieren.

Zuerst zeigen wir, dass für eine bestimmte Drehachse \vec{n}_0 jeder beliebige Winkel realisierbar ist. Dieses \vec{n}_0 ergibt sich aus der Kombination $THTH$.

$$\begin{aligned} T &= e^{i\pi/8} \left(\cos\frac{\pi}{8} - i\sigma_z \sin\frac{\pi}{8} \right) \\ &\quad \text{Rotation um } \frac{\pi}{4} \text{ um } \hat{z} \\ HTH &= \frac{e^{i\pi/8}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\pi/8} & 0 \\ 0 & e^{i\pi/8} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \\ &= e^{i\pi/8} \left(\cos\frac{\pi}{8} - i\sigma_x \sin\frac{\pi}{8} \right) \\ &\quad \text{Rotation um } \frac{\pi}{4} \text{ um } \hat{x} \\ THTH &= e^{i\pi/4} \left(\cos\frac{\pi}{8} - i\sigma_z \sin\frac{\pi}{8} \right) \left(\cos\frac{\pi}{8} - i\sigma_x \sin\frac{\pi}{8} \right) \\ &= U(\vec{n}_0, \theta) = \cos\frac{\theta}{2} - i\vec{n}_0\cdot\vec{\sigma}\sin\frac{\theta}{2} \\ &\quad \text{mit } \cos\frac{\theta}{2} \stackrel{!}{=} \cos^2\frac{\pi}{8} \quad (\theta \approx 62.8^\circ) \\ &\quad \text{und } \vec{n}_0 = \begin{pmatrix} \cos\pi/8 \\ \sin\pi/8 \\ \cos\pi/8 \end{pmatrix} \frac{1}{C}, \quad (C = \sqrt{1 + \cos^2\pi/8}) \end{aligned}$$

Der Winkel θ ist kein Bruchteil von 360° , d.h. $\theta = r2\pi$ und r ist irrational.

Wenden wir $THTH$ nun zweimal hintereinander an, so drehen wir einfach um den doppelten Winkel 2θ bei Beibehaltung der Drehachse \vec{n}_0 :

$$U(\vec{n}_0, \theta)^2 = U(\vec{n}_0, 2\theta)$$

$$\begin{aligned}
U(\vec{n}_0, \theta)^2 &= \left(\cos \frac{\theta}{2} - i \vec{n} \cdot \vec{\sigma} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \\
&= \left(\cos^2 \frac{\theta}{2} - \underbrace{(\vec{n} \cdot \vec{\sigma})^2}_{\mathbb{1}} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) - 2i \vec{n} \cdot \vec{\sigma} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \\
&= \cos \theta - i \vec{n} \cdot \vec{\sigma} \sin \theta = U(\vec{n}_0, 2\theta)
\end{aligned}$$

Eine k -fache Anwendung dreht nun um $k\theta$. Da θ ein irrationales Vielfaches von 2π ist, gibt es keine Periodizität in den Drehwinkeln, und jeder beliebige Drehwinkel kann beliebig genau erreicht werden:

$$U(\vec{n}_0, \alpha) \approx [U(\vec{n}_0, \theta)]^k \text{ für geeignetes } k$$

Jeder Drehwinkel ist approximierbar.

Wir benötigen noch eine beliebige Drehachse.

Theorem:

$$U(\vec{n}, \alpha) = e^{i\epsilon} U(\vec{m}, \beta) U(\vec{m}', \gamma) U(\vec{m}, \delta)$$

für \vec{m}' nicht parallel zu \vec{m} und passende $\beta, \gamma, \delta, \epsilon$. (Verallgemeinerung der allgemeinen Drehung mit Euler-Winkeln)

Das bedeutet, dass man Schaltungen mit zwei Drehachsen braucht. Eine beliebige Drehachse lässt sich dann über eine geeignete Wahl der Drehwinkel erreichen.

Man kann nun zum einen $THTH$ mit $\vec{m} = \vec{n}_0$ wählen. Die zweite Drehachse ist realisiert durch $H(THTH)H$:

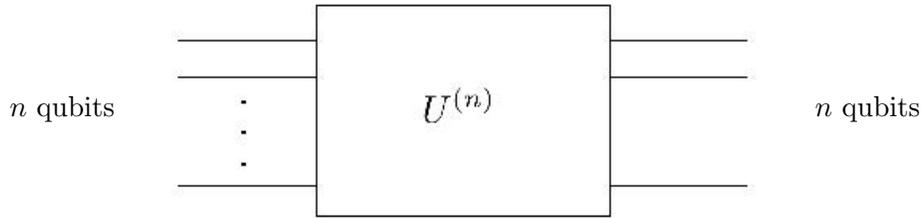
$$\begin{aligned}
U(\vec{m}', \theta) &= HU(\vec{n}_0, \theta)H \\
&\rightarrow \vec{m}' = \begin{pmatrix} \cos \pi/8 \\ -\sin \pi/8 \\ \cos \pi/8 \end{pmatrix} \frac{1}{C} \\
\rightarrow U(\vec{m}', \alpha) &= HU(\vec{m}, \alpha)H \approx H[U(\vec{m}, \theta)]^k H
\end{aligned}$$

\rightarrow beliebige $U(\vec{m}, \beta), U(\vec{m}', \gamma)$ darstellbar.

Jede Drehachse ist realisierbar.

12.6.2 Beliebige n -qubit-Schaltungen

Jede n -qubit-Schaltung $U^{(n)}$ kann durch **effektive** 1-qubit-Schaltungen $U_{\text{eff}}^{(1)}$ dargestellt werden.



$U^{(n)}$ ist eine allgemeine $2^n \times 2^n$ -dimensionale unitäre Matrix.

Theorem:

$$U^{(n)} = \prod_{\alpha=1}^{\alpha_{\max}} U_{\text{eff},\alpha}^{(1)} \quad \alpha_{\max} = 2^{n-1}(2^n - 1)$$

$U_{\text{eff},\alpha}^{(1)}$ sind Matrizen, die nichttriviale 2×2 - Untermatrizen enthalten und ansonsten nur auf der Diagonale eine 1 haben, also etwa

$$\begin{pmatrix} a & b & & & & \\ c & d & & & & \\ & & 1 & & & \\ & & & \dots & & \\ & & & & & 1 \end{pmatrix} \quad \text{oder} \quad \begin{pmatrix} 1 & & & & & \\ & \boxed{\begin{matrix} a & b \\ c & d \end{matrix}} & & & & \\ & & 1 & & & \\ & & & \dots & & \\ & & & & & 1 \end{pmatrix}$$

Beweis: Ist im Buch von Nielsen/Chuang zu finden, Kap. 4.5.1.

Beobachtung: $U_{\text{eff}}^{(1)}$ ist **keine** Einzel-qubit-Schaltung.

Bsp: Eine allgemeine Zwei-qubit-Schaltung $U^{(2)}$ ist eine unitäre 4×4 -Matrix, die auf den 2-qubit-Zustand

$$|\psi\rangle = \alpha_1 \underbrace{|00\rangle}_{|b_1\rangle} + \alpha_2 \underbrace{|01\rangle}_{|b_2\rangle} + \alpha_3 \underbrace{|10\rangle}_{|b_3\rangle} + \alpha_4 \underbrace{|11\rangle}_{|b_4\rangle}$$

wirkt.

Die nichttriviale 2×2 - Untermatrix von $U_{\text{eff},\alpha}^{(1)}$ wirkt auf eine Superposition aus einem beliebiges Paar dieser Zustände:

$$|\psi^{(1)}\rangle = \alpha_i |b_i\rangle + \alpha_j |b_j\rangle, \quad \{i, j\} \text{ beliebiges Paar}$$

also bspw. auf

$$\alpha_1 |b_1\rangle + \alpha_4 |b_4\rangle = \underbrace{\alpha_1 |00\rangle + \alpha_4 |11\rangle}_{\text{kein reines qubit!}}$$

Es gilt also, eine solche effektive 1-qubit-Schaltung noch in eigentliche 1-qubit-Schaltungen zu überführen.

Jede effektive 1-qubit-Schaltung $U_{\text{eff}}^{(1)}$ kann durch $\{U^{(1)}, \text{CNOT}\}$ dargestellt werden.

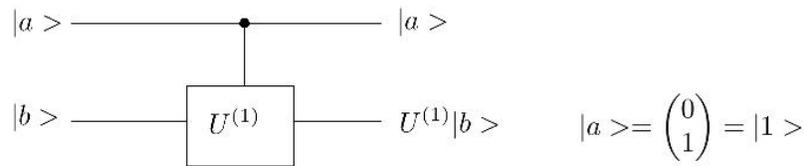
Beweis: Auch wieder in Nielsen/Chuang, Kap. 4.5.2.

Beispiel: Wir betrachten die vorige Situation mit 2 qubits:

$$U_{\text{eff}}^{(1)} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 & b \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ c & 0 & 0 & d \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad U^{(1)} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

Wir erinnern uns an die Idee eines “control”-2-qubit-Gates, wie wir es mit CNOT eingeführt hatten. Dieses wirkt auf einen 2-qubit-Zustand $|a\rangle|b\rangle$ und führt die NOT-Operation an qubit $|b\rangle$ (Vertauschen der beiden Komponenten) nur aus, wenn $|a\rangle = |1\rangle$. Die zugehörige Matrix U_{CN} ist auch von der Form eines $U_{\text{eff}}^{(1)}$.

Ganz analog führen wir ein “control”- $U^{(1)}$ -Gate ein:



Dieses führt die Operation $U^{(1)}$ an qubit $|b\rangle$ nur aus, wenn $|a\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |1\rangle$. Die zugehörige unitäre Matrix $\tilde{U}^{(1)}$ ist

$$\rightarrow \tilde{U}^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \leftarrow \text{wirkt auf Basis } \begin{array}{l} |10\rangle \\ |11\rangle \end{array} \\ \text{d.h. verändert qubit 2,} \\ \text{wenn qubit 1} = |1\rangle \end{array}$$

$$U_{\text{eff}}^{(1)} = \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\text{“negatives” CNOT}} \tilde{U}^{(1)} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Das negative CNOT switcht $|00\rangle$ und $|10\rangle$, d.h. verändert qubit $|a\rangle$, wenn qubit $|b\rangle = |0\rangle$.

Damit haben wir ein Problem gelöst, was sich bei der Darstellung der effektiven 1-qubit-Schaltung in eigentliche 1-qubit-Schaltungen gestellt hat. $\tilde{U}^{(1)}$ wirkt (entsprechend der Eigenschaft eines control-Gates) nichttrivial auf $|10\rangle$ und $|11\rangle$, und die beiden negativen CNOTs transformieren das auf die nichttriviale Wirkung auf $|00\rangle$ und $|11\rangle$.

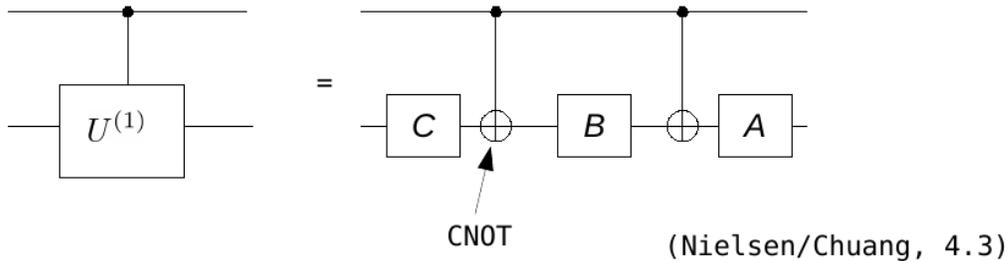
Dieses Beispiel ist offensichtlich verallgemeinerbar für eine effektive 1-qubit-Schaltung innerhalb einer n -qubit-Schaltung.

Benötigt wird jedoch noch $\tilde{U}^{(1)}$ (control- $U^{(1)}$). Die kleine Schwierigkeit hier ist ja, dass die

2×2 -Untermatrix $U^{(1)}$ nur wirkt, wenn das Kontroll-qubit auf $|1\rangle$ ist. Damit kann man nicht einfach die Darstellung von $U^{(1)}$ aus 12.6.1 nutzen.

Ohne Beweis:

Man kann control- $U^{(1)}$ darstellen als



Das entspricht der Darstellung der Untermatrix $U^{(1)}$ als

$$U^{(1)} = e^{i\alpha} A X B X C \quad \text{mit } ABC = \mathbb{1}$$

Hierbei ist α ein irrelevanter Phasenwinkel. Die Matrizen A , (Pauli)- X , B und C sind alle 1-qubit-Matrizen, also gemäß 12.6.1 mit H und T darstellbar.

Damit sind wir am Ziel. Ein allgemeines n -qubit-Gate ist darstellbar mit effektiven 1-qubit-Gates. Effektive Einzel-qubit-Gates sind darstellbar mit CNOT und (eigentlichen) Einzel-qubit-Gates. Einzel-qubit-Gates sind darstellbar mit H und T .

Ein allgemeiner Quantencomputer ist mit $\{H, T, \text{CNOT}\}$ realisierbar.

12.7 Klassische Schaltungen auf einem Quantencomputer

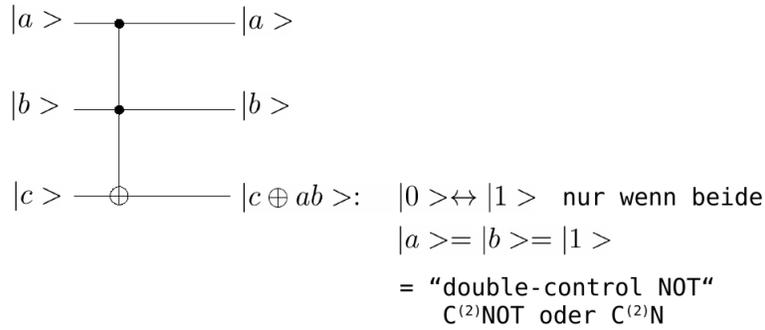
Es erscheint nicht unbedingt sinnvoll, eine klassische Schaltung mit einem Quantencomputer nachzubauen, das wäre schlichtweg zu teuer. Aus informationstheoretischer Sicht ist es jedoch interessant, sich zu überlegen, ob ein beliebiger klassischer Algorithmus auch auf einem Quantencomputer laufen würde.

Erinnerung:

- Das klassische NAND-Gate ist nicht invertierbar \rightarrow nicht direkt realisierbar mit einem Quanten-Gate
- Kopieren (“cp”) nicht direkt realisierbar wegen Linearität

Ausweg: Einführung von “Redundanz”, also die Verwendung von Hilfs-qubits. Schon die Quantenteleportation hat Redundanz eingesetzt: die Übertragung eines qubits erforderte zwei Hilfs-qubits.

Die zentrale Quantenschaltung für unsere Zwecke ist das “Toffoli-Gate”, welches auf 3 qubits operiert:



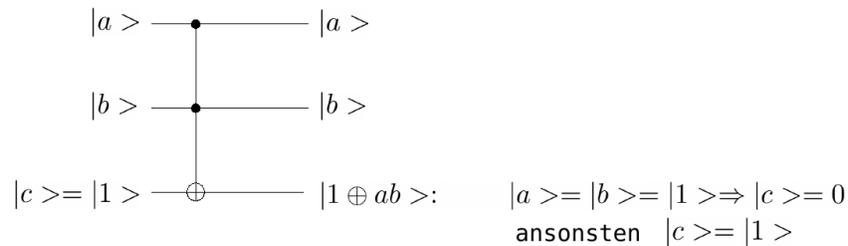
Es bewirkt eine Quantennegation von qubit $|c\rangle$ (Vertauschung der beiden Komponenten), wenn beide Kontroll-qubits $|a\rangle$ und $|b\rangle$ auf $|1\rangle$ sind.

Die zugehörige unitäre Matrix ist eine 8×8 -Matrix, die die Form einer effektiven Einzel-qubit-Schaltung hat:

$$U_{C^{(2)}N} = \begin{pmatrix} 1 & & & & & & & \\ & \dots & & & & & & \\ & & 1 & & & & & \\ & & & 0 & 1 & & & \\ & & & 1 & 0 & & & \end{pmatrix}$$

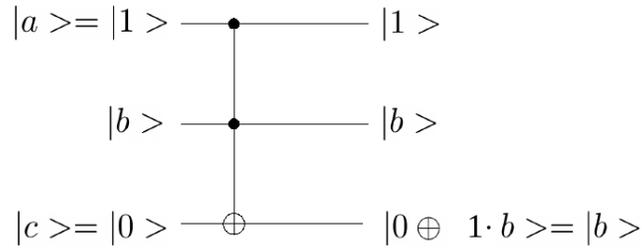
Diese wirkt auf die Basis-
 zustände (in dieser Anord-
 nung):
 $|000\rangle$
 $|001\rangle$
 $|010\rangle$
 $|011\rangle$
 $|100\rangle$
 $|101\rangle$
 $|110\rangle$
 $|111\rangle$

Wenn das qubit $|c\rangle$ auf $|1\rangle$ gesetzt wird, spricht man vom Quanten-NAND oder qNAND-Gate:



Wenn die beiden Kontroll-qubits auf $|1\rangle$ sind, wird $|c\rangle = |1\rangle$ negiert, also zu $|0\rangle$. Ansonsten bleibt $|c\rangle = |1\rangle$. Nach einer Messung an allen 3 qubits liegen die binären bits a, b, c am Ausgang vor und $c = \text{NAND}(a, b)$.

In ähnlicher Weise kann ein Quanten-Kopier oder qcp-Gate mit dem Toffoli-Gate realisiert werden. Jetzt setzt man das Kontroll-qubit $|a\rangle = |1\rangle$ und $|c\rangle = |0\rangle$:



Das qubit $|c\rangle$ reproduziert dann einfach $|b\rangle$, und nach einer Messung an den beiden unteren qubits hätte man die zugehörigen bits reproduziert.

Damit ist klar:

Alle klassischen Bitoperationen können mit Toffoli und damit mit $\{H, T, \text{CNOT}\}$ ausgeführt werden.

Wie erwähnt, praktisch ist dies (wohl) nicht relevant, aber konzeptionell interessant. Die Redundanzen sind enorm.

12.8 Quanten-Algorithmen

Die Quanten-Fouriertransformation und die Primfaktorzerlegung sind zwei Algorithmen, die wirklich einen enormen Geschwindigkeitszuwachs gegenüber ihren klassischen Pendanten bringen. Ausführlich werden sie in Nielsen/Chuang, Kap. 5 besprochen, wir beschränken uns auf die Skizze der Grundideen, und erläutern nur die Quanten-Fouriertransformation in größerem Detail.

12.8.1 Überblick

1. Fouriertransformation

Wir erinnern uns: das Fourierintegral einer Funktion $f(x)$ war definiert als

$$\tilde{f}(q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx e^{iqx} f(x).$$

In der Numerik arbeitet man mit Funktionen, die auf einem endlichen Intervall $[0, L]$ definiert sind. Man diskretisiert die x -Achse mit N Stützpunkten $x_j = j\Delta x$ ($\Delta x = L/N$, $j = 0 \dots N-1$) und hat dann dementsprechend auch die Funktion $f(x)$ als N -dimensionalen Vektor mit Komponenten $f_j = f(x_j)$ gegeben. Aus dem Fourierintegral wird die diskrete Fouriertransformation (dFT)

$$\tilde{f}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=0}^{N-1} e^{iq_k x_j} f_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=0}^{N-1} e^{2\pi i \frac{jk}{N}} f_j,$$

$$\text{inverse Transformation } f_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=0}^{N-1} e^{-2\pi i \frac{jk}{N}} \tilde{f}_k.$$

Hier ist $q_k = k\Delta q$ mit $\Delta q = 2\pi/L$.

Ein naiver klassischer dFT-Algorithmus muss für jede Komponente \tilde{f}_k N Terme summieren, braucht also $O(N^2)$ Operationen für die gesamte dFT. Viel cleverer ist der Lanczos-Algorithmus, der diesen Aufwand auf $O(N \log_2 N)$ reduziert. (Unsere gesamte Signal- und Bildverarbeitung beruht darauf!)

Wir betrachten nun n qubits mit $N = 2^n$ Basiszuständen und schreiben einen beliebigen Basiszustand mit Einzel-qubits als

$$|j\rangle_{\text{B}} = |j_1 \dots j_n\rangle \quad \text{mit } j_k \in \{0, 1\}.$$

Andererseits können wir sie auch direkt nummerieren:

$$|j\rangle_{\text{B}} = \{|0\rangle_{\text{B}}, \dots, |N-1\rangle_{\text{B}}\}.$$

Die Quanten-Fouriertransformation (qFT) ist definiert als dFT auf Basiszustände:

$$\text{qFT } |j\rangle_{\text{B}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=0}^{N-1} e^{2\pi i \frac{jk}{N}} |k\rangle_{\text{B}}.$$

Man kann sich kurz klarmachen, dass das bspw. dem Übergang von Orts- zum Impulsraum entspricht. Betrachte ein Quantenteilchen in 1D in einem Kasten mit Breite L . $|k\rangle_{\text{B}} = |x_k\rangle$ entspreche einem Ortseigenzustand (das Teilchen ist in einem Ortsintervall $[k\Delta x, (k+1)\Delta x]$ mit $\Delta x = L/N$). $|j\rangle_{\text{B}} = |p_j\rangle$ entspreche gleichermaßen einem Impulseigenzustand (das Teilchen hat einen Impuls im Intervall $[j\Delta p, (j+1)\Delta p]$ mit $\Delta p = \hbar(2\pi/L)$).

$$\begin{aligned} \Rightarrow |p_j\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=0}^{N-1} e^{i \frac{(j\Delta p)(k\Delta x)}{\hbar}} |x_k\rangle \\ |p\rangle &\approx \underbrace{\frac{1}{\Delta x \sqrt{N}}}_0 \int_0^L dx e^{i \frac{px}{\hbar}} |x\rangle \\ &\quad \text{(Multipliziere mit } \langle \psi |) \\ \underbrace{\langle \psi | p \rangle}_{=\bar{\psi}^*(p)} &= \frac{1}{\sqrt{L\Delta x}} \int_0^L dx e^{i \frac{px}{\hbar}} \underbrace{\langle \psi | x \rangle}_{\psi^*} \\ \bar{\psi}(p) &= \underbrace{C}_{\text{Hier: } C = \frac{1}{\sqrt{L\Delta x}}} \int dx e^{-i \frac{px}{\hbar}} \psi(x) \quad \text{(siehe Kapitel 5.4)} \end{aligned}$$

Wenn wir den Zustand $|k\rangle_{\text{B}}$ in Einzel-qubits ausschreiben, lässt sich die qFT schreiben als

$$\text{qFT } |j\rangle_{\text{B}} = \frac{1}{\sqrt{N}} (|0\rangle + e^{2\pi i 0 \cdot j_n} |1\rangle) (|0\rangle + e^{2\pi i 0 \cdot j_{n-1} j_n} |1\rangle) \dots (|0\rangle + e^{2\pi i 0 \cdot j_1 \dots j_n} |1\rangle). \quad (\text{Q})$$

Dabei ist $0.j_1 \dots j_n$ ein Binärbruch in Gleitkommadarstellung:

$$\begin{aligned} 0.j_1 \dots j_n &= \frac{j_1}{2} + \frac{j_2}{4} + \frac{j_n}{2^n} \\ \left(\text{allgemein } 0.j_l j_{l+1} \dots j_m \right) &= \frac{j_l}{2} + \frac{j_{l+1}}{4} + \dots + \frac{j_m}{2^{m-l+1}} \end{aligned}$$

Auf einem Quantencomputer benötigt man für die qFT $O(n^2) = O((\log_2 N)^2)$ Gates, also die gleiche Größenordnung $O(n^2)$ an Operationen. Das ist eine exponentielle Steigerung der Geschwindigkeit gegenüber dem Lanczos-Algorithmus.

2. Phasenschätzung

Sei U ein beliebiger n -qubit-Operator (stelle also eine beliebige n -qubit-Schaltung dar). Sei $|u\rangle$ ein Eigenzustand von U mit Eigenwert $e^{2\pi i\varphi}$ (also eine reine komplexe Phase). Diese Phase φ soll bestimmt werden. Dazu schreibt man diese wieder in der Gleitkommadarstellung

$$\varphi \approx 0.\varphi_1\varphi_2\dots\varphi_N$$

Mit $\{U^{2^k}, H, \text{qFT}\}$ ist ein Quantenzustand

$$|\tilde{\varphi}\rangle = |\varphi_1\rangle\dots|\varphi_N\rangle$$

erzeugbar, der nach Messung die obige Approximation für φ liefert.

3. “Order-finding”

Bestimme das kleinste $r \in \mathbb{N}$, so dass

$$x^r \equiv 1 \pmod{N}$$

mit Phasenschätzung.

4. Faktorisierung

Die Bestimmung der Primfaktoren einer natürlichen Zahl N ist äquivalent zu dem Problem der Bestimmung von r in

$$x^r \equiv 1 \pmod{N}$$

wobei x eine Zufallszahl ist.

Diese Primzahlfaktorisation ist der berühmte SHOR-ALGORITHMUS. Er benutzt also qFT, Phasenschätzung und order-finding.

12.8.2 Quanten-Fouriertransformation

Wir schauen uns die qFT noch einmal genauer an.

$$\text{qFT } |j\rangle_{\text{B}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=0}^{N-1} e^{2\pi i \frac{jk}{N}} |k\rangle_{\text{B}}$$

Als erstes zeigen wir die hübsche Produktform (Q). Wir schreiben die Zustände $|j\rangle_{\text{B}}$ und $|k\rangle_{\text{B}}$ in Einzel-qubits:

$$|j_1 \dots j_n\rangle_{\text{qFT}} = \frac{1}{2^{n/2}} \sum_{k=0}^{2^n-1} e^{i2\pi \frac{jk}{2^n}} |k_1 \dots k_n\rangle$$

Für die Zählindizes j und k , die im Exponential auftauchen, benutzen wir ihre Zerlegung in der binären Basis

$$\begin{aligned} j &= j_1 2^{n-1} + j_2 2^{n-2} + \dots j_n \\ \frac{k}{2^n} &= \frac{1}{2^n} (k_1 2^{n-1} + \dots k_n) = k_1 2^{-1} + \dots k_n 2^{-n} \end{aligned}$$

Zuerst benutzen wir diese Form für $k/2^n$ im Exponential und schreiben die Summe über k als Summe über die Einzel-qubits k_i :

$$\begin{aligned} |j_1 \dots j_n\rangle_{\text{qFT}} &= \frac{1}{2^{n/2}} \sum_{k_1=0}^1 \dots \sum_{k_n=0}^1 e^{i2\pi j \left(\sum_{l=1}^n k_l 2^{-l} \right)} |k_1 \dots k_n\rangle \\ &= \frac{1}{2^{n/2}} \sum_{k_1} \dots \sum_{k_n} \prod_{l=1}^n e^{i2\pi j k_l 2^{-l}} |k_l\rangle \\ &= \frac{1}{2^{n/2}} \prod_{l=1}^n \left(\sum_{k_l=0}^1 e^{i2\pi j k_l 2^{-l}} |k_l\rangle \right) \\ &= \frac{1}{2^{n/2}} \prod_{l=1}^n \left(|0\rangle + e^{i2\pi j 2^{-l}} |1\rangle \right) \end{aligned}$$

Jetzt schauen wir uns $j 2^{-l}$ im Exponential genauer an und schreiben es als binäre Gleitkommazahl:

$$\begin{aligned} j 2^{-l} &= j_1 2^{n-1-l} + j_2 2^{n-2-l} + \dots j_n 2^{-l} \\ l=1: j 2^{-1} &= n_1 + j_n 2^{-1} = n_1 + 0.j_n \\ l=2: j 2^{-2} &= n_2 + j_{n-1} 2^{-1} + j_n 2^{-2} = n_2 + 0.j_{n-1} j_n \\ &\vdots \quad (n_1, n_2, \dots \in \mathbb{N}) \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$e^{i2\pi j 2^{-l}} = e^{i2\pi 0.j_{n-l+1} \dots j_n},$$

und also auch die finale Produktform

$$|j_1 \dots j_n\rangle_{\text{qFT}} = \frac{1}{2^{n/2}} \left(|0\rangle + e^{2\pi i 0.j_n} |1\rangle \right) \left(|0\rangle + e^{2\pi i 0.j_{n-1} j_n} |1\rangle \right) \dots \left(|0\rangle + e^{2\pi i 0.j_1 \dots j_n} |1\rangle \right).$$

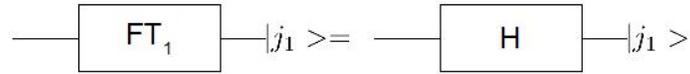
Diese Produktform ist nun darstellbar mit einer sehr effizienten Schaltung:

Definiere ein Einzel-qubit-Gate

$$R_K = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i2\pi \frac{1}{2^k}} \end{pmatrix}$$

Rekursiver Aufbau:

Wir starten mit einer qFT an einem einzelnen qubit:



Dieses ist einfach ein Hadamard-Gate:

$$|j_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + e^{i2\pi \cdot 0 \cdot j_1} |1\rangle)$$

bedeutet

$$|0\rangle_{\text{qFT}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + |1\rangle)$$

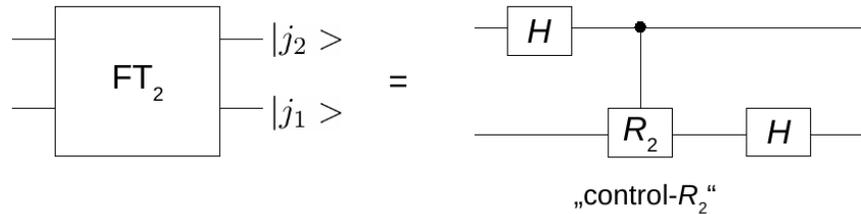
$$|1\rangle_{\text{qFT}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle - |1\rangle)$$

(rechts steht das Input-qubit)

zugehörige unitäre Matrix

$$U_{\text{FT}_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = H$$

Wir setzen fort mit der qFT an zwei qubits:



Das Hadamard-Gate für $|j_2\rangle$ liefert einen Faktor der qFT (s. oben):

$$|j_2\rangle_{\text{qFT}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + e^{i2\pi \cdot 0 \cdot j_2} |1\rangle) .$$

Das “control- R_2 ” entspricht folgender Transformation für das Resultat-qubit $|j_1\rangle$.

Wenn das control-qubit gesetzt ($j_2 = 1$), dann

$$HR_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & e^{i2\pi \frac{1}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i2\pi \frac{1}{4}} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & e^{i2\pi \frac{1}{4}} \\ 1 & e^{i2\pi(\frac{1}{2} + \frac{1}{4})} \end{pmatrix}$$

Wenn das control-qubit nicht gesetzt ($j_2 = 0$), dann

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & e^{i2\pi \frac{1}{2}} \end{pmatrix}$$

Das transformierte qubit $|j_1\rangle$ ist dann

$$|j_1\rangle_{\text{qFT}} = \begin{pmatrix} |0\rangle_{\text{qFT}} \\ |1\rangle_{\text{qFT}} \end{pmatrix} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} |0\rangle + e^{i2\pi\frac{1}{4}}|1\rangle \\ |0\rangle + e^{i2\pi(\frac{1}{2}+\frac{1}{4})}|1\rangle \end{pmatrix} & (j_2 = 1) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} |0\rangle + |1\rangle \\ |0\rangle + e^{i2\pi\frac{1}{2}}|1\rangle \end{pmatrix} & (j_2 = 0) \end{cases}$$

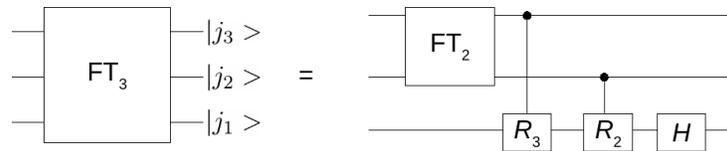
Die obere Komponente jeweils entspricht $j_1 = 0$, und die untere $j_1 = 1$. Das Resultat kann man dann kompakt schreiben als

$$|j_1\rangle_{\text{qFT}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + e^{i2\pi \cdot 0 \cdot j_1 \cdot j_2} |1\rangle),$$

es ist also der zweite Faktor in der Produktformel für die qFT.

Zum Schluss müssen noch beide qubits vertauscht werden ($|j_1\rangle$ muss oben stehen und $|j_2\rangle$ unten).

Die Prozedur lässt sich iterativ fortsetzen. So ist FT_3 dann:



(zum Schluss müssen wieder die qubits von unten nach oben umsortiert werden).

FT_n folgt entsprechend.

Wie viele Gates $g(n)$ benötigt man für FT_n ? Es gilt ja die Rekursion $\tilde{g}(n) = n + \tilde{g}(n-1)$ für den Teil ohne qubit-Umsortierung (dieser erfordert zum Schluss noch einmal $n/2$ Gates, also ist

$$g(n) = \frac{n(n+1)}{2} + \frac{n}{2} = \frac{n(n+2)}{2} = O(n^2) = O((\log_2 N)^2).$$

Das ist nun in der Tat exponentiell schneller als der klassische Lanczos-Algorithmus, der $O(N \log_2 N)$ Operationen benötigt.

Problem: Fourierkoeffizienten sind die qubit-Amplituden von $|j_l\rangle \Rightarrow$ nicht direkt extrahierbar!