

Inhaltsverzeichnis

0	Einleitung	1
1	Einführung in die Quantenmechanik	7
1.1	Klassische Mechanik	7
1.2	Zustände und Observable	11
1.2.1	\mathcal{H} ein linearer Vektorraum über \mathcal{C}	11
1.2.2	\mathcal{H} ein unitärer Vektorraum	12
1.2.3	Dynamische Variable	17
1.3	Messung von Observablen und Darstellungen	25
1.3.1	Ehrenfestsches Theorem	29
1.3.2	Orts- und Impulsdarstellung	32
1.4	Gleichzeitige Messung von Observablen	34
1.5	Stationäre Lösungen der Schrödingergleichung	41
1.6	Einfache Potentiale	46
1.6.1	Tunneleffekt	50
1.7	Der Harmonische Oszillator	52
1.7.1	Ortsdarstellung	52
1.7.2	Impulsdarstellung	59
1.7.3	Algebraische Darstellung	60
1.7.4	Bewegter Oszillator	70
1.8	Variationsmethoden	78
2	Drehimpulse	81
2.1	Eigenzustände zu Drehimpulsoperatoren	81
2.2	Drehimpulse in der Ortsdarstellung	88

2.3	Zentralfeldprobleme in der Quantenmechanik	96
2.3.1	Konstantes Potential	98
2.3.2	Sphärischer Harmonischer Oszillator	101
2.4	Das Wasserstoffatom	105
2.5	Numerische Lösung der Schrödingergleichung	117
3	Spin und Rotationen	127
3.1	Stern - Gerlach Experiment	127
3.2	Die Kopplung von zwei Drehimpulsen	133
3.3	Anwendungsbeispiele für Drehimpulskopplung	139
3.3.1	Feinstruktur in der Atomphysik	139
3.3.2	Spinstruktur der Nukleon Nukleon Wechselwirkung	142
3.3.3	Quarkmodell der Hadronen	144
3.4	Translation und Rotationen	146
3.5	Spielereien mit dem Stern Gerlach Magneten	154
3.6	Bellsche Ungleichung	159
3.7	Quanteninformation und Quantencomputing	165
4	Quantendynamik und Störungstheorie	173
4.1	Stationäre Störungstheorie ohne Entartung	173
4.2	Stationäre Störungstheorie mit Entartung	178
4.2.1	Stark Effekt	182
4.2.2	Zeemann und Paschen Back Effekt	184
4.3	Zeitliche Entwicklung im Schrödingerbild	186
4.4	Heisenberg - und Wechselwirkungsbild	191
4.5	Zeitabhängige Störungstheorie	197
4.6	Wechselwirkung mit elektromagnetischen Feldern	203
4.6.1	Crash course in klassischer Elektrodynamik	203
4.6.2	Quantisierung des elektromagnetischen Feldes	206
4.6.3	Wechselwirkung zwischen Ladungen und elektromagnetischen Fel- dern	207
4.7	Spontane Emission	212
4.8	Tensoroperatoren	214
4.8.1	Tensoren n -ter Stufe	214

4.8.2	Sphärische Tensoren	216
4.8.3	Wigner Eckart Theorem	219
4.9	Propagatoren und Greensche Funktion	222
4.10	Wegintegrale und Quantenmechanik	228

Kapitel 0

Einleitung

Die Vorstellungen der *Klassischen Physik* insbesondere der *Klassischen Mechanik* wurden zu Beginn des 20. Jahrhunderts durch zwei “Revolutionen”, nämlich durch die Relativitätstheorie und die Quantenmechanik, in einschneidender Weise verändert beziehungsweise ergänzt. So musste man feststellen, dass die von Newton und anderen entwickelte Theorie zur Bewegung massiver Körper im Raum und in der Zeit nur für Systeme gültig ist, bei denen Relativgeschwindigkeiten v auftreten, die klein sind gegenüber der Lichtgeschwindigkeit $c = 299792458$ m/sec. Die Erweiterung der Mechanik auf Systeme mit grossen Geschwindigkeiten gelang erst durch die Einsteinsche Relativitätstheorie. Die Aussagen der Speziellen Relativitätstheorie erscheinen uns, die wir unsere täglichen Erfahrungen eigentlich nur im Umgang mit Systemen im nichtrelativistischen Grenzfall machen, häufig als schwer verständliche Paradoxien. So führt die Relativitätstheorie zu einem neuen Verständnis der Koordinate Zeit. Dennoch können auch in der Relativitätstheorie Begriffe wie Ort und Geschwindigkeit von Massenpunkten übernommen werden. Lediglich die Form wie diese Größen bei einem Übergang von einem Koordinatensystem zu einem anderen zu transformieren sind, musste in der Speziellen Relativitätstheorie geändert werden, um sie mit der empirischen Tatsache der Invarianz der Lichtgeschwindigkeit in Einklang zu bringen.

So kann man auch wohl behaupten, dass die Veränderungen in unserem Verständnis der Physik und der Naturwissenschaften ganz allgemein, die durch die Quantenmechanik hervorgerufen wurden, sehr viel gravierender waren als im Fall der Relativitätstheorie. Den vielleicht besten Beleg für diese Behauptung liefert Einstein selbst, der zur Quantenmechanik gesagt hat:

Alle meine Versuche, die theoretischen Grundlagen der Physik dieser neuen Art von Wissen anzupassen, haben völlig versagt. Es war als ob mir der Boden unter den Füßen weggezogen würde, mit keinem Fundament irgendwo in Sicht, auf dem man hätte bauen können. (zitiert aus R.A. Schilpp: Albert Einstein. Philosopher - Scientist; Evanston Illinois 1945)

Wie sehr die “Revolution der Quantenmechanik” die Physiker erschüttert hat wird auch belegt durch ein Zitat aus Niels Bohr: “Atomtheorie und Naturbeschreibung” (Springer Verlag Berlin 1931)

Die große Erweiterung unserer Erfahrung in jüngster Zeit hat die Unzulänglichkeit unserer einfachen mechanischen Begriffe ans Licht gebracht und als Folge davon die Fundamente erschüttert, auf denen die übliche Interpretation der Beobachtungen basierte.

Welche Eigenheiten der Quantenmechanik sind es, die das Weltbild der Naturwissenschaften so revolutioniert haben? Wir wollen in dieser Einleitung einige mehr oder weniger wichtige Unterschiede zwischen der “Klassischen Physik” und der Quantenmechanik in Erinnerung rufen:

- **Die Bewegungsgleichungen der Klassischen Mechanik:** Kennt man bei einem klassischen System den Zustand zu einem gewissen Zeitpunkt und weiss man ausserdem, welche Kräfte auf und zwischen den Komponenten dieses Systems wirken, so kann man den Zustand dieses Systems auch für alle späteren Zeiten vorhersagen. Zur Verdeutlichung dieser Aussage wollen uns an dieser Stelle die Hamilton’sche Formulierung der Mechanik in Erinnerung rufen. Wir kennen das System vollständig zu einem gewissen Zeitpunkt, sagen wir zur Zeit $t = 0$, wenn wir zu diesem Zeitpunkt die Werte für die generalisierten Koordinaten $q_i(t = 0)$ und die der zugehörigen Impulse $p_i(t = 0)$ kennen. Wenn man ausserdem alle externen und internen Kräfte kennt, kann man die Hamiltonfunktion $H(p_i, q_i, t)$ bestimmen. Daraus ergibt sich dann die zeitliche Entwicklung des Systems über die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad \text{und} \quad \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

Besitzt das System n generalisierte Koordinaten, so sind die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen ein System von $2n$ gekoppelten Differenzialgleichungen erster Ordnung in der Zeit für die $2n$ Funktionen $p_i(t)$ und $q_i(t)$. Sind die Anfangsbedingungen, also der Wert dieser Funktionen zur Zeit $t = 0$ vorgegeben, so sind auch diese Funktionswerte für alle Zeiten im Prinzip eindeutig bestimmbar. In vielen komplexen Systemen ist die Lösung dieser Differenzialgleichungen nicht einfach oder das Ergebnis ist sehr sensitiv auf die genaue Kenntnis der Anfangsbedingung. Wir haben es aber in der “Klassischen Mechanik immer mit einem deterministischem System, mit einer eindeutigen Lösung zu tun.

In der **Quantenmechanik** ist es prinzipiell nicht möglich alle Anfangsbedingungen mit beliebiger Genauigkeit zu bestimmen. Wir wissen aus der Einführung in die Quantenmechanik, dass es zwischen Koordinate q_i und zugehörigem Impuls p_i eine Unschärferelation gibt, wonach die Präzision bei der Bestimmung des

einen Partners stets zu Lasten der Präzision des anderen geht. Diese nicht sehr präzise Festlegung des Zustandes des Systems im Phasenraum gilt nicht nur für den Anfangszustand. Die Quantenmechanik liefert insgesamt nur Aussagen über die zeitliche Entwicklung von Wahrscheinlichkeitsamplituden. Die Ergebnisse für diese berechneten Wahrscheinlichkeitsverteilungen sollten dann natürlich mit den Ergebnissen von entsprechenden Versuchsreihen übereinstimmen. Für jedes einzelne Experiment in dieser Reihe liefert die Quantenmechanik aber keine präzise Vorhersage.

Eine quantenmechanische Behandlung wird also immer dann zwingend erforderlich sein, wenn wir zueinander konjugierte Größen, also etwa Ort und Impuls, mit einer Präzision betrachten wollen, die von der Größenordnung des Planckschen Wirkungsquantums

$$\Delta p \Delta q \simeq \frac{\hbar}{2}$$

ist.

Betrachten wir das Beispiel eines Menschen mit einer Masse von M von 100 kg, der sich mit einer Geschwindigkeit von 100 km/h bewegt. Daraus ergibt sich ein Impuls von

$$p = mv = \frac{10^7}{3600} \frac{\text{kg m}}{\text{sec}} \approx \frac{1}{3} 10^4 \frac{\text{J sec}}{\text{m}}.$$

Nehmen wir an, dass die Impulsunschärfe Δp von der Größenordnung dieses Impulses ist, so ergibt sich mit der Heisenbergschen Unschärferelation für die Ortsunschärfe

$$\Delta q \approx \frac{\hbar}{2p} = \frac{10^{-34}}{2} \frac{3}{10^4} \frac{\text{J sec m}}{\text{J sec}},$$

wobei für das Plancksche Wirkungsquantum \hbar den numerischen Wert 10^{-34} Joule mal Sekunde (genauer $1.054573 \cdot 10^{-34}$ J sec) eingesetzt haben. Daraus ergibt sich also nach den Regeln der Quantenmechanik eine Ortsunschärfe von etwa 10^{-38} m, eine Messgenauigkeit, die man für die Bewegung eines Menschen nicht erreichen wird. Daraus kann man also entnehmen, dass die Heisenbergsche Unschärfere-lation bei der Betrachtung von solch makroskopischen Körpern keine Relevanz haben sollte. Ersetzt man aber die Masse des Menschen etwa durch die Masse eines Elektrons, das mit $M_{Elektron} = 9 \cdot 10^{-31}$ kg etwa um den Faktor 10^{-30} leichter ist als ein Mensch, so ergibt sich für Δq bei der entsprechenden Abschätzung bereits ein Wert von 10^{-8} m, eine Größe, die mit dem Bohrschen Atomradius $0.5 \cdot 10^{-10}$ m vergleichbar ist, sodass man also die Bewegung von Elektronen in einem Atom unbedingt nach den Regeln der Quantenmechanik behandeln sollte.

- Eine wichtige Basis der empirischen Naturwissenschaften ist die Annahme, dass das Verhalten eines Systems durch die Messung nicht gestört wird: der Apfel fällt vom Baum, ganz gleich ob wir eine Messapparatur aufbauen, mit der wir

die Fallgeschwindigkeit messen können oder nicht. Wir wissen aber, bzw. wir werden das auch noch diskutieren, dass in der Welt der Quantenmechanik eine Messung den Zustand des Systems in einen Eigenzustand der Messung zwingt: Der Zustand kollabiert zu einem Eigenzustand

- Ein weiteres wichtiges Stichwort der Quantenmechanik ist der sogenannte **Welle - Teilchen Dualismus**. In der klassischen Mechanik unterscheidet man zwischen Phänomenen, die sich in Form von Wellen ausbreiten, wie z.B. elektromagnetische Wellen oder Wellenschwingungen in Festkörpern und Flüssigkeiten, und der Ausbreitung von Teilchen. Dabei umfasst der Begriff Teilchen sowohl sehr grosse Teilchen, wie Sterne und Planeten, aber auch die sogenannten atomaren Teilchen: Elektronen, Nukleonen und Atomkerne. Es gilt: Wellen breiten sich wie Wellen aus und Teilchen bewegen sich wie Teilchen. In der Quantenmechanik ist diese Aufspaltung nicht mehr möglich. Die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen entwickelt Teilcheneigenschaften und bei der Beschreibung der Bewegung von Teilchen treten Interferenzeffekte auf wie sie in der klassischen Mechanik nur für Wellen zu beobachten sind.
- Schliesslich sei noch ein Charakteristikum der Quantenmechanik erwähnt, dass für die Namensgebung eine entscheidende Rolle gespielt hat: Für viele Messgrössen, für die in der klassischen Mechanik ein Kontinuum von Messwerten möglich ist, sind im Rahmen der Quantenmechanik nur wohldefinierte, diskrete Messergebnisse möglich. Die Messwerte sind quantisiert. Beispiele für solche Messwerte oder Observable sind die Energien von gebundenen Teilchen oder die Werte für Drehimpulse.

Wir sehen also, dass die beiden “Revolutionen” zu Beginn des 20. Jahrhunderts unseren Blick auf die Beschreibung von physikalischen Phänomenen erweitert haben in zwei Richtungen: einerseits auf den Bereich von Geschwindigkeiten, die von der Größenordnung der Lichtgeschwindigkeit sind, andererseits auf Phänomene bei denen die Präzision mit der das System im Phasenraum ($\Delta p \Delta q$) definiert von der Größenordnung des Planckschen Wirkungsquantums ist (siehe Figur 1). Dies führt zur Erweiterung der Klassischen Mechanik in die Richtung der Speziellen Relativitätstheorie, der Quantenmechanik oder auch der Relativistischen Quantenmechanik. Da sich aber die Klassische Mechanik in der Welt unserer Alltagserfahrungen (kleine Geschwindigkeiten, Ausdehnungen und Impulse groß im Vergleich zu \hbar) hervorragend bewährt, muss natürlich z.B. die Quantenmechanik auch diesen klassischen Grenzfall enthalten.

Diese Vorlesung richtet sich an Studierende, die bereits eine erste Einführung in die Quantenmechanik erhalten haben. Deshalb werden im ersten Kapitel dieser Vorlesung auch einige Grundbegriffe der Quantenmechanik und einige einfache Beispiele nur in relativ knapper Form rekapituliert. Für eine etwas breitere Einführung sei z.B. auf die Kapitel 7 bis 10 des Skriptes zur Vorlesung Physik 3 verwiesen. In den anschlies-

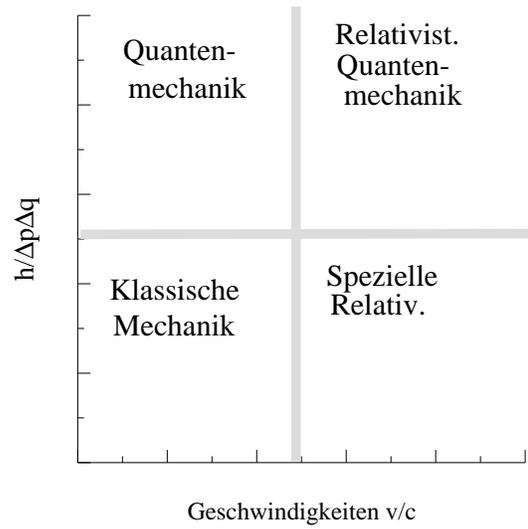


Abbildung 1: Erweiterungen der Klassischen Mechanik

senden Kapiteln werden die Themen Drehimpulse in der Quantenmechanik, Spin und Rotationen sowie die Quantendynamik behandelt.

Kapitel 1

Einführung in die Quantenmechanik

Diese Einführung enthält eine knappe Zusammenfassung und Wiederholung von Themen der Vorlesung “Physik 3” und versucht eine neue Perspektive auf die Grundelemente der Quantenmechanik zu entwickeln

1.1 Klassische Mechanik

Zunächst wollen wir uns einige Grundregeln der Klassischen Mechanik erinnern. Ausgangspunkt sei dabei ein System aus N Partikeln, deren Bewegungen durch k holonome Zwangsbedingungen eingeschränkt sind. Damit besitzt das System also insgesamt

$$n = 3N - k$$

Freiheitsgrade und wird durch n generalisierte Koordinaten

$$q_i, \quad i = 1 \dots n$$

beschrieben. Mit diesen Koordinaten und den zugehörigen Geschwindigkeiten \dot{q}_i kann die Lagrange-Funktion $\mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i)$ bestimmt werden. Wir wollen hier den Hamilton Formalismus betrachten und definieren deshalb die kanonischen Impulse

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}. \quad (1.1.1)$$

Mit der Legendre Transformation

$$H(q_i, p_i) = \sum_{i=1}^n p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}, \quad (1.1.2)$$

erhält man schliesslich die Hamiltonfunktion H . Wird die Bewegung der Teilchen durch konservative Kräfte, also insbesondere Kräfte, die nicht von den Geschwindigkeiten der Teilchen abhängen, bewirkt, und sind die Zwangsbedingungen unabhängig von der Zeit, so kann man diese Hamiltonfunktion auch direkt als Summe von kinetischer Energie und potentieller Energie bestimmen

$$H = T + V.$$

Mit der Hamiltonfunktion ergeben sich die Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} \frac{dq_i}{dt} &= \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \\ \frac{dp_i}{dt} &= \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad i = 1 \dots n \end{aligned} \quad (1.1.3)$$

Zur Beschreibung des Systems, d.h. zur Bestimmung der generalisierten Koordinaten q_i als Funktion der Zeit t erhalten wir also $2n$ gekoppelte Differentialgleichungen erster Ordnung in der Zeit. Daraus ergibt sich eine eindeutige Lösung, wenn ausserdem $2n$ Randbedingungen vorgegeben sind, also z.B. die Startbedingungen durch die Werte für die Koordinaten q_i und die Impulse p_i zur Startzeit $t = 0$. Das System startet also an einem Startpunkt (q_i, p_i) im $2n$ dimensionalen Phasenraum und die Bewegungsgleichungen liefern uns eine eindeutige Trajektorie in diesem Phasenraum, von der wir zu jeder Zeit t den Zustand des Systems zu dieser Zeit ablesen können.

Zur Veranschaulichung dieses Konzeptes der Klassischen Mechanik betrachten wir den Fall der Bewegung eines Teilchens der Masse m im Potential eines Harmonischen Oszillators, wobei 2 Raumrichtungen für die Bewegung des Teilchens, die y und z Richtungen durch die Zwangsbedingungen $y = z = 0$ eingefroren sein sollen. Wir haben also nur eine generalisierte Koordinate $q = x$ die x -Koordinate des Teilchens und den zugehörigen Impuls

$$p = m\dot{x} = m\dot{q}. \quad (1.1.4)$$

Das Potential des harmonischen Oszillators lässt sich schreiben

$$V = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{m}{2}\omega^2x^2 \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}},$$

mit der Kraftkonstanten k für die lineare Rückstellkraft. Damit erhalten wir die Hamiltonfunktion

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2q^2,$$

und die Bewegungsgleichungen nach (1.1.3)

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{p}{m} \\ \dot{p} &= -m\omega^2q. \end{aligned}$$

Leitet man die erste dieser beiden Gleichungen nach der Zeit ab und setzt die zweite ein, so ergibt sich

$$\frac{d^2 q}{dt^2} = \frac{\dot{p}}{m} = -\omega^2 q^2.$$

Diese Differentialgleichung zweiter Ordnung hat 2 linear unabhängige Lösungen, aus denen sich dann die allgemeine Lösung ergibt

$$q(t) = A \cos \omega t + B \sin \omega t. \quad (1.1.5)$$

Eine spezielle eindeutige Lösung ergibt sich durch die Angabe von 2 Randbedingungen, wie z.B. $q(t=0) = q_0$ und $p(t=0) = 0$, die uns erlauben die Konstanten A und B in (1.1.5) zu fixieren und wir erhalten

$$q(t) = q_0 \cos \omega t.$$

sowie

$$p(t) = m\dot{q}(t) = -m\omega q_0 \sin \omega t.$$

Entsprechendes gilt natürlich auch für den allgemeinen Fall: Die Lösungen der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen (1.1.3) liefern uns zusammen mit $2n$ Randbedingungen ein eindeutiges Ergebnis für die generalisierten Koordinaten $q_i(t)$ und die entsprechenden Impulse $p_i(t)$. Damit können wir auch für jeden Zeitpunkt den Wert einer Observablen $O(q_i, p_i, t)$ bestimmen. Solche Observablen, dynamischen Variablen oder Messgrößen O , wie z.B. die Energie oder der Drehimpuls des Systems sind Funktionen der Koordinaten und Impulse. Die Werte für diese Messgröße ändern sich mit der Zeit, da die Werte für die Koordinaten und Impulse zeitabhängig sind, und, ein Fall der aber eher untypisch ist, dass die Definition der Observablen eine explizite Zeitabhängigkeit aufweist.

Damit ergibt sich für die Änderung der Messgröße O als Funktion der Zeit

$$\begin{aligned} \frac{dO}{dt} &= \frac{\partial O}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial O}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial O}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \\ &= \frac{\partial O}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial O}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial O}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right). \end{aligned} \quad (1.1.6)$$

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile dieser Gleichung haben wir die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen (1.1.3) eingesetzt. Definiert man nun die Poissonklammern für 2 beliebige dynamische Variable $A(q_i, p_i, t)$ und $B(q_i, p_i, t)$ durch

$$\{A, B\} := \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right), \quad (1.1.7)$$

so ergibt sich für die Zeitableitung in (1.1.6)

$$\frac{dO}{dt} = \frac{\partial O}{\partial t} + \{O, H\}. \quad (1.1.8)$$

Die Poisson Klammer der Dynamischen Variablen O mit der Hamiltonfunktion liefert die zeitliche Änderung der Dynamischen Variablen. Man sagt auch: Die Hamilton Funktion generiert eine infinitesimale Transformation in der Zeit.

1.2 Zustände und Observable

In der Klassischen Mechanik beschreiben wir den Zustand eines physikalischen Systems zu einem Zeitpunkt t_0 durch die Angabe der generalisierten Koordinaten $q_i(t_0)$ und der dazugehörigen Impulse $p_i(t_0)$. In der Quantenmechanik müssen wir den Zustand eines Systems anders charakterisieren. Bezeichnen wir einen solchen Zustand zunächst einmal ganz abstrakt durch

$$\text{Zustand des Systems} \iff |\Psi\rangle$$

Das **Superpositionsprinzip** der Zustände in der Quantenmechanik legt es nahe, dass wir die möglichen Zustände eines Systemes als Elemente eines Vektorraumes auffassen. Genauer gesagt nennen wir $|\Psi\rangle$ einen **Ket-Vektor** und betrachten diesen Zustand als ein Element eines Vektorraumes über den Körper der komplexen Zahlen \mathcal{C} . Dieser Vektorraum besitzt die Eigenschaften eines **Hilbertraumes** \mathcal{H} , die wir im folgenden noch ausführlicher darstellen wollen.

1.2.1 \mathcal{H} ein linearer Vektorraum über \mathcal{C}

Zunächst bedeutet bedeutet dies ja:

- Für die Elemente $|\Phi_i\rangle$ dieses Vektorraumes ist eine Addition und eine Multiplikation mit komplexen Zahlen α, β definiert und es gilt, dass auch die damit gebildete Linearkombination ein Element des Hilbertraumes ist:

$$|\Phi_1\rangle, |\Phi_2\rangle \in \mathcal{H}, \quad \alpha, \beta \in \mathcal{C} \quad \rightarrow \quad |\Psi\rangle = \alpha|\Phi_1\rangle + \beta|\Phi_2\rangle \in \mathcal{H} \quad (1.2.9)$$

- Addition und Multiplikation sind kommutativ

$$\begin{aligned} |\Phi_1\rangle + |\Phi_2\rangle &= |\Phi_2\rangle + |\Phi_1\rangle = |\Phi_1 + \Phi_2\rangle \\ \alpha|\Phi_1\rangle &= |\Phi_1\rangle \alpha = |\alpha\Phi_1\rangle \end{aligned}$$

- Es gelten Assoziativgesetze

$$\begin{aligned} |\Phi_1\rangle + (|\Phi_2\rangle + |\Phi_3\rangle) &= (|\Phi_1\rangle + |\Phi_2\rangle) + |\Phi_3\rangle \\ (\alpha\beta)|\Phi\rangle &= \alpha(\beta|\Phi\rangle) \end{aligned}$$

- Es existiert ein Nullelement $|0\rangle$ bezüglich der Addition

$$|\Phi\rangle + |0\rangle = |\Phi\rangle \quad \forall |\Phi\rangle \in \mathcal{H}$$

insbesondere gilt

$$0|\Phi\rangle = |0\rangle \quad \forall |\Phi\rangle \in \mathcal{H}$$

- Zu jedem Element $|\Phi\rangle$ aus dem Vektorraum existiert ein bezüglich der Addition inverses Element $|\Phi\rangle + |-\Phi\rangle \in \mathcal{H}$ mit:

$$|\Phi\rangle + |-\Phi\rangle = |\Phi\rangle - |\Phi\rangle = |0\rangle$$

- Es gelten Distributivgesetze

$$\begin{aligned}\alpha(|\Phi_1\rangle + |\Phi_2\rangle) &= \alpha|\Phi_1\rangle + \alpha|\Phi_2\rangle \\ (\alpha + \beta)|\Phi\rangle &= \alpha|\Phi\rangle + \beta|\Phi\rangle\end{aligned}$$

- Die Elemente des Vektorraumes $|\Phi_1\rangle \dots |\Phi_n\rangle$ heißen *linear unabhängig*, falls aus der Relation

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i |\Phi_i\rangle = |0\rangle$$

zwingend folgt, dass $\alpha_i = 0$ für $i = 1 \dots n$. Die Maximalzahl linear unabhängiger Elemente in \mathcal{H} bezeichnet man als die *Dimension des Vektorraumes* \mathcal{H} .

1.2.2 \mathcal{H} ein unitärer Vektorraum

Dies bedeutet, dass es zu jedem Element des Vektorraumes $|\Psi\rangle$ einen dualen Vektor $\langle\Psi|$ gibt. Man bezeichnet $|\Psi\rangle$ als einen **Ket**-Vektor und den zugehörigen dualen Vektor $\langle\Psi|$ als **Bra**-Vektor. Diese Nomenklatur wurde von Dirac eingeführt (man spricht deshalb auch von der *Dirac Notation*). Man kann sich diese Notation leicht merken, weil die Klammer (englisch bracket) des Skalarproduktes in diese Silben *zerfällt*

$$\begin{array}{ccc} \langle\Psi| & & |\Psi\rangle \\ \text{bra} & -c- & \text{ket} \end{array}$$

Die Rechenregeln für die bra-Vektoren im dualen Raum \mathcal{H}^* entsprechen weitgehend den oben aufgeführten Regeln im Hilbertraum \mathcal{H} mit der Ausnahme der Produktbildung, für die gilt

$$\langle\alpha\Phi| = \alpha^* \langle\Phi|.$$

Setzt sich $|\Psi\rangle$ als Linearkombination von Vektoren $|\Psi_i\rangle$ mit Koeffizienten α_i zusammen

$$|\Psi\rangle = \sum_i \alpha_i |\Psi_i\rangle,$$

so ergibt sich der zugehörige Bra Vektor als Linearkombination der Bra Vektoren $\langle\Psi_i|$ allerdings mit den komplex konjugierten Koeffizienten α_i^*

$$\langle\Psi| = \sum_i \alpha_i^* \langle\Psi_i|.$$

Damit wird dann ein Skalarprodukt definiert in der Form, dass jedem Paar bestehend aus einem Bra - Vektor $\langle \Phi |$ und einem Ket - Vektor $|\Psi \rangle$ eine komplexe Zahl

$$c = \langle \Phi | \Psi \rangle$$

zugeordnet wird mit den Eigenschaften

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \sum_i \alpha_i \Psi_i \rangle &= \sum_i \alpha_i \langle \Phi | \Psi_i \rangle \\ \langle \sum_i \alpha_i \Phi_i | \Psi \rangle &= \sum_i \alpha_i^* \langle \Phi_i | \Psi \rangle \\ \langle \Phi | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \Phi \rangle^* \end{aligned} \quad (1.2.10)$$

Aus dieser letzten Eigenschaft ergibt sich dann auch, dass das Skalarprodukt eines Vektors mit $\langle \Psi |$ dem zugehörigen dualen Vektor reell sein muss, gilt doch in diesem Fall

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \Psi | \Psi \rangle^* = \lambda \quad \text{reell.}$$

Für das Skalarprodukt muss gelten, dass diese reelle Zahl λ größer gleich null sein muss. Der Fall, dass der Wert des Skalarproduktes $\langle \Psi | \Psi \rangle$ identisch null ist, kann nur für das Nullelement des Vektorraumes gelten. Das bedeutet als weitere Anforderung für das Skalarprodukt gilt:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 0 \quad \implies \quad |\Psi \rangle = |0 \rangle. \quad (1.2.11)$$

Zwei Elemente des Vektorraumes $|\Phi \rangle$ und $|\Psi \rangle$ sind orthogonal, wenn das Skalarprodukt dieser beiden Elemente den Wert null ergibt

$$\langle \Psi | \Phi \rangle = 0 = \langle \Phi | \Psi \rangle \quad \iff \quad |\Psi \rangle \text{ orthogonal zu } |\Phi \rangle. \quad (1.2.12)$$

Um dieses Konzept zu verdeutlichen wollen wir im folgenden zwei Beispiele von unitären Vektorräumen betrachten:

- **Beispiel \mathcal{A} :** Für dieses Beispiel betrachten wir den Vektorraum der quadratintegriblen Funktionen. Die Elemente dieses Raumes sind alle komplexwertigen Funktionen $\Psi(x)$ einer reellen Variablen x für die gilt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^*(x) \Psi(x) = c,$$

wobei c eine reelle, positive, endliche Zahl ist. Es ist klar, dass diese Funktionen einen Vektorraum bilden, wenn wir die Summe und Multiplikation mit einem Skalar definieren gemäß

$$\begin{aligned} |\Psi \rangle &\leftrightarrow \Psi(x) \\ |\alpha_1 \Psi_1 + \alpha_2 \Psi_2 \rangle &\leftrightarrow \alpha_1 \Psi_1(x) + \alpha_2 \Psi_2(x) \\ \langle \Psi | &\leftrightarrow \Psi^*(x) \\ \langle \Phi | \Psi \rangle &\leftrightarrow \int_{-\infty}^{\infty} dx \Phi^*(x) \Psi(x). \end{aligned} \quad (1.2.13)$$

Die dritte und vierte Gleichung definieren hier den dualen Vektor und das Skalarprodukt. Man kann sich leicht davon überzeugen, dass mit diesen Definitionen die Eigenschaften für die dualen Vektoren und das Skalarprodukt erfüllt werden.

- **Beispiel \mathcal{B} :** Als ein zweites Beispiel betrachten wir den Vektorraum aus Spaltenvektoren der Dimension 2 mit jeweils komplexen Einträgen α_i

$$|\Psi\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix}. \quad (1.2.14)$$

Der duale Ket-Vektor sei dann gegeben durch den entsprechenden Zeilenvektor mit den komplex konjugierten Einträgen

$$\langle \Psi| \leftrightarrow (\alpha_1^*, \alpha_2^*). \quad (1.2.15)$$

Definiert man die Addition und Multiplikation in üblicher Weise und definiert das Skalarprodukt nach

$$\begin{aligned} \langle \Phi|\Psi\rangle &= (\beta_1^*, \beta_2^*) \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} \\ &= \beta_1^* \alpha_1 + \beta_2^* \alpha_2, \end{aligned} \quad (1.2.16)$$

so erfüllt auch dieses Beispiel alle Anforderungen an einen unitären Vektorraum.

Aus den Eigenschaften des Skalarproduktes können wir direkt die **Schwarzsche Ungleichung**

$$|\langle \Phi|\Psi\rangle|^2 \leq \langle \Phi|\Phi\rangle \langle \Psi|\Psi\rangle \quad (1.2.17)$$

herleiten. In dieser Ungleichung gilt das Gleichzeichen = genau dann, wenn die beiden Vektoren $|\Phi\rangle$ und $|\Psi\rangle$ “parallel” sind, also

$$|\Phi\rangle = \lambda |\Psi\rangle. \quad (1.2.18)$$

Zum Beweis der Schwarzschen Ungleichung betrachten wir den Vektor $|\Psi\rangle$ und addieren dazu eine “Null”, indem wir einen Term $\lambda|\Phi\rangle$ mit $\lambda = \langle \Phi|\Psi\rangle / \langle \Phi|\Phi\rangle$ addieren und subtrahieren:

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= |\Phi\rangle \underbrace{\frac{\langle \Phi|\Psi\rangle}{\langle \Phi|\Phi\rangle}}_{=\lambda} + \underbrace{|\Psi\rangle - |\Phi\rangle \frac{\langle \Phi|\Psi\rangle}{\langle \Phi|\Phi\rangle}}_{=|\xi\rangle} \\ &= \lambda |\Phi\rangle + |\xi\rangle \end{aligned} \quad (1.2.19)$$

In der ersten Zeile dieser Gleichung haben wir den Vektor $|\xi\rangle$ definiert. Bildet man das Skalarprodukt dieses Vektors $|\xi\rangle$ mit dem Vektor $|\Phi\rangle$, so erhält man

$$\begin{aligned} \langle \Phi|\xi\rangle &= \langle \Phi|\Psi\rangle - \langle \Phi|\Phi\rangle \frac{\langle \Phi|\Psi\rangle}{\langle \Phi|\Phi\rangle} \\ &= 0 \end{aligned}$$

der Vektor $|\xi\rangle$ ist also orthogonal zu $|\Phi\rangle$ (siehe (1.2.12)) und (1.2.19) liefert die Zerlegung des Vektors $|\Psi\rangle$ in einen Anteil parallel zu $|\Phi\rangle$ und einer Komponente $|\xi\rangle$ senkrecht oder orthogonal zu $|\Phi\rangle$. Wir bilden nun das Skalarprodukt von $|\Psi\rangle$ mit sich selbst und betrachten dabei die Darstellung von $|\Psi\rangle$ aus (1.2.19)

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \Psi \rangle &= \langle \lambda \Phi + \xi | \lambda \Phi + \xi \rangle \\
&= \lambda \lambda^* \langle \Phi | \Phi \rangle + \langle \xi | \xi \rangle \\
&\geq \lambda \lambda^* \langle \Phi | \Phi \rangle \\
&= \frac{\langle \Phi | \Psi \rangle \langle \Psi | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}
\end{aligned} \tag{1.2.20}$$

Multipliziert man diese Ungleichung mit der positiven Zahl $\langle \Phi | \Phi \rangle$, so erhält man aus der ersten bzw. letzten Zeile von (1.2.20) die Schwarzsche Ungleichung (1.2.18). Beim Übergang von der zweiten zur dritten Zeile in (1.2.20) ergibt sich die Ungleichung dadurch, dass die positiv definite Zahl (siehe (1.2.10)) $\langle \xi | \xi \rangle$ weggelassen wurde. Aus dieser Ungleichung wird also eine Gleichung genau dann, wenn $|\xi\rangle = 0$, und das bedeutet ja nach (1.2.19), dass $|\Psi\rangle = \lambda |\Phi\rangle$ ist. Damit ist also die Schwarzsche Ungleichung vollständig bewiesen.

Durch das Skalarprodukt wird schließlich auch die Länge, beziehungsweise die Norm eines Vektors definiert

$$\text{Norm des Vektors } |\Psi\rangle: \quad \|\Psi\| = \sqrt{\langle \Psi | \Psi \rangle} \tag{1.2.21}$$

Zu den Eigenschaften eines Hilbertraumes gehört außer den bisher aufgeführten Eigenschaften eines unitären Vektorraumes, dass er **separabel** und **vollständig** ist. In diesem Rahmen soll nicht näher auf diese Eigenschaften eingegangen werden. Für uns ist hier aber wichtig, dass aus diesen Eigenschaften folgt, dass der Hilbertraum eine Basis aus orthonormalen Basiszuständen besitzt und dass die Dimension des Hilbertraumes höchstens abzählbar unendlich ist.

Sei nun

$$\{|\Phi_i\rangle, i = 1 \cdots N\} \tag{1.2.22}$$

eine solche Orthonormalbasis unseres Hilbertraumes. Es gilt also für das Skalarprodukt der Basiselemente

$$\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{i,j}. \tag{1.2.23}$$

Da (1.2.22) eine Basis definiert, können wir jedes beliebige Element $|\Psi\rangle$ des Hilbertraumes als Linearkombination dieser Basisvektoren darstellen

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^N \alpha_i |\Phi_i\rangle \tag{1.2.24}$$

Die komplexwertigen α_i bezeichnet man als **Entwicklungskoeffizienten** des Vektors $|\Psi\rangle$ in der Basis der $|\Phi_i\rangle$. Da (1.2.22) eine Orthonormalbasis definiert, sind die

Entwicklungskoeffizienten eindeutig bestimmt und lassen sich mit dem Skalarprodukt

$$\alpha_i = \langle \Phi_i | \Psi \rangle$$

berechnen. Wir können also (1.2.24) auch umschreiben in

$$|\Psi\rangle = \underbrace{\sum_{i=1}^N |\Phi_i\rangle \langle \Phi_i|}_{=1} |\Psi\rangle$$

Da diese Gleichung für jeden Zustand $|\Psi\rangle$ gilt, wird durch

$$\sum_{i=1}^N |\Phi_i\rangle \langle \Phi_i| = 1 \quad (1.2.25)$$

eine Darstellung des Einsoperators definiert. Man spricht von dieser Gleichung auch als der **Vollständigkeitsrelation**, da sie ja auf der Vollständigkeit des Hilbertraumes beruht.

Hat man sich also auf eine Basis geeinigt, so ist jedes Element des Hilbertraumes eindeutig durch die Entwicklungskoeffizienten, beziehungsweise durch den Spaltenvektor gebildet aus diesen Koeffizienten definiert

$$|\Psi\rangle \iff \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_N \end{pmatrix} \quad (1.2.26)$$

Durch diese Darstellung der Elemente mit den Entwicklungskoeffizienten lassen sich viele Rechnungen einfach durchführen. Seien z.B. zwei Elemente durch die Entwicklungskoeffizienten definiert nach

$$\begin{aligned} |\Psi_1\rangle &= \sum_{i=1}^N |\Phi_i\rangle \alpha_i \\ |\Psi_2\rangle &= \sum_{j=1}^N |\Phi_j\rangle \beta_j \end{aligned}$$

Nach den Rechenregeln für das Skalarprodukt (1.2.10) gilt nun

$$\begin{aligned} \langle \Psi_2 | \Psi_1 \rangle &= \sum_{i,j=1}^N \beta_j^* \alpha_i \underbrace{\langle \Phi_j | \Phi_i \rangle}_{=\delta_{i,j}} \\ &= \sum_{i=1}^N \beta_i^* \alpha_i \\ &= (\beta_1^* \cdots \beta_N^*) \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_N \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Das Skalarprodukt berechnet sich also als das Produkt des komplex konjugierten Zeilenvektors, gebildet aus den Entwicklungskoeffizienten des Bra Vektors, mit dem Spaltenvektor, gebildet aus den Koeffizienten des Ket Vektors.

1.2.3 Dynamische Variable

In der klassischen Mechanik bezeichnet eine Beobachtungsgröße (Observable) oder auch Dynamische Variable eine Funktion der generalisierten Koordinaten und Impulse des Systems. In unserem eindimensionalen Standardbeispiel wäre also eine dynamische Variable gegeben als eine Funktion $A(p, x)$. Beispiele für solche dynamischen Variablen sind etwa die Hamiltonfunktion H oder auch die karthesischen Komponenten des Drehimpulses eines Teilchens. In der Quantenmechanik wird jede dynamische Variable A dargestellt durch einen Operator \hat{A} .

Ein solcher Operator ist dadurch definiert, dass wir für jedes Element des Hilbertraumes $|\Psi\rangle$ definieren, welchen Ket Vektor $|\Omega\rangle$ man erhält, wenn der Operator \hat{A} auf den Ausgangszustand wirkt:

$$|\Omega\rangle = \hat{A}|\Psi\rangle . \quad (1.2.27)$$

Im folgenden sollen die Eigenschaften der Operatoren diskutiert werden, die den dynamischen Variablen zuzuordnen sind. Zunächst gilt, dass es sich dabei um **Lineare Operatoren** handelt. Ein Operator \hat{A} ist genau dann linear, wenn man für jeden Zustand $|\Psi\rangle$, der sich als Linearkombination von Zuständen $|\psi_i\rangle$ darstellt, schreiben kann:

$$\begin{aligned} \hat{A}|\Psi\rangle &= \hat{A}[\alpha_1|\psi_1\rangle + \alpha_2|\psi_2\rangle] \\ &= \alpha_1\hat{A}|\psi_1\rangle + \alpha_2\hat{A}|\psi_2\rangle \end{aligned} \quad (1.2.28)$$

wobei es sich bei den Koeffizienten α_i um komplexe Zahlen handelt. Diese Eigenschaft ist in der Quantenmechanik, in der wir Zustände häufig als Überlagerung von Basiszuständen darstellen, von großer Bedeutung.

Wir wollen uns nun davon überzeugen, dass für einen Hilbertraum der Dimension N ein jeder linearer Operator durch eine $N \times N$ Matrix eindeutig beschrieben wird. Dazu betrachten wir die Darstellung des Ausgangszustandes $|\Psi\rangle$ in einer Orthonormalbasis $|\Phi_i\rangle$, wie das in (1.2.24) dargestellt ist. Wegen der Linearität des Operators können wir damit für die rechte Seite der Gl.(1.2.27) schreiben

$$\hat{A}|\Psi\rangle = \hat{A} \left[\sum_i \alpha_i |\Phi_i\rangle \right] = \sum_i \hat{A} |\Phi_i\rangle \alpha_i .$$

Bilden wir nun von beiden Seiten der Gl.(1.2.27) das Skalarprodukt mit dem Bra Vektor $\langle \Phi_j|$, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \omega_j &= \langle \Phi_j | \Omega \rangle \\ &= \sum_i \langle \Phi_j | \hat{A} | \Phi_i \rangle \alpha_i . \end{aligned} \quad (1.2.29)$$

Identifizieren wir die komplexen Zahlen

$$a_{ji} = \langle \Phi_j | \hat{A} | \Phi_i \rangle, \quad (1.2.30)$$

als Elemente einer $N \times N$ Matrix, wobei der erste Index j auf die Zeile und der zweite Index i auf die Spalte dieser Matrix verweist, und identifizieren die Koeffizienten α_i und ω_j als die Einträge in die Spaltenvektoren, die gemäß (1.2.26) die Zustände $|\Psi\rangle$ und $|\Omega\rangle$ darstellen, so ergibt sich (1.2.29) als das übliche Produkt einer Matrix mit einem Spaltenvektor in der Form

$$\begin{pmatrix} \omega_1 \\ \vdots \\ \omega_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{N1} & a_{N2} & \dots & a_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_N \end{pmatrix}. \quad (1.2.31)$$

Mit der Matrix a_{ij} können wir also jedem $|\Psi\rangle$ dargestellt durch den entsprechenden Spaltenvektor (α_i) den Ergebnisvektor $|\Omega\rangle$ dargestellt durch die Koeffizienten ω_j zuordnen.

Zur Charakterisierung einer zweiten Eigenschaft dieser Operatoren müssen wir zunächst den Begriff **Adjungierten Operators** einführen.

Definition: Zu einem Operator \hat{A} definiert man einen adjungierten Operator \hat{A}^\dagger so dass für alle Zustände Φ und Ψ des betrachteten Hilbertraumes gilt:

$$\langle \Phi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \Phi | \Psi \rangle \quad (1.2.32)$$

Etwas ausführlicher kann man diese Definition auch wie folgt darstellen: Seien $|f\rangle$ und $|g\rangle$ die Bildvektoren für

$$\begin{aligned} \hat{A} | \Psi \rangle &= |f\rangle \\ \hat{A}^\dagger | \Phi \rangle &= |g\rangle \end{aligned}$$

so gilt:

$$\langle \Phi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \Phi | f \rangle = \langle g | \Psi \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \Phi | \Psi \rangle$$

Für Operatoren und die dazu adjungierten Operatoren gelten folgende Eigenschaften:

•

$$\langle \Phi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{A}^\dagger | \Phi \rangle^* . \quad (1.2.33)$$

Zum Beweis führen wir aus:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{A} | \Psi \rangle &= \langle \hat{A}^\dagger \Phi | \Psi \rangle = \langle g | \Psi \rangle \\ &\stackrel{\text{siehe (1.2.10)}}{=} \langle \Psi | g \rangle^* = \langle \Psi | \hat{A}^\dagger | \Phi \rangle^* \end{aligned}$$

•

$$(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A} \quad (1.2.34)$$

Den Beweis dieser Identität erhält man leicht durch zweifaches Anwenden der Beziehung (1.2.33):

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{A} | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \underbrace{\hat{A}^\dagger}_{=\hat{B}} | \Phi \rangle^* \\ &= (\langle \Phi | \hat{B}^\dagger | \Psi \rangle^*)^* \\ &= \langle \Phi | (\hat{A}^\dagger)^\dagger | \Psi \rangle \end{aligned}$$

• Außerdem gilt auch

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger. \quad (1.2.35)$$

Zum Beweis benutzen wir zunächst einmal (1.2.33)

$$\langle \Phi | (\hat{A}\hat{B}) | \Psi \rangle = \langle \Psi | (\hat{A}\hat{B})^\dagger | \Phi \rangle^* \quad (1.2.36)$$

Die gleiche Zahl können wir aber nach der Definition des adjungierten Operators auch umschreiben in

$$\begin{aligned} \langle \Phi | (\hat{A}\hat{B}) | \Psi \rangle &= \langle \hat{A}^\dagger \Phi | \hat{B} | \Psi \rangle \\ &= \langle \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger \Phi | \Psi \rangle \\ &\underbrace{=} \langle \Psi | \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger | \Phi \rangle^* \\ &\text{siehe (1.2.33)} \end{aligned}$$

Da diese Beziehungen für beliebige Ψ und Φ gelten folgt aus dem Vergleich der letzten Zeile mit (1.2.36) die Behauptung (1.2.35).

Nach Einführung des Begriffes adjungierter Operator läßt sich direkt definieren, was unter einem **Hermiteschen Operator** zu verstehen ist:

Definition: Ein Operator \hat{A} heißt hermitesch oder auch selbstadjungiert wenn gilt:

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A} \quad (1.2.37)$$

Wir haben bereits gesehen, dass sich jeder lineare Operator \hat{A} durch eine Matrix a_{ji} darstellen lässt (siehe 1.2.30). Bezeichnen wir mit \tilde{a}_{ji} die Matrixelemente des zu \hat{A} adjungierten Operator, also

$$\begin{aligned} \tilde{a}_{ji} &= \langle \Phi_j | \hat{A}^\dagger | \Phi_i \rangle \\ &= \langle \hat{A}^\dagger \Phi_i | \Phi_j \rangle^* \\ &= \langle \Phi_i | \hat{A} | \Phi_j \rangle^* \\ &= a_{ij}^*. \end{aligned} \quad (1.2.38)$$

Man erhält also die Matrix des adjungierten Operators \hat{A} aus der Matrix des Operators A dadurch, dass man die Matrixelemente komplex konjugiert und die Matrix transponiert, also Zeilen- und Spaltenindices vertauscht. Kurz geschrieben

$$\text{Matrix} \{ \hat{A}^\dagger \} = \left(\text{Matrix} \{ \hat{A} \} \right)^{t,*} . \quad (1.2.39)$$

Die Matrix eines selbstadjungierten Operators ist also dadurch gekennzeichnet, dass die Elemente in der Diagonalen reell sind und die nichtdiagonalen Elemente jeweils paarweise komplex konjugiert zueinander sind.

Als ein erstes Beispiel greifen wir das Beispiel des 2-dimensionalen Vektorraums \mathcal{B} aus (1.2.14) auf und betrachten den linearen Operator \hat{A} , der in diesem Fall durch die Matrix

$$\hat{A} \leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} , \quad (1.2.40)$$

gegeben ist. Mit (1.2.39) können wir sofort verifizieren, dass \hat{A} selbstadjungiert ist.

Als kleine Übungsaufgabe wollen wir Eigenwerte und Eigenvektoren dieses Operators bestimmen, d.h. wir suchen die Zahlen λ_i und die Zustände $|\chi_i\rangle$ für die gilt:

$$\hat{A}|\chi_i\rangle = \lambda_i|\chi_i\rangle . \quad (1.2.41)$$

Dabei bezeichnet λ_i die Eigenwerte und $|\chi_i\rangle$ die entsprechenden Eigenvektoren. Die Eigenwerte λ_i ergeben sich als Nullstellen des charakteristischen Polynoms, d.h. aus der Bedingung

$$\text{Det} (\hat{A} - \lambda 1) = 0 .$$

In unserem Beispiel also

$$\text{Det} \begin{pmatrix} -\lambda & -i \\ i & -\lambda \end{pmatrix} = \lambda^2 - 1 ,$$

welches uns die Eigenwerte $\lambda_{1/2} = \pm 1$ liefert. Damit kann man nun leicht die folgenden Eigenvektoren verifizieren:

$$\begin{aligned} \lambda_1 = 1 \quad , \quad |\chi_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \\ \lambda_2 = -1 \quad , \quad |\chi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} . \end{aligned} \quad (1.2.42)$$

Die Eigenvektoren oder Eigenzustände sind natürlich eindeutig nur bis auf einen multiplikativen Faktor. Hier sind die Vorfaktoren so gewählt, dass die Zustände normiert sind, also

$$\langle \chi_i | \chi_i \rangle = 1 .$$

Als weiteres Beispiel für einen hermiteschen Operator wollen wir auf das oben definierte Beispiel \mathcal{A} zurückgreifen und betrachten den Differentialoperator

$$\hat{A} = \frac{1}{i} \frac{d}{dx} . \quad (1.2.43)$$

Mit diesem Operator berechnen wir

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi | \hat{A} | \Psi \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \Phi^*(x) \frac{1}{i} \frac{d}{dx} \Psi(x) \\
 &= \frac{1}{i} \Phi^*(x) \Psi(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\frac{1}{i} \frac{d}{dx} \Phi^*(x) \right) \Psi(x) \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\frac{1}{i} \frac{d}{dx} \Phi(x) \right)^* \Psi(x) \\
 &= \langle \hat{A} \Phi | \Psi \rangle
 \end{aligned}$$

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile wurde partiell integriert und der erste Term in der zweiten Zeile ergibt Null, da die quadratintegrablen Funktionen für $x \rightarrow \pm\infty$ verschwinden. Vergleicht man diese Beziehung mit der Definition des adjungierten Operators (1.2.32) so stellt man fest, dass $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$, d.h. \hat{A} hermitesch ist.

Angemerkt sei an dieser Stelle auch, dass die Funktion

$$\Psi(x) = e^{ikx}$$

ein Eigenzustand zum Operator (1.2.43) mit dem Eigenwert k ist, allerdings ist $\Psi(x)$ nicht quadratintegrabel.

Wir wollen jetzt zeigen: **Alle Eigenwerte von hermiteschen Operatoren sind reell.** Zum Beweis betrachten wir die Eigenwertgleichung

$$\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle,$$

mit einem Eigenwert a . Multipliziert man diese Gleichung von links mit dem Ket Zustand $\langle a|$ so ergibt sich

$$\begin{aligned}
 \langle a | \hat{A} | a \rangle &= a \langle a | a \rangle \\
 &\stackrel{\text{Def. } \hat{A}^\dagger}{=} \langle \hat{A}^\dagger a | a \rangle \\
 &= \langle a | \hat{A}^\dagger | a \rangle^* \\
 &\stackrel{\hat{A} \text{ hermit.}}{=} \langle a | \hat{A} | a \rangle^* \\
 &= a^* \langle a | a \rangle
 \end{aligned} \tag{1.2.44}$$

Wegen (1.2.10) ist $\langle a | a \rangle$ reell. Vergleicht man damit die erste und die letzte Zeile von (1.2.44) so muss auch $a^* = a$, also a eine reelle Zahl sein.

Eigenzustände eines hermiteschen Operators zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal. Zum Beweis dieser Aussage nehmen wir zwei unterschiedliche Eigenwerte a und b an mit den Eigenwertgleichungen

$$\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle \quad \text{und} \quad \hat{A}|b\rangle = b|b\rangle. \tag{1.2.45}$$

Durch Anwendung der ersten dieser beiden Eigenwertgleichungen erhalten wir

$$\langle b|\hat{A}|a\rangle = a \langle b|a\rangle . \quad (1.2.46)$$

Mit der Definition des adjungierten Operators und unter Ausnutzung der Hermitizität können wir aber auch schreiben

$$\begin{aligned} \langle b|\hat{A}|a\rangle &= \langle \hat{A}^\dagger b|a\rangle \\ &= \langle a|\hat{A}|b\rangle^* \\ &= (b \langle a|b\rangle)^* \\ &= b \langle a|b\rangle^* \\ &= b \langle b|a\rangle \end{aligned} \quad (1.2.47)$$

Beim Übergang zur Zeile 3 dieser Gleichungen haben wir die zweite der Eigenwertgleichungen in (1.2.45) benutzt und bei der Gleichung in Zeile 4 ausgenutzt, dass der Eigenwert b reell ist. Subtrahiert man nun die Gleichung (1.2.47) von (1.2.46) so ergibt sich

$$0 = (a - b) \langle b|a\rangle .$$

Da nach Voraussetzung $(b - a)$ ungleich null ist, muss der zweite Faktor $\langle b|a\rangle$ null sein, was ja bedeutet, dass $|b\rangle$ orthogonal zu $|a\rangle$ ist bzw. bei einer entsprechenden Normierung der Zustände $|a\rangle$

$$\langle b|a\rangle = \delta_{ab} . \quad (1.2.48)$$

Man kann sich jetzt leicht davon überzeugen, dass die Eigenzustände eines hermiteschen Operators zum selben Eigenwert einen Unterraum des gesamten Vektorraumes bilden. Seien also $|a, i\rangle$ Eigenzustände des Operators \hat{A} zum Eigenwert a , also

$$\hat{A}|a, i\rangle = a|a, i\rangle, \quad \text{für } i = 1 \dots k_a . \quad (1.2.49)$$

Sind also diese $|a, i\rangle$ Elemente dieses Unterraumes, so ist auch jede Linearkombination Element des Unterraumes der Eigenzustände zum Eigenwert a , denn es gilt ja:

$$\begin{aligned} \hat{A} \left(\sum_i \alpha_i |a, i\rangle \right) &= \sum_i \alpha_i \hat{A} |a, i\rangle \\ &= \sum_i \alpha_i a |a, i\rangle \\ &= a \left(\sum_i \alpha_i |a, i\rangle \right) . \end{aligned}$$

Ist die Dimension dieses Unterraumes der Zustände zum gleichen Eigenwert a , so nennt man k_a auch den **Entartungsgrad** des Eigenwertes a . In diesem Fall können die k_a Zustände in (1.2.49) auch als eine orthonormale Basis des Unterraumes gewählt werden. Die Zustände $|a, i\rangle$ für alle Eigenwerte a bilden dann eine Orthonormalbasis des

gesamten Hilbertraumes. Mit dieser Basis und unter Benutzung der Vollständigkeitsrelation (1.2.25) kann man den Operator \hat{A} auch schreiben

$$\begin{aligned}
\hat{A} &= \sum_a \sum_{i=1}^{k_a} \sum_b \sum_{j=1}^{k_b} |b, j\rangle \langle b, j| \hat{A} |a, i\rangle \langle a, i| \\
&= \sum_a \sum_{i=1}^{k_a} \sum_b \sum_{j=1}^{k_b} |b, j\rangle \underbrace{\langle b, j| a, i\rangle}_{=\delta_{ab}\delta_{ij}} \langle a, i| \\
&= \sum_a \sum_{i=1}^{k_a} |a, i\rangle \langle a, i|.
\end{aligned} \tag{1.2.50}$$

Diese letzte Zeile nennt man auch die Spektraldarstellung des Operators \hat{A} . Als Beispiel betrachten wir die Eigenwerte und Eigenzustände aus (1.2.42) und erhalten damit die Spektraldarstellung

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} (1, -i) - \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} (1, i) &= \frac{1}{2} \left[\begin{pmatrix} 1, & -i \\ i, & 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1, & i \\ -i, & 1 \end{pmatrix} \right] \\
&= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0, & -2i \\ 2i, & 0 \end{pmatrix},
\end{aligned}$$

also genau die Matrix, deren Eigenwerte und -zustände wir bestimmt hatten.

Wir haben uns bisher beschränkt auf Beispiele von Operatoren mit einem diskreten Spektrum von Eigenwerten. Es gibt aber natürlich auch Messgrößen, die kontinuierliche Werte für Messergebnisse liefern. Wir werden im folgenden Abschnitt sehen, dass Messergebnisse mit solchen möglichen Messwerten zu tun haben. Als Beispiel sei hier die Messung der x -Koordinate des Aufenthalts eines Teilchens genannt. In der Regel sind hier kontinuierliche Messergebnisse möglich und wir definieren einen Operator \hat{x} für die Messgröße x -Koordinate mit Eigenwerten x und bezeichnen den zugehörigen Eigenzustand mit $|x\rangle$:

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle. \tag{1.2.51}$$

Die Orthogonalität dieser Eigenzustände, die ja bei diskreten Eigenwerten durch die Beziehung (1.2.48) also durch ein Kronecker Delta gegeben ist. Bei einem kontinuierlichen Spektrum wird diese Orthogonalität ersetzt durch eine entsprechende Dirac δ -Distribution

$$\langle a|b\rangle = \delta_{ab} \quad \leftrightarrow \quad \langle x'|x\rangle = \delta(x - x'). \tag{1.2.52}$$

Entsprechend ersetzen wir die Summe der Vollständigkeitsrelation von (1.2.25) durch ein Integral

$$1 = \sum_n |n\rangle \langle n| \quad \leftrightarrow \quad 1 = \int dx |x\rangle \langle x|. \tag{1.2.53}$$

Bezeichnet also $|n\rangle$ die diskreten Eigenzustände eines Hamiltonoperators (wir werden auf den Hamiltonoperator und seine Eigenzustände noch eingehen)

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle,$$

so können wir einen beliebigen Zustand $|\Psi\rangle$ durch die Anwendung der Vollständigkeitsrelation (1.2.53) in dieser Basis von Eigenzuständen (gegebenenfalls unter Berücksichtigung von Entartungen) darstellen

$$|\Psi\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\Psi\rangle = \sum_n \alpha_n |n\rangle .$$

Die Entwicklungskoeffizienten, α_n sind die Projektionen des Zustandes $|\Psi\rangle$ auf den jeweiligen Zustand $|n\rangle$ ($\langle n|\Psi\rangle$). Entsprechend ergibt sich für die Entwicklung eines Zustandes $|\Psi\rangle$ in der Basis der Ortseigenzustände von (1.2.51):

$$|\Psi\rangle = \int dx |x\rangle \underbrace{\langle x|\Psi\rangle}_{=\Psi(x)} . \quad (1.2.54)$$

Die “Entwicklungskoeffizienten” $\langle x|\Psi\rangle$ bilden in diesem Fall eine komplexwertige Funktion $\Psi(x)$. Man nennt diese Darstellung auch die Ortsdarstellung des Zustandes $|\Psi\rangle$ und bezeichnet die Funktion $\Psi(x)$ auch als Wellenfunktion.

1.3 Messung von Observablen und Darstellungen

Eines der Grundprinzipien der Quantenmechanik besagt:

Bei der Messung einer Observablen A erhält man als Ergebnis einen Eigenwert a des Operators \hat{A} , der dieser Observablen zugeordnet ist. Der Vektor, der den Zustand des Systems vor der Messung beschrieben hat $|\Psi\rangle$ kollabiert dabei in den zugehörigen Eigenzustand $|a\rangle$ mit der Wahrscheinlichkeit $|\langle a|\Psi\rangle|^2$.

Als Beispiel wollen wir die Messung der z -Komponente des Elektronenspins betrachten. Der Spin des Elektrons ist verknüpft mit einem magnetischen Dipolmoment $\vec{\mu}$, so dass in einem inhomogenen Magnetfeld, dessen Richtung die z -Komponente unseres Koordinatensystems definieren soll, auf das Elektron eine Kraft ausgeübt wird, die proportional zur z -Komponente des magnetischen Momentes und damit des Elektronenspins ist. Eine solche Messung entspricht dem Stern-Gerlach Versuch¹.

Klassisch würde man also erwarten, dass die Ablenkung der Elektronen, die sie bei einem Durchlauf eines solchen Stern-Gerlach Magneten erfahren, alle möglichen Werte annehmen kann zwischen den Extrema einer Orientierung des Elektronenspins genau parallel bzw. genau antiparallel zur z -Achse. Der Versuch zeigt aber nicht dieses klassisch erwartete Kontinuum von Ablenkungen sondern zeigt nach einer Messreihe Ergebnisse bei genau 2 Werten, nämlich denen für $s_z = \pm\hbar/2$. Bei jeder Einzelmessung ist der Zustand also kollabiert entweder in den Eigenzustand mit $s_z = +\hbar/2$ oder $s_z = -\hbar/2$.

Betrachten wir dazu einen normierten Zustand $|\Psi\rangle$, d.h. einen Vektor unseres Hilbertraumes der Länge 1

$$\langle \Psi|\Psi\rangle = 1, \quad (1.3.55)$$

so bezeichnet man die Zahl

$$\langle \hat{A}\rangle = \langle \Psi|\hat{A}|\Psi\rangle, \quad (1.3.56)$$

als den **Erwartungswert** der Observablen A für den Zustand $|\Psi\rangle$. Die Bedeutung dieses Begriffes Erwartungswert wird deutlich, wenn man den Operator \hat{A} in der Spektraldarstellung (1.2.50) so ergibt sich für den Erwartungswert

$$\langle \hat{A}\rangle = \sum_{a,i} a |\langle a,i|\Psi\rangle|^2. \quad (1.3.57)$$

¹Bei Stern-Gerlach Versuch schickt man jedoch nicht freie Elektronen sondern z.B. Silberatome durch das inhomogene Magnetfeld, sodass die atomaren Teilchen elektrisch neutral sind und die Wirkung der Lorentzkraft auf die bewegten Ladungen ignoriert werden kann. Die atomare Struktur des Silberatoms ist so, dass das magnetische Dipolmoment praktisch dem eines einzelnen Elektrons entspricht. Deshalb können wir in diesem Gedankenexperiment auch vom Spin und magnetischem Moment des Elektrons sprechen. Der Stern-Gerlach Versuch wird im Kapitel 3 noch genauer diskutiert

Der Erwartungswert ist also die Summe über alle Eigenwerte des Operators \hat{A} (und alle entarteten Basiszustände zu jedem Eigenwert) gewichtet mit der positiven Zahl $|\langle a, i | \Psi \rangle|^2$. Anders ausgedrückt ist der Erwartungswert gleich der Summe über alle möglichen Messwerte der Observablen A gewichtet mit der Wahrscheinlichkeit, dass das entsprechende Ergebnis erzielt wird. Der Erwartungswert ist also der statistisch gemittelte mittlere Messwert.

Das Phänomen des kollabierenden Quantenzustandes wird auch bei dem Durchgang von Teilchen durch Spaltblenden deutlich. Ein schematischer Aufbau eines solchen Experimentes ist in der Abb. 1.1 dargestellt. Diese Abbildung zeigt eine Simulation des Doppelspaltexperimentes, die am Lehrstuhl für Didaktik der Physik an der LMU München erstellt wurde².

Teilchen der Masse m (in dem hier betrachteten Beispiel Elektronen) werden auf eine bestimmte Energie

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

beschleunigt. Als freie Teilchen werden sie also in der Ortsdarstellung durch eine ebene Welle (siehe unten) mit der Wellenzahl k entsprechend einer Wellenlänge λ

$$p = \hbar k = \hbar \frac{2\pi}{\lambda} = \sqrt{2mE}$$

beschrieben. Beim Durchqueren der Blende entspricht also der Zustand dem einer entsprechenden Welle

$$|\Psi \rangle \leftrightarrow \Psi(x).$$

Wie bei der Interferenz von elektromagnetischen Wellen an einem Spalt erwartet man auch hier Interferenzphänomene, wenn man die Elektronen auf einem Schirm hinter dem Spalt detektiert. Betrachtet man z.B. die Elektronen, die den Spalt der Breite d unter einem Winkel α bezogen auf die Flächennormale des Blendenschirms verlässt mit

$$d \sin \alpha = \lambda, \quad (1.3.58)$$

so sollten sich die Wellen destruktiv überlagern, unter diesem Winkel sollten also keine Elektronen detektiert werden. Führt man ein entsprechendes Experiment durch, so stellt man fest, dass jedes Elektron an einem Ort auftritt und etwa auf einer Photoplatte ein klar lokalisiertes Signal hinterlässt. Das Elektron ist also bei der Vermessung seines Ankunftsortes ein Punktteilchen. Führt man Experimente mit vielen Elektronen durch, so ergibt sich eine statistische Verteilung der Ankunftsorte am Detektor, die der Vorhersage der Wellenbeschreibung entspricht: Insbesondere unter dem durch (1.3.58) definierten Winkel α kommt kein Elektron an. Am Spalt verhalten sich also die Elektronen wie eine Welle und interferieren. Man spricht deshalb häufig vom Welle - Teilchen Dualismus.

²www.didaktik.physik.uni-muenchen.de/materialien/themen/quantenmechanik/

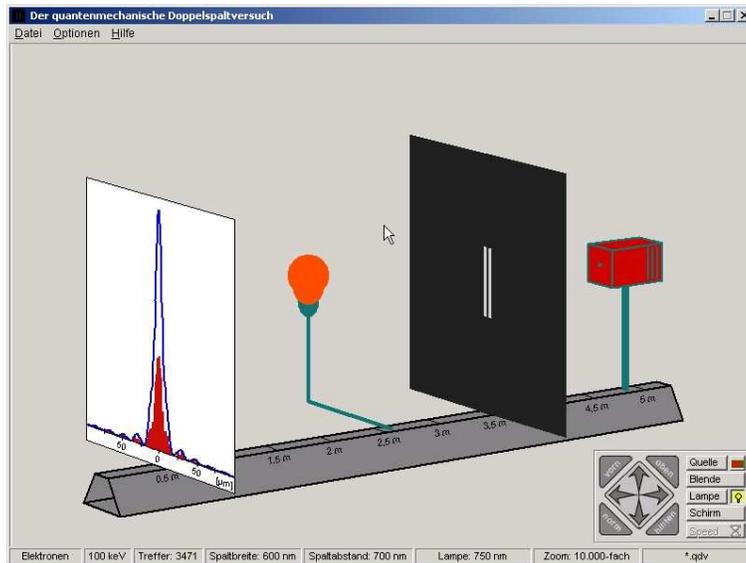


Abbildung 1.1: Schematischer Versuchsaufbau des Doppelspaltexperimentes (aus der Simulation Lehrstuhl für Didaktik der Physik, LMU München)

Diese Beobachtung entspricht aber auch unserem allgemeinen Postulat. Durch die Messung des Ortes der Elektronen am Detektorschirm kollabiert der quantenmechanische Zustand $|\Psi\rangle$ in einen Ortseigenzustand $|x\rangle$. Die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Ort ist dabei durch das Betragsquadrat der Amplitude $\langle x|\Psi\rangle$

$$|\Psi(x)|^2 = |\langle x|\Psi\rangle|^2. \quad (1.3.59)$$

gegeben.

Die “Messergebnisse” für unterschiedliche Blenden sind in der Figur 1.2 dargestellt. Im oberen Teil dieser Figur findet sich das Ergebnis für einen Spalt der Breite $d = 200$ nm, zum Vergleich zeigt die zweite Zeile das Ergebnis für $d = 600$ nm. In Übereinstimmung mit (1.3.58) führt der breitere Spalt zu einem schmaleren Interferenzbild.

Im dritten Teil der Figur 1.2 ist das Ergebnis einer Simulation wiedergegeben für einen Doppelspalt, bei dem jeder Spalt die Breite $d = 200$ nm aufweist und der Abstand der Spalte 700 nm beträgt. In diesem Beispiel wird das Interferenzmuster durch die Interferenz der Teilstrahlen die durch die Spalte 1 und 2 hindurchtreten dominiert und man erhält ein schmales Hauptmaximum. Bezeichnet man die Beiträge der Teilstrahlen durch die beiden Spalte mit Ψ_1 und Ψ_2 , so gilt

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= \Psi_1(x) + \Psi_2(x) \\ |\Psi(x)|^2 &= \Psi_1^* \Psi_1 + \Psi_2^* \Psi_2 + \underbrace{\Psi_1^* \Psi_2 + \Psi_2^* \Psi_1}_{\text{Interferenzterme}} \end{aligned} \quad (1.3.60)$$

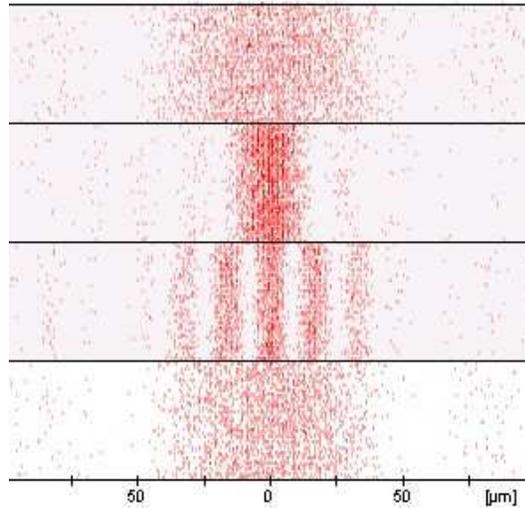


Abbildung 1.2: Ergebnisse des Doppelspaltexperimentes für Elektronen mit einer Energie von 100 keV mit einer Blende von 1 Spalt 200 nm (oberste Zeile), 1 Spalt 600 nm (2. Zeile), Doppelspalt je 200 nm, Abstand 700 nm (dritte Zeile) gleiche Doppelspalt mit Detektion beim Durchqueren der Blende (untere Zeile) Die Ergebnisse wurden simuliert mit der Software, die am Lehrstuhl für Didaktik der Physik, LMU München, entwickelt wurde.

Wichtig ist anzumerken, dass diese Interferenz auch auftritt, wenn die Intensität des Elektronenstrahls soweit reduziert wird, dass immer nur maximal 1 Elektron “unterwegs” ist. Jedes einzelne Elektron interferiert also mit sich selbst. An der Blende kann nicht festgelegt werden durch welchen Spalt das Elektron fliegt: Es fliegt praktisch durch beide Spalte. Gerade diese Nichtlokalität des Teilchens ist eines der überraschendsten Ergebnisse der quantenmechanischen Analyse. Deshalb wurde dieses Doppelspaltexperiment auch als ein Schlüsselexperiment der Quantenmechanik gesehen. Über viele Jahre war man der Meinung, dass dieses Experiment ein schönes Gedankenexperiment sei, das aber experimentell nicht zu realisieren sei, da die Anforderungen an die Erstellung des Doppelspalt nicht zu erfüllen sei.

Das Experiment gelang aber im Jahre 1961 hier in Tübingen dem Kollegen Claus Jönsson in der Arbeitsgruppe von G. Möllenstedt. Das Experiment wurde 1961 in der deutschsprachigen “Zeitschrift für Physik” publiziert und dann 13 Jahre später auf englisch im “American Journal of Physics” nachgedruckt. Im Jahre 2002 wurde dieses Experiment bei einer Umfrage unter britischen Physikern zum “*schönsten Experiment aller Zeiten*” gewählt.

Das Gedankenexperiment des Doppelspalt kann nun noch einen Schritt weiter entwickelt werden: Wir können uns vorstellen, dass wir eine experimentelle Möglichkeit entwickeln, die erlaubt zu detektieren welchen Spalt ein jedes einzelne Elektron

durchläuft. Dann wird der Zustand $\Psi(x)$ in (1.3.60) durch die Messung reduziert auf den Zustand Ψ_1 bzw. Ψ_2 . Die beiden Teile interferieren nicht mehr, man sagt auch die Kohärenz der Zustände ist durch die Messung gestört und am Detektorschirm ergibt sich eine Verteilung aus der Summe der Verteilung für Elektronen durch Spalt 1 bzw. Spalt 2, d.h.

$$\Psi_1^* \Psi_1 + \Psi_2^* \Psi_2.$$

Diese Möglichkeit, die Elektronen beim Durchqueren der Spaltbarriere zu beobachten ist im schematischen Aufbau der Simulation in Figur 1.1 durch eine einschaltbare Lampe symbolisiert. Die Ergebnisse einer Simulation am Doppelspalt mit “eingeschalteter Lampe” sind im untersten Abschnitt der Abb. 1.2 dargestellt. Sie entsprechen im Wesentlichen den Ergebnissen am Einzelspalt gleicher Breite.

Die Frage erhebt sich jetzt natürlich: Was bedeutet es eine Messung etwa beim Durchlaufen der Spalte vorzunehmen. Muss ein menschlicher Beobachter diese Messung vornehmen, reicht ein Tier oder reicht es die Daten auf einem Speichermedium aufzunehmen? Natürlich kann das Ergebnis des Experimentes nicht davon abhängen, ob ein Lebewesen hinschaut oder die Messergebnisse irgendwo abspeichert. Allein die Möglichkeit einer entsprechenden Beobachtung reicht aus, die Kohärenz des Quantenzustandes zu zerstören und damit die Interferenz zu unterdrücken. In vielen Fällen wird die Wechselwirkung des Quantenzustandes mit der Umgebung, die ja eine Form von Messung darstellt, die Kohärenz des Quantenzustandes teilweise eliminieren, so dass sich eine Überlagerung aus interferierenden und nicht interferierenden Anteilen ergibt. So ist es auch ein zentrales Problem der Realisierung von Quantencomputern, kohärente Quantenzustände zu generieren und zu manipulieren, ohne die Kohärenz des Zustandes zu zerstören. Wir werden auf das Thema Quantencomputing zu einem späteren Zeitpunkt zurückkommen.

1.3.1 Ehrenfestsches Theorem

In vielen Bereichen der Beschreibung physikalischer Phänomene werden Effekte der Quantenmechanik nicht sichtbar und die Werkzeuge der Klassischen Mechanik reichen aus, das Phänomen zu beschreiben. (Siehe z.B. die Diskussion in der Einleitung zu dieser Vorlesung). Die Ergebnisse der quantenmechanischen Untersuchung müssen sich also reduzieren lassen auf die Größen, die in der Klassischen Mechanik beschrieben werden. In der Quantenmechanik liefert die Messung einer Observablen in der Regel ein ganzes Spektrum von möglichen Ergebnissen, die mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auftreten. Der Mittelwert dieser Messungen, also der in (1.3.56) definierte Erwartungswert liefert die Information über die vermessene Größe, bei der alle Quantenfluktuationen ignoriert sind. Deshalb ist es also nur sinnvoll zu fordern, dass für die Erwartungswerte der Observablen die Gesetze der Klassischen Mechanik gelten. Diese

Forderung wird im Ehrenfestschen Theorem³

- **Ehrenfestsches Theorem:** Für die im Rahmen der Quantenmechanik berechneten Erwartungswerte von Observablen $\langle \hat{A} \rangle$ gelten die Gleichungen der klassischen Mechanik

Zur Erläuterung dieses Theorems betrachten wir die Änderung einer dynamischen Variablen $A(p, q)$ als Funktion der Zeit. In der klassischen Mechanik erhalten wir, wie wir bereits im Abschnitt 1.1 in Gl.(1.1.8) gesehen haben für

$$\frac{dA}{dt} = \{A, H\} = X(p, q). \quad (1.3.61)$$

Wir nehmen also an, dass die Observable A keine explizite Zeitabhängigkeit aufweist, sodass die Zeitableitung durch die Poissonklammer von A mit der Hamiltonfunktion H gegeben ist und zu einer Funktion $X(p, q)$ führt. Zum Vergleich betrachten wir jetzt das Ergebnis für die Zeitabhängigkeit des Erwartungswertes in der Quantenmechanik

$$\frac{d \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{dt} = \frac{d \langle \Psi |}{dt} \hat{A} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{A} \frac{d | \Psi \rangle}{dt}. \quad (1.3.62)$$

Auch hier nehmen wir an, dass der zur Observablen A zugehörige Operator \hat{A} keine explizite Zeitabhängigkeit aufweist sondern die Zeitabhängigkeit des Erwartungswertes durch die Bra und Ket Vektoren, $\langle \Psi |$ und $| \Psi \rangle$ gegeben ist. Diese Zeitabhängigkeit ist durch die Schrödingergleichung gegeben

$$\hat{H} | \Psi \rangle = i\hbar \frac{d | \Psi \rangle}{dt}, \quad (1.3.63)$$

mit \hat{H} dem Hamiltonoperator des Systems. Für den adjungierten Operator \hat{H}^\dagger gilt konsequenterweise

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}^\dagger \Psi | &= \langle \hat{H} \Psi | \\ &= \langle \Psi | \hat{H} \\ &= \langle i\hbar \frac{d \Psi}{dt} | \\ &= -i\hbar \frac{d}{dt} \langle \Psi |. \end{aligned} \quad (1.3.64)$$

³Im Kontext dieser Vorlesung wird das Ehrenfestsche Theorem postuliert und wir werden aus dieser Forderung die Eigenschaften der Operatoren der Quantenmechanik herleiten. Deshalb könnte man hier auch eher von einem Postulat sprechen. In der historischen Entwicklung hatte man aber zunächst den klassischen Observablen Operatoren zugeordnet und dann gezeigt, dass bei dieser Zuordnung die Forderung erfüllt wird (siehe z.B. Skript Müther: Physik III). Dies erklärt die Bezeichnung Theorem, die wir auch hier benutzen wollen

In der ersten Zeile haben wir ausgenutzt, dass \hat{H} hermitisch ist. Setzt man die Zeitableitungen der Bra und Ket Vektoren aus (1.3.63) und (1.3.64) in (1.3.62) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{d \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{dt} &= -\frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | \hat{H} \hat{A} | \Psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | \hat{A} \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | \hat{A} \hat{H} - \hat{H} \hat{A} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{X} | \Psi \rangle . \end{aligned} \tag{1.3.65}$$

Dabei haben wir in der letzten Gleichung den Operator \hat{X} zur dynamischen Variablen X aus (1.3.61) eingeführt, sodass die Forderung des Ehrenfestschen Theorems erfüllt ist. Damit ist also das Ehrenfestsche Theorem genau dann erfüllt, wenn wir unsere quantenmechanischen Operatoren so definieren, dass aus der Beziehung für die klassischen Variablen

$$\{A, H\} = X(p, q)$$

automatisch gilt, dass

$$\hat{X} = \frac{1}{i\hbar} (\hat{A} \hat{H} - \hat{H} \hat{A})$$

beziehungsweise

$$i\hbar \hat{X} = \hat{A} \hat{H} - \hat{H} \hat{A} = [\hat{A}, \hat{H}] . \tag{1.3.66}$$

In dem zweiten Teil dieser Gleichung haben wir die Definition des Kommutators von zwei Operatoren \hat{A} und \hat{B} eingeführt in der Form

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A} . \tag{1.3.67}$$

Diese Beziehung muss für beliebige Observablen A und Hamiltonfunktionen H gelten. Deshalb fordern wir allgemein für den Übergang von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik, dass aus der Poissonklammer von zwei dynamischen Variablen A und B eine Kommutatorrelation der zugehörigen Operatoren in der Quantenmechanik folgt in der Form

$$\{A, B\} = C \quad \longrightarrow \quad [\hat{A}, \hat{B}] = i\hbar \hat{C} . \tag{1.3.68}$$

Man nennt diese Bedingung auch häufig die **Quantisierungsbedingung**.

Als Beispiel einer Anwendung dieses Quantisierungsprinzips betrachten wir eine generalisierte Koordinate x und den zugehörigen Impuls p . Die Poissonklammer dieser beiden Größen gibt den Wert 1, so dass die Quantisierungsbedingung liefert

$$\{x, p\} = 1 \quad \longrightarrow \quad [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar . \tag{1.3.69}$$

1.3.2 Orts- und Impulsdarstellung

Im Abschnitt 1.2 hatten wir bereits die Ortsdarstellung eingeführt als Entwicklung des Ket Vektors $|\Psi\rangle$ in der Basis der Ortseigenfunktionen mit $\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle$ in der Form

$$|\Psi\rangle = \int dx |x\rangle \langle x|\Psi\rangle = \int dx |x\rangle \Psi(x).$$

mit den Entwicklungskoeffizienten, bzw. der Wellenfunktion $\Psi(x)$. Die Anwendung des Ortsoperators in dieser Basis entspricht also der Multiplikation der Wellenfunktion mit dem aktuellen Argument x

$$\hat{x}|\Psi\rangle \longrightarrow x\Psi(x) \quad (1.3.70)$$

In diesem Fall wird also die Kommutatorbedingung von (1.3.69) durch den Operator

$$\hat{p}|\Psi\rangle \longrightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \Psi(x), \quad (1.3.71)$$

erfüllt, denn

$$\begin{aligned} \left[x, \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right] \Psi(x) &= x \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \Psi(x) - \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} (x\Psi(x)) \\ &= x \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \Psi(x) - \frac{\hbar}{i} \left(\frac{d}{dx} x \right) \Psi(x) - \frac{\hbar}{i} x \frac{d}{dx} \Psi(x) \\ &= i\hbar \Psi(x). \end{aligned}$$

Der Differentialoperator, der nach (1.3.71) den Impulsoperator in der Ortsdarstellung definiert ist linear und wie wir am Beispiel (1.2.43) gesehen haben auch hermitisch, sodass die weiteren Bedingungen für einen quantenmechanischen Operator, der eine Observable repräsentieren soll, erfüllt sind.

Man kann sich auch leicht davon überzeugen, dass die Wellenfunktion

$$\Psi_{p_0} = \langle x|p_0\rangle = N_0 e^{i\frac{p_0 x}{\hbar}}$$

Eigenfunktion zum Impulsoperator in der Ortsdarstellung ist mit dem Eigenwert p_0 . Zur Bestimmung der Normierungskonstante betrachten wir das Skalarprodukt

$$\begin{aligned} \langle p|p_0\rangle &= \int dx \langle p|x\rangle \langle x|p_0\rangle \\ &= NN_0 \int dx e^{-i\frac{px}{\hbar}} e^{i\frac{p_0 x}{\hbar}} \\ &= NN_0 2\pi\hbar \delta(p - p_0). \end{aligned}$$

In der ersten Zeile dieser Gleichung haben wir die Vollständigkeitsrelation (1.2.53) eingesetzt. Definiert man also die normierten Eigenfunktion mit

$$\Psi_{p_0} = \langle x|p_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i\frac{p_0 x}{\hbar}} \quad (1.3.72)$$

so gilt

$$\langle p|p_0 \rangle = \delta(p - p_0) .$$

Damit können wir jetzt auch die Impulsdarstellung einführen und entwickeln dazu den Ket Vektor $|\Psi \rangle$ nach den Impulseigenzuständen

$$|\Psi \rangle = \int dp |p \rangle \langle p|\Psi \rangle = \int dp |p \rangle \tilde{\Psi}(p), .$$

mit den Entwicklungskoeffizienten $\langle p|\Psi \rangle = \tilde{\Psi}(p)$. In diesem Fall erhalten wir für die Operatoren

$$\begin{aligned} \hat{p}\tilde{\Psi}(p) &= p\tilde{\Psi}(p) \\ \hat{x}\tilde{\Psi}(p) &= -\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dp} \tilde{\Psi}(p). \end{aligned} \quad (1.3.73)$$

Zu beachten ist das Minuszeichen in der Darstellung des Ortsoperators, das erforderlich ist, damit \hat{p} und \hat{x} das richtige Ergebnis (1.3.69) für die Kommutatorrelation liefern.

Die Funktion $\tilde{\Psi}(p)$, die Wellenfunktion in der Impulsdarstellung können wir leicht bestimmen aus

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}(p) = \langle p|\Psi \rangle &= \int dx \langle p|x \rangle \langle x|\Psi \rangle \\ &= \int dx \langle x|p \rangle^* \Psi(x) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx e^{-i\frac{px}{\hbar}} \Psi(x). \end{aligned} \quad (1.3.74)$$

Die Wellenfunktion in der Impulsdarstellung $\tilde{\Psi}(p)$ ergibt sich also aus der Wellenfunktion der Ortsdarstellung $\Psi(x)$ durch eine Fouriertransformation nach (1.3.74).

1.4 Gleichzeitige Messung von Observablen

Bei der Messung einer Observablen A kollabiert der quantenmechanische Zustand in einen Eigenzustand dieses Operators $|a\rangle$. Als Beispiel betrachten wir das System eines Teilchens in einem harmonischen Oszillatorpotential. Der Ausgangszustand sei so präpariert, dass er durch den Zustand $|\Psi\rangle$ dargestellt wird. Nun weiss man (und wir werden da auch noch einmal drauf eingehen), dass die Eigenzustände des Energieoperators also des Hamiltonoperators \hat{H} im Falle des Harmonischen Oszillators diskrete Werte $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ annehmen

$$\hat{H}|\Phi_n\rangle = E_n|\Phi_n\rangle .$$

Wir können den Ausgangszustand $|\Psi\rangle$, von dem wir annehmen, dass er normiert ist $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$ in der Basis dieser Eigenzustände entwickeln und erhalten

$$|\Psi\rangle = \sum_n |\Phi_n\rangle \langle\Phi_n|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\Phi_n\rangle$$

Nimmt man nun an diesem System eine Energiemessung vor, so zwingt man den Zustand $|\Psi\rangle$ in einen Energieeigenzustand zu kollabieren. Die Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte Energie E_n zu messen, ist dann gegeben durch $|c_n|^2$ beziehungsweise $|\langle\Phi_n|\Psi\rangle|^2$. Wiederholt man diese Energiemessung viele Male, wobei jedes Mal der Ausgangszustand $|\Psi\rangle$ wieder neu präpariert wird⁴, so kann man insgesamt eine Wahrscheinlichkeitsverteilung erwarten von der Form

$$\rho(E) = \sum_n \delta(E - E_n) |\langle\Phi_n|\Psi\rangle|^2, \quad (1.4.75)$$

so wie sie z.B. in Abb. 1.3 dargestellt ist.

Als Physiker würde man diese Energieverteilung natürlich durch den Mittelwert, d.h. den Erwartungswert des Hamiltonoperators

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle \\ &= \sum_n E_n \langle\Psi|\Phi_n\rangle \langle\Phi_n|\Psi\rangle \\ &= \sum_n E_n c_n^2 \end{aligned}$$

charakterisieren. Wie wir mit dem Ehrenfestschen Theorem gesehen haben ist dieser Erwartungswert mit der Energie der Klassischen Beschreibung vergleichbar. Die Quantenmechanik liefert uns aber auch statistische Schwankungen der Einzelmessungen um

⁴Wird der Zustand nach der Messung nicht wieder neu präpariert, verbleibt in dem Eigenzustand der Messung $|\Phi_n\rangle$ und jede Folgemessung generiert den selben Wert E_n .

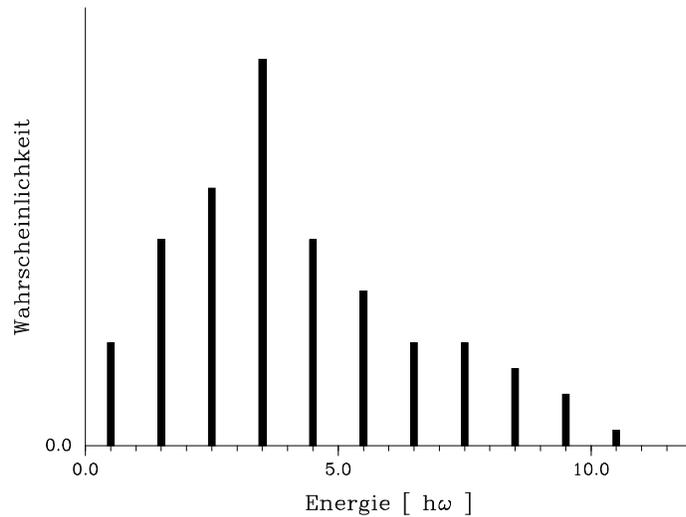


Abbildung 1.3: Ergebnis von Energiemessungen am Beispiel des Harmonischen Oszillators, siehe Gl. 1.4.75

diesen Mittelwert. Diese Abweichungen der Einzelmessungen vom Mittelwert werden durch das **mittlere Schwankungsquadrat** ausgedrückt

$$\begin{aligned}
 (\Delta E)^2 &= \langle \Psi | (\hat{H} - \bar{E})^2 | \Psi \rangle \\
 &= \langle \Psi | \hat{H}^2 | \Psi \rangle - 2\bar{E} \underbrace{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}_{=\bar{E}} + \bar{E}^2 \underbrace{\langle \Psi | \Psi \rangle}_{=1} \\
 &= \langle \Psi | \hat{H}^2 | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle^2 \\
 &= \sum_n c_n^2 E_n^2 - \left(\sum_n c_n^2 E_n \right)^2
 \end{aligned}$$

Allgemein ist also das mittlere Schwankungsquadrat für eine Messgröße A bei einem Quantenzustand $|\Psi\rangle$ gegeben durch

$$(\Delta A)^2 := \langle \Psi | A^2 | \Psi \rangle - \langle \Psi | A | \Psi \rangle^2 . \quad (1.4.76)$$

Liefert nun in einer Messreihe dieser Observablen jede Einzelmessung den gleichen Wert a_n , einen Eigenwert des Operators A , so muß sich der Zustand des Systems in dem entsprechenden Eigenzustand befinden. Mathematisch formuliert gilt also:

$$(\Delta A)^2 = 0 \iff |\Psi\rangle = |\Phi_n\rangle , \quad (1.4.77)$$

wobei Φ_n hier den Eigenzustand zum Operator A bezeichnen soll. Man spricht auch davon, dass in diesem Fall die Messung einen **scharfen** Messwert liefert, da die Verteilung der Abb. 1.3 entsprechend auf eine Delta Funktion reduziert wäre.

Durch eine Messung kollabiert der Zustand auf einen Eigenzustand. Führt man also Folgemessungen der gleichen Observablen durch ohne das System in den Ausgangszustand zurückgeführt zu haben, so wird diese Größe scharf gemessen. Wie verhält es sich jetzt, wenn man 2 Observable scharf messen will? Hat man einen Eigenzustand zum Operator \hat{A} präpariert, so wird die Messung einer zweiten Observablen B diesen Zustand genau dann nicht zerstören, d.h. kollabieren lassen zu einem neuen Zustand, wenn der Eigenzustand zum Operator \hat{A} auch Eigenzustand zum Operator \hat{B} ist. Zwei Observable sind also genau dann gleichzeitig scharf messbar, wenn sie ein gemeinsames Eigenfunktionssystem in der Form

$$\begin{aligned}\hat{A}|a, b\rangle &= a|a, b\rangle \\ \hat{B}|a, b\rangle &= b|a, b\rangle,\end{aligned}\tag{1.4.78}$$

wobei a und b die zugehörigen Eigenwerte bezeichnen, also komplexe (bzw. da \hat{A} und \hat{B} hermitesche Operatoren sind, reelle) Zahlen.

Wir wollen nun einen wichtigen Satz beweisen, der aussagt, wann diese Situation eintritt.

Satz: Zwei dynamische Variable A und B eines Systems sind genau dann gleichzeitig scharf messbar, wenn die zugehörigen Operatoren \hat{A} und \hat{B} vertauschbar sind ($\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$), oder anders ausgedrückt, wenn der Kommutator dieser Operatoren $[\hat{A}, \hat{B}]$ gleich Null ist.

Wir werden zunächst zeigen, dass aus der Existenz einer Basis von gemeinsamen Eigenvektoren nach (1.4.78) folgt

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0.\tag{1.4.79}$$

Wegen (1.4.78) und da \hat{A} und \hat{B} lineare Operatoren sind, gilt

$$\hat{A}\hat{B}|a, b\rangle = \hat{A}b|a, b\rangle = b\hat{A}|a, b\rangle = ab|a, b\rangle.\tag{1.4.80}$$

Ganz analog gilt aber auch

$$\hat{B}\hat{A}|a, b\rangle = \hat{B}a|a, b\rangle = a\hat{B}|a, b\rangle = ab|a, b\rangle.\tag{1.4.81}$$

Der Vergleich von (1.4.80) mit (1.4.81) zeigt also, dass für alle Basiszustände gilt: $\hat{A}\hat{B}$ angewandt auf einen Basiszustand liefert das selbe Ergebnis wie $\hat{B}\hat{A}$ angewandt auf diesen Zustand. Damit liefern diese beiden Operatoren für alle Zustände das selbe Ergebnis und es gilt $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, was aber auch gleichbedeutend mit (1.4.79) ist.

Der Beweis in der Gegenrichtung (wir nehmen (1.4.79) an und zeigen dass daraus eine Basis von gemeinsamen Eigenzuständen folgt) ist etwas aufwändiger. Dazu betrachten wir eine Orthonormalbasis des Hilbertraumes, bestehend aus Eigenzuständen von \hat{A} , also

$$\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle.\tag{1.4.82}$$

Kommutieren die Operatoren \hat{A} und \hat{B} , so gilt

$$\hat{A}(\hat{B}|a\rangle) = \hat{B}\hat{A}|a\rangle = a(\hat{B}|a\rangle),$$

was bedeutet, dass auch $(\hat{B}|a\rangle)$ ein Eigenzustand des Operators \hat{A} ist mit dem selben Eigenwert a .

Für alle Eigenwerte a , die nicht entartet sind muss dann dieser Eigenzustand $(\hat{B}|a\rangle)$ identisch sein mit $|a\rangle$ bis auf eine komplexe Zahl b , es gilt also

$$\hat{B}|a\rangle = b|a\rangle,$$

was ja bedeutet, dass diese Basiszustände gleichzeitig Eigenzustände zu \hat{B} sind.

Ist der Eigenwert a des Operators n -fach entartet, so gibt es n orthogonale Eigenzustände zum Operator \hat{A} mit dem gleichen Eigenwert a

$$\hat{A}|a, i\rangle = a|a, i\rangle \quad \text{für } i = 1 \dots n. \quad (1.4.83)$$

Diese n Zustände spannen den Unterraum von Eigenzuständen des Operators \hat{A} mit Eigenwert a auf. Da, wie oben gezeigt, auch $\hat{B}|a\rangle$ zu diesem Unterraum gehört, gilt

$$\hat{B}|a, i\rangle = \sum_{j=1}^n |a, j\rangle \underbrace{\langle a, j|\hat{B}|a, i\rangle}_{=X_{ij}}. \quad (1.4.84)$$

Wir haben auf der rechten Seite dieser Gleichung praktisch eine 1 eingeschoben, wobei sich in diesem Fall die Summation auf Basiszustände des Unterraumes zum Eigenwert a beschränkt. Die $n \times n$ Matrix X_{ij} ist die Darstellung des Operators \hat{B} in diesem Unterraum. Bestimmen wir die Eigenzustände dieser Matrix X_{ij} , so haben wir Eigenzustände zum Operator \hat{B} , die in diesem Unterraum liegen. Diese so bestimmten Eigenzustände sind also gleichzeitig Eigenzustände zu \hat{A} und \hat{B} . Damit haben wir also auch für die entarteten Eigenwerte den nötigen Beweis erbracht und den obigen Satz bewiesen.

Was passiert aber, wenn die Operatoren der Observablen A und B nicht kommutieren? In diesem Fall schreiben wir für den Kommutator der beiden hermiteschen Operatoren \hat{A} und \hat{B}

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}. \quad (1.4.85)$$

Durch die Einführung des Faktors $i = \sqrt{-1}$ auf der rechten Seite dieser Gleichung wird gewährleistet, dass auch der Operator \hat{C} hermitisch ist. Dies sehen wir an der folgenden kleinen Rechnung:

$$\begin{aligned} \{[\hat{A}, \hat{B}]\}^\dagger &= \{\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}\}^\dagger \\ &= (\hat{A}\hat{B})^\dagger - (\hat{B}\hat{A})^\dagger \\ &= \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger - \hat{A}^\dagger\hat{B}^\dagger \\ &= \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} \\ &= -[\hat{A}, \hat{B}]. \end{aligned}$$

Dabei haben wir in der 3. Zeile die Produktregel für adjungierte Operatoren (1.2.35) benutzt und in der 4. Zeile die Tatsache, dass \hat{A} und \hat{B} hermitisch sind. Damit wird deutlich, dass der Kommutator zweier hermitescher Operatoren antihermitisch und entsprechendes für die rechte Seite von (1.4.85) nur dann gilt, wenn wir den hermiteschen Operator \hat{C} um einen Faktor i ergänzen.

Damit können wir nun die **Allgemeine Heisenbergsche Unschärferelation** formulieren und beweisen. Diese Unschärferelation besagt, dass für zwei hermitesche Operatoren, deren Kommutator durch (1.4.85) gegeben ist, für die mittleren Schwankungsquadrate gilt:

$$\langle \Psi | (\Delta \hat{A})^2 | \Psi \rangle \langle \Psi | (\Delta \hat{B})^2 | \Psi \rangle \geq \frac{1}{4} |\langle \Psi | \hat{C} | \Psi \rangle|^2. \quad (1.4.86)$$

Ist der Operator \hat{C} also ungleich der Null, so lassen sich \hat{A} und \hat{B} im Allgemeinen nicht gleichzeitig scharf messen und es gilt für das Produkt der mittleren Schwankungsquadrate der beiden Messungen die Beziehung (1.4.86).

Zum Beweis dieser Heisenbergschen Unschärferelation erinnern wir uns an die sogenannte Schwarz'sche Ungleichung (1.2.17), die ja für beliebige Elemente des Hilbertraumes gilt

$$\langle f | f \rangle \langle g | g \rangle \geq |\langle f | g \rangle|^2, \quad (1.4.87)$$

und betrachten die Elemente

$$\begin{aligned} |f\rangle &:= (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) |\Psi\rangle \\ |g\rangle &:= (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) |\Psi\rangle, \end{aligned} \quad (1.4.88)$$

wobei $\langle \hat{A} \rangle$ für den Erwartungswert von \hat{A} berechnet für den Zustand Ψ steht (entsprechendes gilt für $\langle \hat{B} \rangle$). Damit berechnen wir z.B.

$$\begin{aligned} \langle f | f \rangle &= \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \Psi | (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) |\Psi\rangle \\ &= \langle \Psi | (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | (\Delta \hat{A})^2 | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (1.4.89)$$

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile wurde ausgenutzt, dass $(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)$ hermitesch ist, während bei dem Übergang zur letzten Zeile dieses Systems von Gleichungen die Definition des mittleren Schwankungsquadrats eingesetzt wurde. Entsprechend kann man auch zeigen, dass

$$\begin{aligned} \langle g | g \rangle &= \langle \Psi | (\Delta \hat{B})^2 | \Psi \rangle \quad \text{und} \\ \langle f | g \rangle &= \langle \Psi | (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (1.4.90)$$

Damit erhält die Schwarzsche Ungleichung aus (1.4.87) die Gestalt

$$\langle \Psi | (\Delta \hat{A})^2 | \Psi \rangle \langle \Psi | (\Delta \hat{B})^2 | \Psi \rangle \geq |\langle \Psi | (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) | \Psi \rangle|^2. \quad (1.4.91)$$

Zum weiteren Beweis betrachten wir den Operator auf der rechten Seite dieser Ungleichung und schreiben ihn in eine etwas kompliziertere Form um

$$\begin{aligned} (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) &= \frac{1}{2} \{ (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) + (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \} \\ &\quad + \frac{1}{2} \{ (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) - (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \} \end{aligned}$$

Die erste Zeile auf der rechten Seite dieser Gleichung enthält einen Operator, der offensichtlich hermitesch ist und den wir mit \hat{F} bezeichnen wollen. Die zweite Zeile auf der rechten Seite ergibt ausmultipliziert

$$\frac{1}{2} [\hat{A}, \hat{B}] = \frac{1}{2} i \hat{C}.$$

Damit gilt also insgesamt

$$(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) = \hat{F} + \frac{1}{2} i \hat{C}. \quad (1.4.92)$$

Die Operatoren \hat{F} und \hat{C} sind hermitesch (siehe (1.4.86)) und damit sind die entsprechenden Erwartungswerte reell

$$\langle \Psi | \hat{F} + \frac{1}{2} i \hat{C} | \Psi \rangle = \langle \hat{F} \rangle + \frac{1}{2} i \langle \hat{C} \rangle$$

so dass die rechte Seite der Ungleichung (1.4.91) die Form annimmt

$$\begin{aligned} |\langle \hat{F} \rangle + \frac{1}{2} i \langle \hat{C} \rangle|^2 &= |\langle \hat{F} \rangle|^2 + \frac{1}{4} |\langle \hat{C} \rangle|^2 \\ &\geq \frac{1}{4} |\langle \hat{C} \rangle|^2. \end{aligned} \quad (1.4.93)$$

Die Ungleichung der letzten Zeile ergibt sich dadurch, dass der Summand $|\langle \hat{F} \rangle|^2$ in der vorletzten Zeile positiv ist, durch sein Weglassen der Ausdruck als nur kleiner werden kann. Setzt man dies Ungleichung in (1.4.91) ein, so erhält man den Beweis für die Heisenbergsche Unschärferelation in (1.4.86).

Das wohl bekannteste Beispiel für die Anwendung der Heisenbergschen Unschärferelation ist natürlich die Unschärfe zwischen Orts- und Impulsbestimmung, die wir ja schon mehrfach angesprochen haben. Der Kommutator zwischen dem Impulsoperator \hat{p} und dem zugehörigen Ortsoperator \hat{x} berechnet sich nach der kanonischen Quantisierungsbedingung (1.3.69)

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \quad (1.4.94)$$

In der Nomenklatur der Gleichung (1.4.85) ist also in diesem Fall der Operator \hat{C} gegeben durch die Zahl \hbar . Damit ergibt sich also für das Produkt der Schwankungsquadrate in der Heisenbergschen Unschärferelation (1.4.86)

$$(\Delta p)^2 (\Delta x)^2 \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (1.4.95)$$

Häufig wird allein diese Beziehung als Unschärferelation bezeichnet. Hier soll aber festgehalten bleiben, dass diese Beziehung nur ein Spezialfall der allgemeinen Relation (1.4.86) darstellt.

1.5 Stationäre Lösungen der Schrödingergleichung

In diesem Abschnitt und ebenso in den meisten der folgenden Abschnitte wollen wir uns mit Systemen beschäftigen, die durch eine Hamiltonfunktion beschrieben werden, die nicht explizit von der Zeit t abhängt. Für die Bewegung von Massenpunkten in einem Potential bedeutet dies, dass das Potenzial V sich nicht mit der Zeit ändert. In diesem Fall können wir spezielle Lösungen, die sogenannten stationären Lösungen der Schrödingergleichung (1.3.63) finden. Es gilt nämlich

Satz: *Ist die Hamiltonfunktion, beziehungsweise der entsprechende Hamiltonoperator \hat{H} nicht explizit zeitabhängig, so besitzt die Schrödingergleichung **stationäre Lösungen** der Form:*

$$|\Psi(t)\rangle = |\Phi_E\rangle f_E(t) = |\Phi_E\rangle e^{-iEt/\hbar}. \quad (1.5.96)$$

Dabei bezeichnet der Bra - Vektor $|\Phi_E\rangle$ einen Eigenzustand des Hamiltonoperators \hat{H} mit dem Energieeigenwert E

$$\hat{H}|\Phi_E\rangle = E|\Phi_E\rangle \quad (1.5.97)$$

Man bezeichnet diese Gleichung auch als **stationären Schrödingergleichung**.

Zum Beweis dieses Satzes betrachten wir eine konkrete Basis dieses Hilbertraumes also z.B. die Ortsdarstellung charakterisiert durch eine Koordinate x . In diesem Fall wird der Zustandsvektor des Systems dargestellt durch die Wellenfunktion die stationäre Lösung (1.5.96) besitzt die Darstellung

$$\langle x|\Psi(t)\rangle = \Psi(x, t) = \Phi_E(x)f_E(t),$$

faktoriert in einen Ortsanteil $\Phi_E(x)$ und eine zeitabhängige Funktion $f_E(t)$. Wir wollen nun verifizieren, dass diese stationäre Lösung eine Lösung der Schrödingergleichung ist, und setzen diese dazu ein:

$$\begin{aligned} \hat{H}\Phi_E(x)f_E(t) &= i\hbar \frac{\Phi_E(x)f_E(t)}{dt} \\ \frac{1}{\Phi_E(x)f_E(t)} \Big| & f_E(t) \hat{H}\Phi_E(x) = \Phi_E(x) i\hbar \frac{df_E(t)}{dt}. \end{aligned}$$

Beim Übergang zur zweiten Zeile wurde ausgenutzt, dass der Hamiltonoperator \hat{H} nur auf den Ortsanteil der Wellenfunktion wirkt. Ausserdem wird in dieser Zeile angedeutet, dass wir im nächsten Schritt die beiden Seiten der Gleichung jeweils von links mit der Inversen der Wellenfunktion multiplizieren wollen. Dies führt zu

$$\frac{1}{\Phi_E(x)} \hat{H}\Phi_E(x) = \frac{1}{f_E(t)} i\hbar \frac{df_E(t)}{dt}.$$

Ist der Hamiltonoperator zeitunabhängig, so hängt die linke Seite dieser Gleichung allenfalls von der Ortskoordinate x ab, ist aber unabhängig von der Zeit t . Die rechte Seite ist aber unabhängig von x . Die Gleichung kann also nur dann erfüllt sein, wenn beide Seiten eine Konstante E ergeben, die weder von x noch von t abhängt. Es gilt also

$$\frac{1}{\Phi_E(x)} \hat{H} \Phi_E(x) = E \Rightarrow \hat{H} \Phi_E(x) = E \Phi_E(x) \quad (1.5.98)$$

$$\frac{1}{f_E(t)} i\hbar \frac{df_E(t)}{dt} = E \Rightarrow i\hbar \frac{df_E(t)}{dt} = E f_E(t) \quad (1.5.99)$$

Die erste dieser beiden Gleichungen, die erfüllt sein müssen, damit der Produktansatz (1.5.96) eine Lösung der Schrödingergleichung ist, ist gerade die stationäre Schrödingergleichung (1.5.97). Sie besagt, dass die gesuchte Funktion $\Phi_E(x)$ eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators \hat{H} zum Energieeigenwert E ist.

Die zweite Gleichung (1.5.99) ist eine Differentialgleichung zur Bestimmung von $f_E(t)$. Durch Einsetzen verifiziert man leicht, dass

$$f_E(t) = e^{-iEt/\hbar}$$

die (bis auf einen konstanten Faktor) eindeutige Lösung dieser Gleichung ist.

Für diese stationäre Lösung gilt, dass der Erwartungswert des Hamiltonoperators gleich dem Energieeigenwert E ist. Für den Erwartungswert des Hamiltonoperators wie auch für die Erwartungswerte aller anderen Observablen, die nicht explizit von der Zeit abhängen, gilt darüber hinaus, dass die Erwartungswerte unabhängig von der Zeit sind. Sei \hat{A} ein solcher Operator, den wir einer Observablen zuordnen, so gilt nämlich für den entsprechenden Erwartungswert:

$$\begin{aligned} \langle \Psi(t) | \hat{A} | \Psi(t) \rangle &= \int dx e^{+iEt/\hbar} \Phi_E^*(x) \hat{A} \Phi_E(x) e^{-iEt/\hbar} \\ &= \langle \Phi_E | \hat{A} | \Phi_E \rangle . \end{aligned}$$

Ist also die Observable A z.B. die x -Koordinate eines Teilchens in einem Potentialtopf, so liefert die stationäre Lösung einen konstanten Erwartungswert für diese Größe. Ähnliches gilt für die anderen Koordinaten. Da nach dem Ehrenfestschen Theorem diese Erwartungswerte mit den klassischen Größen zu identifizieren sind, liefert uns die Quantenmechanik mit diesen stationären Lösungen eine Beschreibung des Systems mit einer Energie E , die größer als die niedrigste Energie des Systems ist, bei der sich aber die Teilchen nicht bewegen. Solche Lösungen sind erforderlich, um z.B. Quantenzustände eines Atoms zu realisieren, bei denen keine elektromagnetischen Wellen abgestrahlt werden, obwohl sich ein Elektron in einem Zustand mit nichtverschwindendem Drehimpuls befindet.

Dementsprechend gilt auch für die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(x, t)$ ein Teilchen an einer Position x zu detektieren im Fall einer stationären Lösung

$$\begin{aligned}\rho(x, t) &= \langle \Psi(t) | x \rangle \langle x | \Psi(t) \rangle \\ &= f_E^*(t) \Phi_E^*(x) \Phi_E(x) f_E(t) \\ &= \Phi_E^*(x) \Phi_E(x)\end{aligned}\quad (1.5.100)$$

dass diese zeitunabhängig ist. **Zur Beschreibung von klassischen Bewegungen sind einfache stationäre Lösungen der Schrödinger-Gleichung nicht geeignet.**

Wir betrachten deshalb die Überlagerung von verschiedenen stationären Lösungen mit unterschiedlichen Energien E_j

$$|\Psi\rangle = \sum_j c_j |\Psi_{E_j}\rangle \quad (1.5.101)$$

wobei die einzelnen Komponenten Lösungen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} |\Psi_{E_j}\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi_{E_j}\rangle, \quad (1.5.102)$$

sind. Da der Hamiltonoperator \hat{H} ein linearer Operator ist, gilt

$$\begin{aligned}\hat{H} |\Psi\rangle &= \hat{H} \sum_j c_j |\Psi_{E_j}\rangle \\ &= \sum_j c_j \hat{H} |\Psi_{E_j}\rangle \\ &= \sum_j c_j i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi_{E_j}\rangle \\ &= i\hbar \frac{d}{dt} \sum_j c_j |\Psi_{E_j}\rangle \\ &= i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle,\end{aligned}$$

d.h. ist auch die Überlagerung (1.5.101) eine Lösung der Schrödinger-Gleichung. Als Beispiel für eine solche Lösung nehmen wir also den Fall mit $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$ also

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Phi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + \Phi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar} \right)$$

so gilt für die Teilchendichte

$$\begin{aligned}\rho(x, t) &= \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) \\ &= \frac{1}{2} \left(\Phi_1^* \Phi_1 + \Phi_2^* \Phi_2 + \Phi_1^* \Phi_2 e^{i(E_1 - E_2)t/\hbar} + \Phi_2^* \Phi_1 e^{i(E_2 - E_1)t/\hbar} \right).\end{aligned}\quad (1.5.103)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte, die sich aus der Überlagerung von zwei oder mehreren stationären Lösungen mit unterschiedlichen Energien E_i ergibt, zeigt eine Zeitabhängigkeit und ist somit in der Lage auch Bewegungsabläufe zu beschreiben.

Betrachtet man die zeitliche Änderung dieser Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\rho(x, t) &= \frac{d}{dt} \{ \Psi^*(x, t)\Psi(x, t) \} \\
&= \left\{ \frac{d}{dt} \Psi^*(x, t) \right\} \Psi(x, t) + \Psi^*(x, t) \left\{ \frac{d}{dt} \Psi(x, t) \right\} \\
&= \frac{-1}{i\hbar} \{ \hbar H \Psi^* \} \Psi + \frac{1}{i\hbar} \Psi^* \{ \hbar H \Psi \} \\
&= \frac{\hbar}{2mi} \{ \Psi \Delta \Psi^* - \Psi^* \Delta \Psi \} \\
&= -\frac{\hbar}{2mi} \left[\frac{d}{dx} \left\{ \Psi^* \frac{d\Psi}{dx} - \Psi \frac{d\Psi^*}{dx} \right\} + \frac{d}{dy} \left\{ \Psi^* \frac{d\Psi}{dy} - \Psi \frac{d\Psi^*}{dy} \right\} \right. \\
&\quad \left. + \frac{d}{dz} \left\{ \Psi^* \frac{d\Psi}{dz} - \Psi \frac{d\Psi^*}{dz} \right\} \right]. \tag{1.5.104}
\end{aligned}$$

Zu den einzelnen Rechenschritten in dieser Folge von Gleichungen ist anzumerken, dass bei dem Übergang zur 3. Zeile die Schrödingergleichung in der Form (1.3.63) und (1.3.64) angewandt wurde und beim Übergang zur 4. Zeile der Hamiltonoperator für die Bewegung eines Teilchens der Masse m in 3 Raumrichtungen x, y, z in der Ortsdarstellung angenommen wurde

$$\begin{aligned}
H &= = \frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right] + V(x, y, z) \\
&= \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V(x, y, z). \tag{1.5.105}
\end{aligned}$$

Die Beiträge von den Potentialtermen in H eliminieren sich bei dem Übergang von der 3. zur 4. Zeile in (1.5.104) gegenseitig.

Zusammenfassend können wir (1.5.104) auf die Form bringen

$$\frac{d}{dt}\rho(x, t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j} \quad \text{mit} \quad \vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} \{ \Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^* \}. \tag{1.5.106}$$

Dies entspricht der Kontinuitätsgleichung für die elektrische Ladung in der Elektrodynamik mit dem Unterschied, dass ρ in (1.5.106) die Wahrscheinlichkeitsdichte und \vec{j} die zugehörige Wahrscheinlichkeitsstromdichte der Quantenmechanik bezeichnet. Die Kontinuitätsgleichung (1.5.106) belegt damit, dass mit diesen Definitionen für ρ und \vec{j} in der Quantenmechanik die Erhaltung der Wahrscheinlichkeitsdichte gilt.

Zur Veranschaulichung dieser Begriffe betrachten wir eine stationäre Lösung für ein freies Teilchen in der Form

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{-i\omega t} = e^{ikz} e^{-i\omega t} \quad \text{für} \quad \vec{k} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ k \end{pmatrix}. \quad (1.5.107)$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, dass diese Wellenfunktion eine Eigenfunktion zum Impulsoperator k_z ist mit

$$\hat{p}_z \Psi(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dz} \Psi(\vec{r}, t) = \hbar k \Psi(\vec{r}, t),$$

also dem Eigenwert für $p_z = \hbar k$ und Eigenwerten $p_x = p_y = 0$, also einem Impuls in z -Richtung vom Betrag $\hbar k$. Darüber hinaus ist die Wellenfunktion (1.5.107) aber auch Eigenzustand zum Hamiltonoperator von (1.5.105) mit $V = 0$ und einem Energieeigenwert

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

sodass (1.5.107) in der Tat eine stationäre Lösung der Form (1.5.96) für die entsprechenden Schrödinger-Gleichung darstellt. Wie wir bereits gesehen haben ist die Wahrscheinlichkeitsdichte einer stationären Lösung immer unabhängig von der Zeit (siehe (1.5.100)), dies gilt natürlich insbesondere auch für (1.5.107)

$$\rho = \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) = 1.$$

Auch bei dem zugehörigen Strom \vec{j} ergänzen sich die zeitabhängigen Faktoren in (1.5.107) zu einer 1 und wir erhalten

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} \left\{ e^{-ikz} \vec{\nabla} e^{ikz} - e^{ikz} \vec{\nabla} e^{-ikz} \right\} = \frac{\hbar}{m} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ k \end{pmatrix}.$$

Dieser Strom \vec{j} ist nicht nur zeitlich konstant, sondern auch quellfrei

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = \text{div} \vec{j} = 0,$$

man spricht von einem stationären Strom. Dieses Beispiel verdeutlicht, dass stationäre Lösungen der Schrödinger-Gleichung zu einer nichtverschwindenden Stromdichte führen können, allerdings dann zu einem stationären Strom, sodass die Kontinuitätsgleichung (1.5.106) erfüllt bleibt.

1.6 Einfache Potentiale

Betrachten wir als ein erstes Beispiel für die stationäre Lösung der Schrödingergleichung den Fall, dass sich ein Teilchen der Mass m in einem konstanten Potential V bewegt. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung hat dann in der Ortsdarstellung die Form

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

beziehungsweise

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} = \underbrace{\frac{2m}{\hbar^2}(V - E)}_{=\alpha^2} \Phi(x) \quad (1.6.108)$$

Für dies Differentialgleichung zweiter Ordnung gibt es zwei linear unabhängige Lösungen

$$\Phi_1(x) = e^{\alpha x} \quad \text{und} \quad \Phi_2(x) = e^{-\alpha x} \quad (1.6.109)$$

Je nachdem welches Vorzeichen die Konstante α^2 , die wir in (1.6.108) definiert haben, besitzt, sind diese Lösungen ganz unterschiedlich. Wir unterscheiden:

V > E: Dieser Fall ist in der klassischen Mechanik ausgeschlossen. Da sich die Energie E als Summe aus potenzieller Energie V und der positiv definiten kinetische Energie ergibt, muss E grösser als V sein. Auch in der Quantenmechanik gibt es in diesem Fall keine akzeptable Lösung, wenigstens nicht wenn V im gesamten Intervall $-\infty \leq x \leq \infty$ definiert ist. In diesem Fall ist α^2 positiv, α also reell. Je nach Vorzeichen von α divergiert aber dann die Lösung (1.6.109) entweder für $x \rightarrow \infty$ oder für $x \rightarrow -\infty$. Das bedeutet, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für diesen Wert von x divergiert, beziehungsweise, dass die Wellenfunktionen nicht normierbar sind. Deshalb können wir diese Lösungen als unphysikalisch verwerfen.

V < E In diesem Fall ist α^2 negativ, α also rein imaginär. Dies bedeutet, dass die Lösungen (1.6.109) die Form annehmen

$$\Phi_{1/2}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm ikx}$$

mit

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V)} \quad (1.6.110)$$

Diese Lösungen entsprechen gerade den ebenen Wellen, sind also identisch mit den Lösungen des freien Teilchens ($V = 0$). Allerdings wird die Wellenzahl k durch ein attraktives Potential ($V < 0$) vergrößert beziehungsweise verkleinert durch ein repulsives Potential. Anstelle dieser komplexwertigen Wellenfunktion

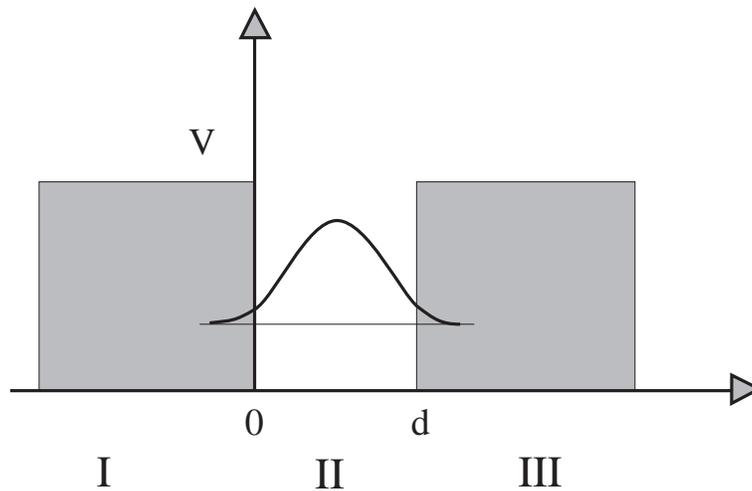


Abbildung 1.4: Darstellung des Kastenpotentials aus (1.6.112). Die Abbildung enthält auch die schematische Darstellung einer Wellenfunktion für $E < V$

aus (1.6.110) können wir natürlich auch die beiden Linearkombinationen

$$\begin{aligned}\tilde{\Phi}_1(x) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_1(x) + \Phi_2(x)] = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} [e^{ikx} + e^{-ikx}] = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos kx \\ \tilde{\Phi}_2(x) &= \frac{1}{\sqrt{2i}} [\Phi_1(x) - \Phi_2(x)] = \frac{1}{i\sqrt{4\pi}} [e^{ikx} - e^{-ikx}] = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin kx\end{aligned}\quad (1.6.111)$$

als Satz von linear unabhängigen Lösungen betrachten.

Als weiteres Beispiel wollen wir nun für das Potential annehmen

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq d \\ V & \text{sonst} \end{cases}\quad (1.6.112)$$

das auch in Figur 1.4 dargestellt ist. Speziell wollen wir eine Lösung für ein Teilchen mit einer Energie $E < V$ suchen, das also im Potentialtopf zwischen $x = 0$ und $x = d$ gebunden ist. Zur Lösung dieses Problem betrachten wir zunächst isoliert voneinander die 3 Bereiche, die in der Abbildung 1.4 skizziert sind:

$$\begin{aligned}\text{Bereich I:} & \quad -\infty \leq x < 0 \\ \text{Bereich II:} & \quad 0 \leq x \leq d \\ \text{Bereich III:} & \quad d < x \leq \infty\end{aligned}$$

In diesen drei Teilbereichen ist das Potential jeweils konstant, wir können also die Ergebnisse des gerade diskutierten Falles $V = \text{konst}$ übernehmen. Für den Bereich I

($E < V$) erhalten wir also als allgemeine Lösung eine Linearkombination der zwei Lösungen aus (1.6.109)

$$\Phi_{\text{I}}(x) = a_{\text{I}}e^{\alpha x} + b_{\text{I}}e^{-\alpha x} \quad (1.6.113)$$

mit

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}|V - E|} \quad (1.6.114)$$

Dieser Ansatz gilt im Bereich I also für $-\infty \leq x < 0$. Folglich muss $b_{\text{I}} = 0$ sein, da sonst die Funktion für $x \rightarrow -\infty$ divergieren würde. Analog gilt im Bereich III

$$\Phi_{\text{III}}(x) = a_{\text{III}}e^{\alpha x} + b_{\text{III}}e^{-\alpha x} \quad (1.6.115)$$

mit dem gleichen Wert für α . Diese Wellenfunktion soll aber im Bereich $d < x \leq \infty$ gelten; also muss $a_{\text{III}} = 0$ sein. Im Bereich II, hier ist $E > V(x) = 0$, setzen wir als allgemeine Lösung der stationären Schrödingergleichung eine Linearkombination der Lösungen (1.6.111) an:

$$\Phi_{\text{II}}(x) = a_{\text{II}} \cos kx + b_{\text{II}} \sin kx \quad \text{mit} \quad k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E} \quad (1.6.116)$$

Zur Lösung des Problems müssen die 4 Konstanten a_{I} , a_{II} , b_{II} und b_{III} bestimmt werden. Dazu vergegenwärtigen wir uns, dass es zur Lösung der Schrödingergleichung im gesamten Raum nicht ausreicht, diese isoliert in den einzelnen Teilbereichen zu lösen. Die Schrödingergleichung ist eine Differentialgleichung zweiter Ordnung im ganzen Raum, die Wellenfunktion und deren erste Ableitung sollten also an Übergängen zwischen 2 Bereichen stetig sein. Wir erhalten also 4 Bestimmungsgleichungen:

$$\Phi_{\text{I}}(x=0) = \Phi_{\text{II}}(0) \quad \text{sowie} \quad \Phi_{\text{II}}(x=d) = \Phi_{\text{III}}(d) \quad (1.6.117)$$

$$\frac{d\Phi_{\text{I}}}{dx}(x=0) = \frac{d\Phi_{\text{II}}}{dx}(0) \quad \text{sowie} \quad \frac{d\Phi_{\text{II}}}{dx}(x=d) = \frac{d\Phi_{\text{III}}}{dx}(d) \quad (1.6.118)$$

Ausserdem soll die Wellenfunktion auch noch normiert sein:

$$1 = \int_{-\infty}^0 dx \Phi_{\text{I}}^* \Phi_{\text{I}}(x) + \int_0^d dx \Phi_{\text{II}}^* \Phi_{\text{II}}(x) + \int_d^{\infty} dx \Phi_{\text{III}}^* \Phi_{\text{III}}(x) \quad (1.6.119)$$

Wir haben also 5 Gleichungen (1.6.117 - 1.6.119) zur Bestimmung von den 4 Unbekannten. Es ist klar, dass dieses Problem im allgemeinen Fall keine Lösung besitzt. Wir können nur bei einigen wohldefinierten Werten für die Energie E und damit für α in (1.6.114) bzw. k in (1.6.116) eine Lösung erwarten.

Ein Beispiel für eine solche Wellenfunktion in den Bereichen I - III mit stetigen Übergängen an den Schnittstellen ist in der Abbildung 1.4 skizziert. Man sieht an dieser Skizze, dass die Wellenfunktion auch in den Bereichen I und III nicht vollständig verschwindet, sie fällt exponentiell ab. Das Teilchen hat also auch in den Bereichen, in

denen es sich nach den Gesetzen der Klassischen Mechanik nicht aufhalten kann, eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Eindringtiefe ist proportional $1/\alpha$ ist also grösser, je kleiner die Energiedifferenz $V - E$.

Es gibt also für Teilchen, die in einem Potentialtopf gebunden sind, nur Lösungen bei einzelnen diskreten Energien: Zwar gibt es bei jeder Energie 2 linear unabhängige Lösungen der Schrödingergleichung, da diese ja eine Differentialgleichung zweiter Ordnung ist. Für ein lokalisiertes Teilchen muss die Wellenfunktion aber Randbedingungen für $x \rightarrow \infty$ und $x \rightarrow -\infty$ erfüllen. Hinzu kommt die Forderung nach der Normierung der Wellenfunktion. Eine Lösung dieses Problems ist nur bei einzelnen Energien möglich.

Dies kann man sich am oben diskutierten Beispiel (1.6.112) im Grenzfall $V \rightarrow \infty$ einfach veranschaulichen. In diesem Fall gilt $\alpha \Rightarrow \infty$, die Eindringtiefe der gebundenen Teilchen in die klassisch verbotenen Bereiche I und III wird 0 und die Wellenfunktionen in diesen Bereichen verschwinden identisch: $\Phi_I = \Phi_{III} = 0$. Damit ergeben sich auch für die Wellenfunktion im Bereich II die Randbedingungen

$$\Phi_{II}(0) = \Phi_{II}(d) = 0.$$

Damit ergibt sich im Ansatz (1.6.116)

$$a_{II} = 0 \quad \text{und} \quad kd = n\pi \longleftrightarrow k = \frac{n\pi}{d}$$

Durch diese Bedingung an k bekommen wir in diesem Fall über (1.6.116) auch direkt die Werte für Energien, für die eine solche Lösung gefunden wird. Es sind dies die diskreten Energiewerte

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m d^2} n^2 \quad (1.6.120)$$

Im Bereich II sind die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators also gegeben durch

$$\langle x|n \rangle = \Phi_n(x) = c_n \sin k_n x.$$

Die Normierungskonstante ergibt sich aus der Bedingung

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^d dx \Phi_n^*(x) \Phi(x) \\ &= |c_n|^2 \int_0^d dx \sin^2 k_n x \\ &= |c_n|^2 \frac{d}{2} \quad \text{also} \\ c_n &= \sqrt{\frac{2}{d}}. \end{aligned}$$

Die normierten Eigenfunktionen

$$\langle x|n \rangle = \Phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{d}} \sin k_n x \quad \text{mit} \quad k_n = \frac{n\pi}{d} \quad (1.6.121)$$

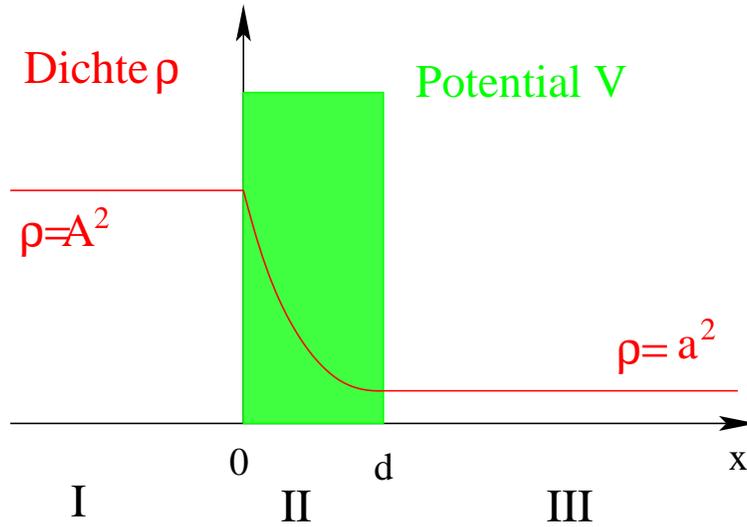


Abbildung 1.5: Darstellung der Potentialschwelle (1.6.122). Die Abbildung enthält auch die schematische Darstellung der Wahrscheinlichkeitsdichten in den 3 Bereichen I - III

bilden nach unseren allgemeinen Überlegungen im Abschnitt 1.2 ein vollständiges Orthonormalsystem. In diesem konkreten Fall bedeutet Orthonormalsystem

$$\delta_{nm} = \langle n|m \rangle = \frac{2}{d} \int_0^d dx \sin k_n x \sin k_m x.$$

Die Vollständigkeit besagt, dass wir jede Funktion $f(x) = \langle x|f \rangle$ mit $f(0) = f(d)$ darstellen können in der Form

$$\langle x|f \rangle = \sum_n \langle x|n \rangle \langle n|f \rangle,$$

oder anders dargestellt

$$f(x) = \sum_n \Phi_n(x) f_n,$$

mit den Koeffizienten

$$f_n = \sqrt{\frac{2}{d}} \int_0^d dx \sin k_n x f(x).$$

1.6.1 Tunneleffekt

Als ein weiteres Beispiel für die Behandlung von quantenmechanischen Effekten mit stückweisen konstanten Potentialen, wollen wir betrachten, wie sich ein Teilchen an einer Potentialschwelle verhält. In diesem Fall betrachten wir ein Potential der Form

$$V(x) = \begin{cases} V & \text{für } 0 \leq x \leq d \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (1.6.122)$$

und ein Teilchen der Masse m mit einer Energie E , die kleiner sein soll als der Wert der Potentialschwelle V (siehe Abb. 1.5). Im Rahmen der klassischen Mechanik kann sich ein solches Teilchen deshalb entweder nur auf der linken Seite der Schwelle, also im Bereich I oder auf der rechten Seite der Schwelle also im Bereich III aufhalten. Nehmen wir also an, dass das Teilchen sich im linken Bereich I aufhält. In der Quantenmechanik würde ein solches Teilchen mit der Energie

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

und einem zugehörigen Impuls $p = \hbar k$ beschrieben durch eine ebene Welle

$$\Phi_{\text{I}}(x) = A e^{ikx},$$

und hätte also überall in diesem Bereich die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho_{\text{I}} = A^2$$

Im Bereich II, also im Bereich der Schwelle hat die Wellenfunktion die Form

$$\Phi_{\text{II}}(x) = A e^{-\alpha x} \quad \text{mit} \quad \alpha = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m}(V - E)}.$$

Damit können wir im Bereich III eine Wellenfunktion der Form

$$\Phi_{\text{III}}(x) = a e^{ik(x-d)} \quad \text{mit} \quad a = A e^{-\alpha d},$$

stetig an die Funktion im Bereich II anpassen. Damit ergibt sich also auch für den Bereich III, in dem sich ja das Teilchen klassisch nicht aufhalten darf eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeitsdichte. Man sagt, das Teilchen ist durch die Potentialbarriere **getunnelt**. Die **Tunnelwahrscheinlichkeit** oder der entsprechende **Transmissionskoeffizient** ergibt sich zu

$$T = \frac{\rho_{\text{III}}}{\rho_{\text{I}}} = \frac{a^2}{A^2} = e^{-2\alpha d}. \quad (1.6.123)$$

Dieser Transmissionskoeffizient fällt also exponentiell mit der Breite der Schwelle d ab.

1.7 Der Harmonische Oszillator

Als erstes nichttriviales Beispiel für die Lösung der stationären Schrödingergleichung wollen wir die Bewegung eines Teilchens im Potential des *Harmonischen Oszillators*

$$V(x) = \frac{1}{2}\kappa x^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (1.7.124)$$

behandeln. Dieses Beispiel des Harmonischen Oszillators ist in der Mechanik wie in der Quantenmechanik sicher auch deshalb sehr beliebt, da man die Bewegungsgleichungen für ein Teilchen der Masse m in einem Oszillatorpotential recht einfach lösen kann. In der Klassischen Mechanik ergibt sich für die Position des Teilchens x als Funktion der Zeit

$$x(t) = A \cos \omega t + B \sin \omega t, \quad (1.7.125)$$

also eine Überlagerung von einer Cosinus und Sinusschwingung mit der Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{m}}$$

(siehe auch (1.7.124)). Die Konstanten A und B in (1.7.125) lassen sich dann durch die Anfangsbedingungen, also den Ort und die Geschwindigkeit des Teilchens zur Zeit $t = 0$, eindeutig festlegen. In diesem Abschnitt werden wir den Harmonischen Oszillator in 3 unterschiedlichen Darstellungen behandeln. Natürlich sind die Ergebnisse dieser 3 Versuche, die stationäre Schrödingergleichung zu lösen identisch, bzw. sie ergänzen sich.

1.7.1 Ortsdarstellung

Als erste Darstellung betrachten wir die stationäre Schrödingergleichung in der Ortsdarstellung. Dies bedeutet, dass wir die Eigenzustände des Hamiltonoperators $|n\rangle$ entwickeln in der Basis der Ortseigenzustände $|x\rangle$ und als Ergebnis für diese Entwicklungskoeffizienten die entsprechenden Wellenfunktionen erhalten

$$\langle x|n\rangle = \Phi_n(x).$$

Der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2, \quad (1.7.126)$$

wird durch die Substitution

$$\hat{x} \Rightarrow x \quad \text{und} \quad \hat{p} \Rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$

zu einem Differentialoperator und wir erhalten die stationäre Schrödingergleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right\} \Phi(x) = E\Phi(x) \quad (1.7.127)$$

Zur Lösung dieser Differentialgleichung führen wir eine geeignetere Variable ein mit

$$q = \frac{x}{b} \quad (1.7.128)$$

und der Oszillatorlänge

$$b := \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} = \sqrt{\frac{\hbar c^2}{mc^2\omega}} \quad (1.7.129)$$

Die zweite Gleichung nutzen wir zur Abschätzung der Dimension von b . Da die Lichtgeschwindigkeit c die Dimension [Länge / Zeit], das Produkt $\hbar c$ [Energie \times Länge], die Winkelgeschwindigkeit ω [1 / Zeit] und mc^2 einer Energie entspricht, ergibt sich für die Oszillatorlänge b also die Dimension einer Länge und die Variable q ist dimensionslos. Substituiert man die Koordinate x in (1.7.127) durch q ergibt sich die Differentialgleichung

$$-\frac{\hbar\omega}{2} \frac{d^2\Phi}{dq^2} + \frac{\hbar\omega}{2} q^2 \Phi = E\Phi$$

Aus dem Vergleich der linken mit der rechten Seite dieser Gleichung ersieht man, dass $\hbar\omega$ die Dimension einer Energie E besitzt. Dividiert man diese Gleichung durch $\hbar\omega/2$ so ergibt sich die Differentialgleichung zur Bestimmung von Φ

$$\frac{d^2\Phi(q)}{dq^2} = q^2\Phi(q) - \epsilon\Phi(q) \quad \text{mit} \quad \epsilon := \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (1.7.130)$$

Zur Lösung dieser Differentialgleichung betrachten wir diese zunächst einmal im asymptotischen Bereich $q^2 \rightarrow \infty$. In diesem Grenzfall ist auf der rechten Seite von (1.7.130) die Konstante ϵ vernachlässigbar gegen q^2 und es ergibt sich für $\Phi(q)$ in diesem asymptotischen Bereich die Lösung

$$\Phi(q) \underset{q^2 \rightarrow \infty}{\rightleftharpoons} \alpha e^{\pm q^2/2} \quad (1.7.131)$$

Von diesen beiden Lösungen für das asymptotische Verhalten müssen wir die Lösung $\Phi = \alpha \exp(+q^2/2)$ verwerfen. In diesem Fall würde sich ja für die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho = \Phi^*\Phi$ ein divergierender Wert im Grenzfall q beziehungsweise $x = \pm\infty$, was natürlich dem zu beschreibenden Objekt, Teilchen gebunden in einem Oszillatorpotential, widerspricht. Es sind also die physikalischen Anforderungen, die diese mathematisch mögliche Lösung ausschliessen. Damit ergibt sich für $\Phi(q)$ der Ansatz

$$\Phi(q) = h(q)e^{-q^2/2} \quad (1.7.132)$$

Die unbekannte Funktion $h(q)$ darf keine Pole besitzen, damit die Wahrscheinlichkeitsdichte ρ an keiner Stelle divergiert. Somit kann $h(q)$ also durch eine Taylorreihe entwickelt nach Potenzen von q dargestellt werden. Die Funktion $h(q)$ darf außerdem für große Werte von $|q|$ nicht so dominant werden, dass notwendige asymptotische Verhalten $\Phi(q) \sim \exp(-q^2/2)$ im Bereich $q^2 \rightarrow \infty$ gestört wird. Daraus ergibt sich dass

die Taylorreihe für $h(q)$ nur Terme mit endlichen Potenzen q^n enthalten darf⁵, sodass $h(q)$ also durch ein Polynom vom Grade n

$$h(q) = \sum_{\nu=0}^n a_{\nu} q^{\nu} \quad (1.7.133)$$

dargestellt wird. Setzt man den Ansatz (1.7.132) in die Differentialgleichung (1.7.130) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{d^2\Phi}{dq^2} &= \left[\frac{d^2h}{dq^2} - 2q \frac{dh}{dq} + q^2 h - h \right] e^{-q^2/2} \\ &= \left[q^2 h - \epsilon h \right] e^{-q^2/2} \end{aligned}$$

Nach Multiplikation dieser Gleichung mit $\exp(+q^2/2)$ erhält man

$$\frac{d^2h(q)}{dq^2} - 2q \frac{dh(q)}{dq} + (\epsilon - 1)h(q) = 0.$$

Setzt man in diese Bestimmungsgleichung für $h(q)$ den Polynomansatz (1.7.133) ein so ergibt sich

$$\sum_{\nu=2}^n \nu(\nu-1)a_{\nu}q^{\nu-2} - \sum_{\mu=1}^n 2\mu a_{\mu}q^{\mu-1} + (\epsilon-1) \sum_{\kappa=0}^n a_{\kappa}q^{\kappa} = 0$$

Die Summationsindices ν, μ und κ werden nun so umbenannt, dass die Exponenten von q sich entsprechen

$$\sum_{\nu=0}^n q^{\nu} [(\nu+2)(\nu+1)a_{\nu+2} - 2\nu a_{\nu} + (\epsilon-1)a_{\nu}] = 0$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite ist genau dann identisch 0 für alle Werte von q , wenn die Ausdrücke in den eckigen Klammern für alle ν identisch 0 sind. Dies ergibt eine Rekursionsformel für die Koeffizienten a_{ν}

$$a_{\nu+2} = a_{\nu} \frac{2\nu - \epsilon + 1}{(\nu+2)(\nu+1)} \quad (1.7.134)$$

Damit diese Rekursionsformel Koeffizienten ungleich null nur liefert für Indices $\nu \leq n$, mit n dem Grad des Polynoms h (siehe (1.7.133)) ergibt sich

$$a_{n+2} = 0 = a_n \frac{2n - \epsilon + 1}{(n+2)(n+1)} \quad \text{bei } a_n \neq 0$$

⁵Eine etwas sorgfältigere Analyse dieses asymptotischen Verhaltens findet sich z.B. im Kapitel 5 des Buches "Quantenphysik" von S.Gasiorowicz

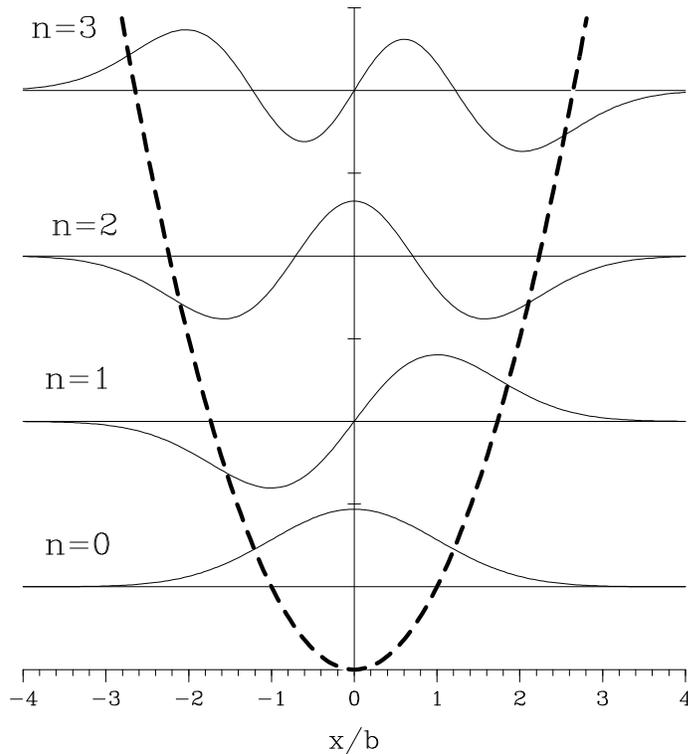


Abbildung 1.6: Die Wellenfunktionen des Harmonischen Oszillators für $n=0,1,2,3$

Damit also die Schrödingergleichung der Form (1.7.132) mit einem Polynom vom endlichen Grade n existiert muss also gelten

$$2n - \epsilon + 1 = 0$$

beziehungsweise ergibt sich mit (1.7.130) für die Energie dieser stationären Lösung

$$E_n = \frac{\hbar\omega}{2}\epsilon = \frac{\hbar\omega}{2}(2n + 1) \quad (1.7.135)$$

Wir erhalten also auch für ein Teilchen, dass im Potential eines Harmonischen Oszillators gebunden ist stationäre Lösungen der Schrödingergleichung nur für die diskreten Energien, die (1.7.135) erfüllen. Die Polynome $h_n(q)$ die bis auf eine Konstante durch die Rekursionsformel (1.7.134) definiert sind heissen **Hermite Polynome**.

Im Folgenden sollen zunächst die Eigenschaften der stationären Lösungen des Harmonischen Oszillatorproblems für einige niedrige Werte von n diskutiert werden.

n=0 Die niedrigste Energie, die (1.7.135) genügt ergibt sich für $n = 0$:

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \quad (1.7.136)$$

Die zugehörige Wellenfunktion ergibt sich aus (1.7.132), wobei für $h(q)$ ein Polynom vom Grade $n = 0$, also eine Konstante einzusetzen ist:

$$\Phi_0 = a_0 e^{-\frac{q^2}{2}} = a_0 e^{-\frac{x^2}{2b^2}} \quad (1.7.137)$$

(vergleiche die Definition von q in (1.7.128)). Die Konstante a_0 ergibt sich aus der Normierungsbedingung

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \Phi_0^*(x) \Phi_0(x) \\ &= a_0^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{x^2}{b^2}} \\ &= a_0^2 b \sqrt{\pi} \end{aligned}$$

Die resultierende Wellenfunktion $\Phi_0(x)$ ist in Abbildung 1.6 dargestellt. Die Ordinate für die Darstellung der Wellenfunktion ist dabei so gewählt, dass sie die Parabel des Harmonischen Oszillatorpotentials an der Stelle x_0 schneidet, an der die Energie E_0 gerade der potenziellen Energie entspricht

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{1}{2} m\omega^2 x_0^2$$

Klassisch ist ein Aufenthalt des Masseteilchens verboten an Stellen mit $|x| > x_0$ da dies eine negative kinetische Energie erfordern würde. Wir beobachten aber auch hier, dass die Wahrscheinlichkeitsamplitude $\Phi_0(x)$ durchaus von 0 verschieden ist in diesem klassisch verbotenen Bereich. Ähnliches gilt natürlich auch für die im folgenden diskutierten Zustände mit $n > 0$.

n=1 Die Energie für das Masseteilchen im ersten angeregten Zustand des Oszillatorpotentials ergibt sich aus (1.7.135) für $n = 1$ mit $E_1 = 3/2 \hbar\omega$. Entsprechend höher liegt auch die Ordinate zur Darstellung der Wellenfunktion $\Phi_1(x)$ in Figur 1.6. Als Ansatz für die Wellenfunktion schreiben wir

$$\Phi_1(x) = \left[a_1 \frac{x}{b} + a_0 \right] e^{-\frac{x^2}{2b^2}}$$

Die Rekursionsformel (1.7.134) für die Koeffizienten a_ν liefert bei der Energie E_1 für a_3 und damit auch für a_5, a_7 usw. den Wert 0. Wäre a_0 von Null verschieden, so würden sich auch für alle anderen Entwicklungskoeffizienten zu graden Potenzen von x von Null verschiedene Werte ergeben. Dies steht aber im Widerspruch zum Ansatz, dass $h(q)$ in (1.7.132) ein Polynom endlichen Grades ist. Also muss $a_0 = 0$ sein. Dieses Beispiel lässt sich verallgemeinern: Das Polynom $h(q)$ kann entweder nur gerade Potenzen in q beziehungsweise x oder nur ungerade Potenzen besitzen, da sich bei vorgegebener Energie jeweils nur eine Abbruchbedingung für

die Koeffizienten a_ν ergibt. Der einzig noch unbekannte Koeffizient a_1 ergibt sich wieder aus der Normierungsbedingung für die Wellenfunktion und man erhält

$$\Phi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2b\sqrt{\pi}}} 2 \frac{x}{b} e^{-\frac{x^2}{2b^2}} \quad (1.7.138)$$

also eine Wellenfunktion mit genau einer Nullstelle (abgesehen vom asymptotischen Verhalten bei $|x| \rightarrow \infty$) bei $x = 0$. (siehe auch Abbildung 1.6).

n=2 Für $n=2$ ergibt sich die Energie $E_2 = 5/2 \hbar\omega$ und das Polynom $h(q)$ im Ansatz für die Wellenfunktion (1.7.132) sollte nur Terme mit geraden Potenzen von q enthalten bis maximal $\nu = 2$. Wir können also schreiben

$$\Phi_2(x) = a_0 \left[1 + \frac{a_2}{a_0} q^2 \right] e^{-\frac{q^2}{2}}.$$

Die Rekursionsformel (1.7.134) liefert das Verhältnis

$$\frac{a_2}{a_0} = \frac{0 - 5 + 1}{2} = -2$$

und die Konstante a_0 wird wieder durch die Normierung der Wellenfunktion festgelegt. Dies ergibt

$$\Phi_2(x) = \frac{2}{\sqrt{8b\sqrt{\pi}}} \left[1 - 2 \frac{x^2}{b^2} \right] e^{-\frac{x^2}{2b^2}}, \quad (1.7.139)$$

also eine Wellenfunktion mit 2 Nullstellen für endliche Werte von x . Entsprechend können auch die Wellenfunktionen für größere Werte von n konstruiert werden.

Allgemein ergibt sich für die Wellenfunktionen des eindimensionalen Harmonischen Oszillators die Ortsdarstellung der Zustände zum Energieeigenwert

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (1.7.140)$$

mit den Hermite Polynomen H_n

$$\Phi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi} b}} H_n(q) e^{-\frac{q^2}{2}} \quad (1.7.141)$$

mit

$$q = \frac{x}{b} \quad \text{und} \quad b = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}.$$

An dieser Stelle soll noch einmal die Tatsache aufgegriffen werden, dass die Hermite Polynome $h(q)$ im Ansatz für die Wellenfunktion (1.7.132) (bzw. $H_n(q)$ in (1.7.141))

entweder nur gerade oder nur ungerade Potenzen von q enthält. Wie man auch aus der Abbildung 1.6 entnehmen kann führt dies ja dazu, dass die Wellenfunktionen für gerade Werte von n spiegelsymmetrisch um den Punkt $x = 0$ sind. Für ungerade Werte von n kehrt sich bei einer Spiegelung am Koordinatenursprung genau das Vorzeichen der Wellenfunktion um. Es gilt also in jedem Fall die Symmetriebedingung

$$\Phi_n(-x) = (-)^n \Phi_n(x). \quad (1.7.142)$$

Dieses Verhalten können wir auch sehr elegant mit Hilfe des Spiegel- oder Paritätsoperators \mathcal{P} beschreiben. Dieser Paritätsoperator angewandt auf eine Funktion oder einen Differentialoperator ändert die Koordinate x in $-x$, bzw. auch den Ableitungsoperator gemäß

$$\mathcal{P}x = -x \quad \text{und} \quad \mathcal{P} \frac{d}{dx} = -\frac{d}{dx}.$$

Entsprechend gilt für die Orts- und Impulsoperatoren

$$\mathcal{P}\hat{x} = -\hat{x} \quad \text{und} \quad \mathcal{P}\hat{p} = -\hat{p}. \quad (1.7.143)$$

Die Gleichung (1.7.142) kann also umgeschrieben werden in

$$\mathcal{P}\Phi_n(x) = \Phi_n(-x) = (-)^n \Phi_n(x). \quad (1.7.144)$$

Die Oszillatorzustände sind Eigenzustände zum Paritätsoperator mit dem Eigenwert $(-)^n$. Man sagt auch: Die Oszillatorfunktionen Φ_n haben positive (negative) Parität für gerade (ungerade) Zahlen n , d.h. bei Spiegelung der Koordinate am Koordinatenursprung $x \rightarrow -x$ ändert sich (bis auf das Vorzeichen bei negativer Parität) die Wellenfunktion nicht.

Wir wollen uns nun davon überzeugen, dass dieses Ergebnis kein Zufall ist sondern in der Symmetrie des Potentials begründet ist. Dazu betrachten wir den Kommutator des Paritätsoperators mit dem Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} [\mathcal{P}, \hat{H}] &= \mathcal{P}\hat{H} - \hat{H}\mathcal{P} \\ &= \left\{ \frac{(-\hat{p})^2}{2m} + V(-x) - \frac{(\hat{p})^2}{2m} - V(x) \right\} \mathcal{P}. \end{aligned}$$

Ist das Potential $V(x)$ invariant unter der Spiegeltransformation, d.h. $V(-x) = V(x)$, was ja im Fall des harmonischen Oszillatorpotentials der Fall ist, so liefert die zweite Zeile in dieser Gleichung den Wert null: Der Kommutator von \mathcal{P} und \hat{H} ist identisch null. Damit besitzen diese Operatoren nach (1.4.79) ein gemeinsames Eigenfunktionsystem. Da die Eigenwerte des Harmonischen Oszillators nicht entartet sind, müssen die Eigenzustände zu \hat{H} auch Eigenzustände zum Paritätsoperator \mathcal{P} sein, was ja genau in (1.7.144) zum Ausdruck kommt.

1.7.2 Impulsdarstellung

In der Impulsdarstellung werden die Zustände entwickelt in der Basis der Impulseigenfunktion $|p\rangle$ und die stationären Eigenzustände des Hamiltonoperators $|n\rangle$ werden durch die entsprechenden Impulsfunktionen

$$\langle p|n\rangle = \Psi_n(p).$$

Den Hamiltonoperator erhalten wir im Falle der Impulsdarstellung durch die Substitutionen

$$\hat{x} \Rightarrow \hbar i \frac{d}{dp} \quad \text{und} \quad \hat{p} \Rightarrow p$$

Damit ergibt sich für die Stationäre Schrödingergleichung die Differentialgleichung

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2} m \omega^2 \hbar^2 \frac{d^2}{dp^2} \right\} \Psi_n(p) = E_n \Psi_n(p). \quad (1.7.145)$$

Auch zur Lösung dieser Differentialgleichung führen wir analog zu (1.7.128) eine Variablensubstitution durch, die uns zu einer dimensionslosen Impulsvariablen

$$q = \frac{b}{\hbar} p, \quad (1.7.146)$$

wobei die Oszillatorlänge b wie in (1.7.129) definiert ist. Dies führt mit

$$\frac{d}{dp} = \frac{dq}{dp} \frac{d}{dq} = \frac{b}{\hbar} \frac{d}{dq}$$

zu einer Umformung vom (1.7.145) auf die Differentialgleichung

$$\frac{\hbar\omega}{2} \left(q^2 - \frac{d^2}{dq^2} \right) \Psi_n(q) = E_n \Psi_n(q).$$

Diese Differentialgleichung entspricht der Gleichung (1.7.130). Deshalb müssen natürlich auch die Lösungen identisch sein und wir erhalten nicht nur die gleichen Energieeigenwerte E_n wie in der Ortsdarstellung (siehe Gl.(1.7.140)) sondern auch Lösungen für die Wellenfunktion in der Impulsdarstellung, die der Ortsdarstellung von (1.7.141) entsprechen

$$\Psi_n(p) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} \sqrt{\frac{b}{\hbar}} H_n(q) e^{-\frac{q^2}{2}} \quad \text{mit} \quad q = \frac{b}{\hbar} p. \quad (1.7.147)$$

Die leicht unterschiedliche Normierung in dieser Darstellung verglichen mit (1.7.141) ergibt sich dadurch, dass die Wellenfunktionen in der Impulsdarstellung durch die Forderung

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^*(p) \Psi_n(p) dp = 1$$

normiert sind, während die Wellenfunktionen in der Ortsdarstellung $\Phi_n(x)$ durch ein entsprechendes Integral über x normiert sind. Da der Übergang von der Orts- in die Impulsdarstellung allgemein durch die Fouriertransformation (1.3.74) dargestellt ist, bedeutet dies aber auch, dass

$$\alpha \Psi_n(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx e^{-i\frac{px}{\hbar}} \Phi_n(x). \quad (1.7.148)$$

Dabei ist α eine komplexe Zahl vom Betrag 1, da ja auch die normierten Eigenzustände nur bis auf eine solche komplexe Zahl, man sagt bis auf eine **Phase**

$$\alpha = e^{ia} \quad a \text{ reell}$$

eindeutig definiert sind. Man beachte, dass die Tatsache, dass die Wellenfunktionen in der Ortsdarstellung $\Phi_n(x)$ und in der Impulsdarstellung $\Psi_n(p)$ praktisch identisch sind, natürlich eine Besonderheit des Harmonischen Oszillators ist, die darauf basiert, dass die Impuls- und die Ortsvariable jeweils quadratisch in der Hamiltonfunktion erscheinen.

1.7.3 Algebraische Darstellung

Als dritte Möglichkeit zur Lösung der stationären Schrödingergleichung am Beispiel des Harmonischen Oszillators betrachten wir eine rein algebraische Behandlung in der Basis der Energieeigenzustände

$$\hat{H}|n\rangle = \left\{ \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \right\} |n\rangle = E_n |n\rangle.$$

Ein Ziel ist es dabei natürlich, die Energieeigenwerte E_n zu bestimmen. Darüber hinaus wollen wir aber mit diesen algebraischen Methoden auch Erwartungswerte

$$\langle n|\hat{x}|n\rangle \quad \text{oder} \quad \langle n|\hat{x}^2|n\rangle$$

aber auch allgemeine Matrixelemente der Operatoren wie

$$\langle n|\hat{x}|j\rangle \quad \langle n|\hat{p}|j\rangle \quad \langle n|V(x)|j\rangle$$

mit rein algebraischen Methoden zu bestimmen. Dabei werden wir nur die Eigenschaft des Kommutators

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar, \quad (1.7.149)$$

benutzen. Anstelle der Orts- und Impulsoperatoren führen wir einen neuen Operator

$$\hat{a} := \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{m\omega}\hat{x} + \frac{i}{\sqrt{m\omega}}\hat{p} \right), \quad (1.7.150)$$

ein. Dieser Operator hat offensichtlich die folgenden Eigenschaften

- Repräsentieren die Operatoren \hat{x} und \hat{p} Observable, die wir in Einheiten einer Länge (im Fall von \hat{x}) beziehungsweise eines Impulse also Masse mal Geschwindigkeit angeben, so entspricht der Operator \hat{a} einer dimensionslosen Größe; die Vorfaktoren sind gerade entsprechend gewählt.
- Der Operator \hat{a} ist ein linearer Operator, da er sich ja gemäß (1.7.150) als Linearkombination der linearen Operatoren \hat{x} und \hat{p} darstellen lässt.
- Im Gegensatz zu den Operatoren \hat{x} und \hat{p} ist der Operator \hat{a} nicht selbstadjungiert. Damit kann man ihn offensichtlich keiner physikalischen Observablen zuordnen, er ist zunächst einmal nur ein mathematisches Konstrukt. Zum Beweis berechnen wir den zu \hat{a} adjungierten Operator

$$\begin{aligned}
 \hat{a}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{m\omega} \hat{x} + \frac{i}{\sqrt{m\omega}} \hat{p} \right)^\dagger \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{m\omega} \hat{x}^\dagger - \frac{i}{\sqrt{m\omega}} \hat{p}^\dagger \right) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{m\omega} \hat{x} - \frac{i}{\sqrt{m\omega}} \hat{p} \right). \tag{1.7.151}
 \end{aligned}$$

Bei dem Übergang zur letzten Zeile haben wir benutzt, dass die Operatoren für x und p selbstadjungiert sind, also $\hat{x}^\dagger = \hat{x}$ und $\hat{p}^\dagger = \hat{p}$. Die Operatoren \hat{a} und \hat{a}^\dagger sind also offensichtlich nicht identisch, sie unterscheiden sich durch ein Minuszeichen im zweiten Summanden.

Wir können aber die Operatoren \hat{a} und \hat{a}^\dagger addieren beziehungsweise voneinander subtrahieren und finden so, dass

$$\begin{aligned}
 \hat{x} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \\
 \hat{p} &= \frac{\sqrt{\hbar m\omega}}{i\sqrt{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger). \tag{1.7.152}
 \end{aligned}$$

Diese Darstellung für Orts- und Impulsoperator können wir in den Ausdruck (1.7.126) einsetzen und erhalten so eine alternative Darstellung des Hamiltonoperators:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= -\frac{\hbar m\omega}{2m^2} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger)^2 + \frac{m\omega^2\hbar}{4m\omega} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2 \\
 &= \frac{\hbar\omega}{2} (2\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a}) \\
 &= \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{\hbar\omega}{2} [\hat{a}, \hat{a}^\dagger]. \tag{1.7.153}
 \end{aligned}$$

Zur weiteren Vereinfachung dieser Darstellung des Hamiltonoperators berechnen wir den Kommutator zwischen \hat{a} und \hat{a}^\dagger und benutzen dazu die Darstellung dieser Operatoren in (1.7.150) und (1.7.151)

$$\begin{aligned}
 [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] &= \frac{1}{2\hbar} \left[\sqrt{m\omega}\hat{x} + \frac{i}{\sqrt{m\omega}}\hat{p}, \sqrt{m\omega}\hat{x} - \frac{i}{\sqrt{m\omega}}\hat{p} \right] \\
 &= \frac{1}{2\hbar} \left\{ [\sqrt{m\omega}\hat{x}, \sqrt{m\omega}\hat{x}] + i[\hat{p}, \hat{x}] - i[\hat{x}, \hat{p}] + \frac{1}{m\omega} [\hat{p}, \hat{p}] \right\} \\
 &= \frac{2}{2\hbar} i [\hat{p}, \hat{x}] \\
 &= \frac{\hbar}{i} = 1.
 \end{aligned} \tag{1.7.154}$$

Bei dem Übergang von der zweiten zur dritten Zeile haben wir benutzt, dass $[A, A] = 0$ und $[B, A] = -[A, B]$ und in der letzten Zeile das Ergebnis des Kommutators zwischen \hat{x} und \hat{p} aus (1.7.149). Damit vereinfacht sich die Darstellung des Hamiltonoperators aus (1.7.153) zu

$$\hat{H} = \hbar\omega \left\{ \hat{b}^\dagger \hat{b} + \frac{1}{2} \right\}. \tag{1.7.155}$$

Damit haben wir das Problem, die stationäre Schrödingergleichung zu lösen auf das Problem transformiert, die Eigenwerte und Eigenfunktionen für den Operator $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ zu finden. Dieser Operator \hat{N} ist hermitisch, wie wir leicht dadurch beweisen können, dass wir den adjungierten Operator betrachten:

$$\hat{N}^\dagger = (\hat{a}^\dagger \hat{a})^\dagger = \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger{}^\dagger = \hat{a}^\dagger \hat{a} = \hat{N}.$$

Als Vorarbeit zur Lösung des Eigenwertproblems für \hat{N} wollen wir zunächst die folgende Kommutatorrelation beweisen (A, B, C bezeichnen Operatoren):

$$\begin{aligned}
 [A, BC] &= ABC - BCA \\
 &= BAC - BCA + ABC - BAC \\
 &= B[A, C] + [A, B]C.
 \end{aligned} \tag{1.7.156}$$

Dann wollen wir uns davon überzeugen, dass gilt

$$[\hat{a}^n, \hat{N}] = [\hat{a}^n, \hat{a}^\dagger \hat{a}] = n\hat{a}^n, \tag{1.7.157}$$

für jede natürliche Zahl $n = 1, 2, \dots$. Den Beweis dieser Beziehung führen wir durch vollständige Induktion und zeigen deshalb zunächst einmal, dass sie für $n = 1$ gilt:

$$\begin{aligned}
 [\hat{a}, \hat{a}^\dagger \hat{a}] &\stackrel{\text{siehe (1.7.156)}}{=} \hat{a}^\dagger \underbrace{[\hat{a}, \hat{a}]}_{=0} + [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] \hat{a} \stackrel{\text{siehe (1.7.154)}}{=} \hat{a}.
 \end{aligned}$$

Zum Induktionsschluss $n - 1 \rightarrow n$ nutzen wir wieder eine Kommutatorbeziehung wie (1.7.156) aus, wobei allerdings hier das Produkt im ersten Argument des Kommutators angenommen wird

$$\begin{aligned} [\hat{a}^n, \hat{N}] &= [\hat{a}\hat{a}^{n-1}, \hat{N}] \\ &= \hat{a} [\hat{a}^{n-1}, \hat{N}] + [\hat{a}, \hat{N}] \hat{a}^{n-1} \\ &= \hat{a}(n-1)\hat{a}^{n-1} + \hat{a}\hat{a}^{n-1} \\ &= n\hat{a}^n, \end{aligned}$$

womit (1.7.157) bewiesen ist. Bei dem Übergang von der zweiten zur dritten Zeile in dieser Gleichung haben wir im ersten Term die Induktionsvoraussetzung benutzt und im zweiten Term die bereits bewiesene Relation für $n = 1$.

Betrachtet man die Relation der adjungierten Operatoren von (1.7.157), so ergibt sich

$$\begin{aligned} n\hat{a}^{\dagger n} &= [\hat{a}^n, \hat{N}]^{\dagger} \\ &= (\hat{a}^n \hat{N} - \hat{N} \hat{a}^n)^{\dagger} \\ &= \underbrace{\hat{N}^{\dagger}}_{=\hat{N}} \hat{a}^{\dagger n} - \hat{a}^{\dagger n} \hat{N}^{\dagger} \\ &= [\hat{N}, \hat{a}^{\dagger n}], \end{aligned}$$

oder anders geschrieben

$$[\hat{a}^{\dagger n}, \hat{N}] = -n\hat{a}^{\dagger n}. \quad (1.7.158)$$

Wir wollen nun die Eigenwertgleichung für \hat{N} in der Form

$$\hat{N}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle, \quad (1.7.159)$$

lösen. Da \hat{N} ein hermitescher Operator ist, ist der Eigenwert α eine reelle Zahl. Ausserdem sei der Eigenzustand zum Eigenwert α , $|\alpha\rangle$ auf 1 normiert, so dass

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = 1.$$

Wir werden uns nun davon überzeugen, dass wir aus dem Eigenzustand $|\alpha\rangle$ auch den Zustand $\hat{a}^n|\alpha\rangle$ konstruieren können mit den Eigenschaften:

1. Dieser Zustand ist auch Eigenzustand zum Operator N mit dem Eigenwert $(\alpha - n)$

$$\hat{N}\hat{a}^n|\alpha\rangle = (\alpha - n)\hat{a}^n|\alpha\rangle. \quad (1.7.160)$$

2. Die Norm dieses Zustandes ist gegeben durch

$$|\hat{a}^n|\alpha\rangle|^2 = \alpha(\alpha - 1) \dots (\alpha - (n - 1)). \quad (1.7.161)$$

Wir beweisen zunächst die Behauptung (1.7.160) und berechnen dazu

$$\begin{aligned}
 \hat{N}\hat{a}^n|\alpha\rangle &= \hat{N}\hat{a}^n|\alpha\rangle + \hat{a}^n\hat{N}|\alpha\rangle - \hat{a}^n\hat{N}|\alpha\rangle \\
 &= \hat{a}^n\hat{N}|\alpha\rangle - [\hat{a}^n, \hat{N}]|\alpha\rangle \\
 &= \hat{a}^n\alpha|\alpha\rangle - n\hat{a}^n|\alpha\rangle \\
 &= (\alpha - n)\hat{a}^n|\alpha\rangle .
 \end{aligned}$$

Bei dem Übergang zur dritten Zeile dieser Gleichung wurde für den ersten Term die Eigenwertgleichung (1.7.159) und für den zweiten Term (1.7.157) benutzt.

Den Beweis für die Normierung dieser Zustände (1.7.161) erfolgt durch vollständige Induktion. Für $n = 1$ gilt

$$|\hat{a}^1|\alpha\rangle|^2 = \langle \alpha|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha \langle \alpha|\alpha\rangle = \alpha ,$$

was auch (1.7.161) entspricht. Dabei wurde wieder die Eigenwertgleichung (1.7.159) benutzt. Den Induktionsschluß erhalten wir durch

$$\begin{aligned}
 |\hat{a}^n|\alpha\rangle|^2 &= \langle \alpha|\hat{a}^{\dagger n}\hat{a}^n|\alpha\rangle \\
 &= \langle \alpha|\hat{a}^{\dagger n-1}\hat{N}\hat{a}^{n-1}|\alpha\rangle \\
 &= (\alpha - (n-1)) \langle \alpha|\hat{a}^{\dagger n-1}\hat{a}^{n-1}|\alpha\rangle \\
 &= (\alpha - (n-1))(\alpha - (n-2)) \dots \alpha ,
 \end{aligned}$$

was ja zu beweisen war. Bei dem Übergang zur dritten Zeile wurde die Eigenwertgleichung (1.7.160) benutzt, während der Schritt zur vierten Zeile durch die Induktionsvoraussetzung möglich wurde.

Damit sind also (1.7.160) und (1.7.161) für beliebige natürliche Zahlen n bewiesen. Dies führt uns aber zu einem Problem: Für jeden angenommenen Eigenwert α gibt es stets einen Wert n , so dass $(\alpha - (n-1))$ negativ und damit die quadrierte Norm des Eigenzustandes negativ wird. Diesem Dilemma kann man nur dann entgehen, wenn α selbst eine natürliche Zahl $\alpha = n_0$ ist. Der Zustand $\hat{a}^{n_0}|\alpha\rangle$ ist dann nach (1.7.160) ein Eigenzustand zum Operator \hat{N} mit dem Eigenwert 0.

$$\hat{N}\hat{a}^{n_0}|(\alpha = n_0)\rangle = (\alpha - n_0)\hat{a}^{n_0}|n_0\rangle . \quad (1.7.162)$$

Wir bezeichnen diesen Zustand deshalb auch mit

$$\hat{a}^{n_0}|n_0\rangle = |\tilde{0}\rangle . \quad (1.7.163)$$

Ein weiteres Anwenden des Operators \hat{a} liefert uns einen Zustand $\hat{a}|\tilde{0}\rangle$, der nach (1.7.161) die Norm 0 hat also dem Nullzustand des Hilbertraumes entspricht

$$\hat{a}|\tilde{0}\rangle = 0 .$$

Damit ist aber die Folge von Eigenzuständen abgebrochen, weiteres Anwenden von \hat{a} liefert immer wieder diesen Nullzustand und der Widerspruch von Zuständen mit einer negativen Norm ist beseitigt. Das gleiche gilt auch für den Zustand, den wir aus $|\tilde{0}\rangle$ durch Multiplikation mit einer Konstanten gewinnen, so dass der resultierende Zustand auf 1 normiert ist. Für diesen Zustand gilt also

$$\begin{aligned}\hat{N}|0\rangle &= 0|0\rangle, \\ \hat{H}|0\rangle &= \hbar\omega\left\{\hat{N} + \frac{1}{2}\right\}|0\rangle \\ &= \frac{\hbar\omega}{2}|0\rangle, \\ \langle 0|0\rangle &= 1.\end{aligned}\tag{1.7.164}$$

Damit haben wir den Grundzustand des Harmonischen Oszillators erzeugt. Insbesondere finden wir bestätigt, was wir bereits bei der Lösung der stationären Schrödinger Gleichung in der Ortsdarstellung gefunden haben, dass nämlich die Energie dieses Grundzustandes gleich $\hbar\omega/2$ ist.

Ausgehend von diesem Grundzustand werden wir nun auch alle anderen Eigenzustände des Hamiltonoperators generieren. Wir werden zeigen, dass

$$|n\rangle := \frac{1}{\sqrt{n!}}\hat{a}^{\dagger n}|0\rangle,\tag{1.7.165}$$

ein normierter Eigenzustand des Hamiltonoperators für den Harmonischen Oszillator ist mit dem Eigenwert

$$\hat{H}|n\rangle = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)|n\rangle.\tag{1.7.166}$$

Zum Beweis dieser Behauptung berechnen wir

$$\begin{aligned}\hat{N}\hat{a}^{\dagger n}|0\rangle &= \left\{\hat{N}\hat{a}^{\dagger n} - \hat{a}^{\dagger n}\hat{N} + \hat{a}^{\dagger n}\hat{N}\right\}|0\rangle \\ &= \left\{[\hat{N}, \hat{a}^{\dagger n}] + \hat{a}^{\dagger n}\hat{N}\right\}|0\rangle \\ &= \left\{n\hat{a}^{\dagger n} + 0\right\}|0\rangle.\end{aligned}\tag{1.7.167}$$

Bei dem Übergang zur letzten Zeile haben wir (1.7.158) benutzt und die Tatsache, dass $|0\rangle$ ein Eigenzustand zum Operator \hat{N} ist mit dem Eigenwert 0. Mit der Darstellung des Hamiltonoperators in (1.7.155) haben wir damit aber auch gezeigt, dass $\hat{a}^{\dagger n}|0\rangle$ und damit auch der in (1.7.165) definierte Zustand $|n\rangle$ die Eigenwertgleichung (1.7.166) erfüllt. Es bleibt noch zu zeigen, dass $|n\rangle$ auf 1 normiert ist. Dies ist gleichbedeutend mit

$$\langle 0|\hat{a}^n\hat{a}^{\dagger n}|0\rangle = n!,\tag{1.7.168}$$

eine Beziehung, die wir durch vollständige Induktion beweisen werden. Der Induktionsanfang für $n = 1$ ergibt sich aus

$$\langle 0|\hat{a}\hat{a}^\dagger|0\rangle = \langle 0|\underbrace{[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]}_{=1} + \underbrace{\hat{a}^\dagger\hat{a}}_{=0}|0\rangle = 1.$$

Der Induktionsschluss $n - 1 \rightarrow n$ ergibt sich analog durch

$$\begin{aligned}
 \langle 0 | \hat{a}^n \hat{a}^{\dagger n} | 0 \rangle &= \langle 0 | \hat{a}^{n-1} \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a}^{\dagger n-1} | 0 \rangle \\
 &= \langle 0 | \hat{a}^{n-1} \left\{ \underbrace{[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]}_{=1} + \underbrace{\hat{a}^\dagger \hat{a}}_{=n-1} \right\} \hat{a}^{\dagger n-1} | 0 \rangle \\
 &= n \langle 0 | \hat{a}^{n-1} \hat{a}^{\dagger n-1} | 0 \rangle \\
 &= n(n-1)! = n!.
 \end{aligned}$$

In der zweiten Zeile haben wir die Eigenwertgleichung für $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ (1.7.167) und den Kommutator (1.7.154) benutzt und bei dem Übergang zur letzten Zeile die Induktionsvoraussetzung für $n - 1$. Damit sind (1.7.165) und (1.7.166) bewiesen.

Wie können wir aber die Eigenschaften der Operatoren \hat{a}^\dagger und \hat{a} besser verstehen? Dazu betrachten wir

$$\begin{aligned}
 \hat{a}^\dagger |n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{a}^{\dagger n+1} |0\rangle \\
 &= \sqrt{\frac{(n+1)!}{n!}} |n+1\rangle \\
 &= \sqrt{n+1} |n+1\rangle.
 \end{aligned} \tag{1.7.169}$$

Durch die Anwendung dieses Operators auf den Zustand mit der Energie $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ wird bis auf eine Skalierungskonstante der Zustand mit der Energie E_{n+1} erzeugt, die gerade um das Energiequantum $\hbar\omega$ höher liegt. Man bezeichnet ein solches Energiequantum des Harmonischen Oszillators häufig als **Phonon**. Durch die Anwendung des Operators \hat{a}^\dagger wird also ein Eigenzustand der Energie mit n Phononen transformiert in einen solchen mit einem weiteren Phonon. Der Operator \hat{a}^\dagger wird deshalb häufig als **Phononerzeugungsoperator** bezeichnet.

Was ist also die Wirkung des adjungierten Operators \hat{a} ? Dazu betrachten wir

$$\begin{aligned}
 \hat{a} |n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{a} \hat{a}^{\dagger n} |0\rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \{ [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] + \hat{a}^\dagger \hat{a} \} \hat{a}^{\dagger n-1} |0\rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \{ 1 + (n-1) \} \sqrt{(n-1)!} |n-1\rangle \\
 &= \sqrt{n} |n-1\rangle.
 \end{aligned} \tag{1.7.170}$$

Der Operator \hat{a} erzeugt einen Energiezustand mit einem Energiequant weniger und wird deshalb häufig als **Vernichtungsoperator für Phononen** bezeichnet.

Mit der Darstellung der Wirkungsweise des Operators \hat{a}^\dagger in (1.7.169) können wir die Matrixdarstellung dieses Operators in der Basis der normierten Energiezustände $|n\rangle$

bestimmen

$$\langle i|\hat{a}^\dagger|j\rangle = \sqrt{j+1}\langle i|j+1\rangle = \sqrt{j+1}\delta_{i,j+1}, \quad \text{für } i, j = 0, 1, \dots \quad (1.7.171)$$

In der ersten Zeile dieser Matrix ($i = 0$) sind also alle Matrixelemente identisch 0, da es keinen Wert für $j = 0, 1, \dots$ gibt, so dass $i=0=j+1$ ist, wie es das Kronecker δ in dieser Gleichung verlangt. In der zweiten Zeile ($i = 1$) gibt es ein von null verschiedenes Matrixelement nur in der ersten Spalte ($j = 0$) und zwar mit dem Wert $\sqrt{0+1}$. Insgesamt hat die Matrix des Operators \hat{a}^\dagger also die Gestalt

$$\langle i|\hat{a}^\dagger|j\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \end{pmatrix}. \quad (1.7.172)$$

Ganz analog berechnen sich die Matrixelemente des Operators \hat{a} mit (1.7.170) zu

$$\langle i|\hat{a}|j\rangle = \sqrt{j}\langle i|j-1\rangle = \sqrt{j}\delta_{i,j-1}, \quad (1.7.173)$$

und die zugehörige Matrix hat die Gestalt

$$\langle i|\hat{a}|j\rangle = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (1.7.174)$$

Dies war aber auch zu erwarten, denn die Matrix des zu \hat{a}^\dagger adjungierten Operators \hat{a} ergibt sich aus dieser durch komplex Konjugation und Transposition (siehe (1.2.39)). Also in unserem Fall, wo alle Matrixelemente reellwertig sind, muss die Matrix in (1.7.174) gerade die zu (1.7.172) transponierte sein, was ja auch offensichtlich der Fall ist.

Ausgehend von diesen Ergebnissen für \hat{a} und \hat{a}^\dagger können wir über die Beziehung (1.7.152) aber auch die Matrixelemente des Ortsoperators bestimmen

$$\begin{aligned} \langle i|\hat{x}|j\rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle i|\hat{a} + \hat{a}^\dagger|j\rangle \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\sqrt{j}\delta_{i,j-1} + \sqrt{j+1}\delta_{i,j+1} \right) \\ &\rightarrow \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.7.175)$$

Da der Operator \hat{x} hermitesch ist, ist diese Matrix auch symmetrisch. Insbesondere sehen wir, dass alle Diagonalelemente

$$\langle j|\hat{x}|j\rangle = 0, \quad (1.7.176)$$

die Erwartungswerte des Ortsoperators für die Lösungen der stationären Schrödinger Gleichung sind alle identisch 0. In einem weiteren Schritt berechnen sich die Matrixelemente zum Operator \hat{x}^2 mit

$$\langle i|\hat{x}^2|j\rangle = \langle i|\hat{x} \hat{x}|j\rangle = \sum_n \langle i|\hat{x}|n\rangle \langle n|\hat{x}|j\rangle. \quad (1.7.177)$$

Wir haben einfach zwischen die beiden Operatoren \hat{x} eine 1 “eingeschoben” in Form der Vollständigkeitsrelation (1.2.25) der Eigenzustände des Harmonischen Oszillators. Dadurch ergibt sich die Matrix des Operators \hat{x}^2 einfach durch die Multiplikation der Matrix für \hat{x} in (1.7.175) mit sich selbst. Wir erhalten also die Matrix

$$\langle i|\hat{x}^2|j\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \begin{pmatrix} 1 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 3 & 0 & \sqrt{6} & \dots \\ \sqrt{2} & 0 & 5 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (1.7.178)$$

mit von Null verschiedenen Matrixelementen in der Diagonalen und den zweiten Nebendiagonalen der Matrix. Aus dieser Rechnung können wir also z.B. ablesen, dass

$$\begin{aligned} \langle 1|x^2|3\rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega} \sqrt{6} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \Phi_1(x)^* x^2 \Phi_3(x). \end{aligned}$$

mit den Oszillatoreigenfunktionen aus (1.7.189)

$$\Phi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi} b}} H_n(q) e^{-\frac{q^2}{2}}$$

und $q = x/b$ mit der Oszillatorlänge b aus (1.7.129). Durch diese algebraische Behandlung des Problems erspart man sich die Berechnung vieler aufwendiger Integrale.

Ähnlich kann man auch mit (1.7.152) die Matrixelemente des Impulsoperators \hat{p} , dessen Quadrat \hat{p}^2 und schliesslich des Hamiltonoperators \hat{H} berechnen. Da die Basiszustände $|n\rangle$ aber nach Konstruktion gerade die normierten Eigenzustände des Hamiltonoperators sind, muss diese Matrix diagonal sein mit den Energieeigenwerten E_n aus (1.7.166).

Die hier dargestellte algebraische Lösung des Problems des harmonischen Oszillators liefert aber nicht nur die Matrixelemente für die verschiedenen Observablen. Sie liefert uns auch einen Zugang zur Berechnung der Wellenfunktionen in der Ortsdarstellung.

Ausgangspunkt ist die Gleichung (1.7.163) als Bestimmungsgleichung für den Grundzustand

$$\hat{a}|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} + \frac{i}{\sqrt{\hbar m\omega}} \hat{p} \right) |0\rangle = 0, \quad (1.7.179)$$

wobei die Definition des Operators \hat{a} aus (1.7.150) eingefügt wurde. Bezeichnen wir nun die gesuchte Wellenfunktion für den Grundzustand mit $\phi_0(x)$ und stellen ausserdem die Operatoren \hat{x} und \hat{p} in der Ortsdarstellung dar, so bedeutet diese Gleichung:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x + \frac{i}{\sqrt{\hbar m\omega}} \hbar \frac{d}{dx} \right) \phi_0(x) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(y + \frac{d}{dy} \right) \phi_0(y). \end{aligned} \quad (1.7.180)$$

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile haben wir die Substitution

$$y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \quad (1.7.181)$$

vorgenommen. Diese Gleichung liefert also

$$\phi_0'(y) = \frac{d}{dy} \phi_0(y) = -y \phi_0(y)$$

beziehungsweise

$$\frac{\phi_0'}{\phi_0} = -y.$$

Integriert man diese letzte Gleichung, so ergibt sich

$$\int \frac{\phi_0'}{\phi_0} dy = \ln(\phi_0(y)) = - \int y dy = -\frac{y^2}{2}.$$

Dies bedeutet, dass

$$\phi_0(y) = \alpha e^{-\frac{y^2}{2}}, \quad (1.7.182)$$

mit einer geeignet gewählten Normierungskonstanten α . Ausgehend von diesem Grundzustand können wir mit dem Operator \hat{a}^\dagger , der sich in der Variablen y in der Form

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(y - \frac{d}{dy} \right), \quad (1.7.183)$$

darstellt. Die Beziehung (1.7.165)

$$|1\rangle = \sqrt{1} \hat{a}^\dagger |0\rangle,$$

liefert also in der Orts- beziehungsweise y -darstellung

$$\begin{aligned}\phi_1(y) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(y - \frac{d}{dy} \right) \phi_0(y) \\ &= \frac{\alpha}{\sqrt{2}} (y - (-y)) e^{-\frac{y^2}{2}}.\end{aligned}\quad (1.7.184)$$

Entsprechend kann man nun auch die Zustände $\phi_n(y)$ für höhere n konstruieren. Ersetzt man die Variable y nach (1.7.181) so erhält man die gleichen Wellenfunktion wie bei der Lösung der Schrödingergleichung in der Ortsdarstellung.

1.7.4 Bewegter Oszillator

Bisher haben wir nur die stationären Lösungen der Schrödingergleichung betrachtet. Auch wenn wir den ortsabhängigen Anteil dieser stationären Lösungen $\Phi_n(x)$ nach (1.5.96) ergänzen durch die entsprechende Zeitabhängigkeit

$$\psi_n(x, t) = \Phi_n(x) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} = \Phi_n(x) e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega t} \quad (1.7.185)$$

so ergibt sich wie ja für jede stationäre Lösung im vorhergehenden Abschnitt diskutiert haben, dass die daraus resultierende Wahrscheinlichkeitsdichte genau so wie alle Erwartungswerte zeitunabhängig sind. Insbesondere erhalten wir für den Erwartungswert der Ortskoordinate x des betrachteten Teilchens (siehe auch (1.7.176))

$$\langle \psi_n(x, t) | x | \psi_n(x, t) \rangle = 0,$$

das Teilchen bewegt sich nicht sondern “ruht” im Zentrum des Potentials. Um eine Bewegung des Systems zu beschreiben, müssen wir entsprechend (1.5.103) eine Linearkombination von 2 stationären Lösungen betrachten, also z.B.

$$\begin{aligned}\Psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(x, t) + \psi_1(x, t)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2b\sqrt{\pi}}} \left[e^{-\frac{x^2}{2b^2}} e^{-i\frac{\omega t}{2}} + \sqrt{2} \frac{x}{b} e^{-\frac{x^2}{2b^2}} e^{-i\frac{3\omega t}{2}} \right]\end{aligned}\quad (1.7.186)$$

Zur Startzeit $t = 0$ ist die Wellenfunktion rein reellwertig, positiv für $x > 0$, besitzt eine Nullstelle bei $x/b = -1/\sqrt{2}$ und ist negativ für kleinere Werte von x (siehe punktierte Linie im oberen Teil der linken Teilfigur von Abbildung 1.7. Die aus dieser Wellenfunktion berechnete Wahrscheinlichkeitsdichte besitzt ein Hauptmaximum bei positiven x und ein kleines, in der Abbildung 1.7 kaum sichtbares Nebenmaximum bei negativen Werten von x . Der Erwartungswert für die Position x beträgt $x = \sqrt{2}b$ und ist der Abbildung durch einen Pfeil angedeutet. Da die Wellenfunktion zur Zeit $t = 0$ rein reellwertig ist, ist die Stromdichte (1.7.176)

$$j(x, t) = \frac{\hbar}{2mi} \left[\Psi^* \frac{d}{dx} \Psi - \Psi \frac{d}{dx} \Psi^* \right]$$

identisch null. Da die Erwartungswerte ja den Observablen der Klassischen Mechanik entsprechen sollen, beschreiben wir also mit der Wellenfunktion (1.7.186) ein Teilchen im Potential des Harmonischen Oszillators, das sich zur Startzeit $t = 0$ am Punkt $x = \sqrt{2}b$ befindet mit der Geschwindigkeit (entsprechend der integrierten Stromdichte) von $v = 0$.

Für $t \neq 0$ wird die Wellenfunktion (1.7.186) komplexwertig. Dies bedeutet, dass auch die Stromdichte j von Null verschiedene Werte annehmen kann. Dies ist in der linken Spalte von Abbildung (1.7) für $t = 1/8T$, $t = 1/4T$, $t = 1/2T$ dargestellt wobei T für die Schwingungsperiode des Oszillators steht, $T = 2\pi/\omega$. Die Stromdichte geht für $x \rightarrow \pm\infty$ gegen 0, und nimmt für die in unserem Beispiel angenommenen Zeiten ($t \leq T/2$) stets negative Werte an. Dies reflektiert die Tatsache, dass bei der Beschreibung der Schwingung im Rahmen der Klassischen Mechanik, das Punktteilchen "nach links schwingt" also eine negative Geschwindigkeit besitzt. Parallel dazu ändert sich auch die Wahrscheinlichkeitsdichte, der Aufenthaltsort des Teilchens bewegt sich ebenfalls nach links. Berechnet man den Erwartungswert für die Koordinate x

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^*(x, t) x \Psi(x, t),$$

so erhält man die Werte von x , die jeweils durch den Pfeil in der Abbildung 1.7 herausgehoben sind. Diese Erwartungswerte verändern sich mit der Zeit wie wir es von der Klassischen Mechanik erwarten (1.7.125)

$$\langle x \rangle (t) = A \cos \omega t \quad \text{mit} \quad A = \sqrt{b}.$$

Damit wird nur das Ehrenfestsche Theorem (siehe Paragraph 2.2) verifiziert, nach dem sich ja die Erwartungswerte von dynamischen Variablen (hier die Ortskoordinate x) so verhalten, wie es die Klassische Mechanik vorhersagt.

Die Wellenfunktion (1.7.186) ist nur ein Beispiel für die allgemeine Überlagerung von stationären Lösungen der Schrödingergleichung im Fall des Harmonischen Oszillators

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^N \alpha_n \Phi_n(x) e^{i(n+\frac{1}{2})\omega t}. \quad (1.7.187)$$

Durch die Wahl der Koeffizienten α_n kann man die Startbedingungen, das heißt unter anderem die Position und die Geschwindigkeit des Massenpunktes zur Zeit $t = 0$ festlegen.

Man kann nun zum Beispiel versuchen, die Koeffizienten α_n so anzupassen, dass ein Teilchen lokalisiert am Ort x_0 optimal beschrieben wird. Das bedeutet: Wir versuchen, den Ortseigenzustand $|x_0 \rangle$ in der Basis der Oszillatorzustände $|n \rangle$ darzustellen

$$|x_0 \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |n \rangle \langle n | x_0 \rangle. \quad (1.7.188)$$

Die Entwicklungskoeffizienten

$$\alpha_n = \langle n | x_0 \rangle = \langle x_0 | n \rangle^* = \Phi_n(x_0)^*$$

sind also gerade die Werte der Wellenfunktionen Φ_n an der Stelle x_0 . Da die Oszillatorfunktionen reellwertig sind, ist das Zeichen für die Komplexkonjugation obsolet. Die Entwicklung (1.7.188) gilt exakt natürlich nur für den Fall, dass alle Koeffizienten bis $n \rightarrow \infty$ berücksichtigt werden. Schneidet man die Entwicklung bei einem maximalen $n = N$ ab (wie in (1.7.187)), wird die Ortseigenfunktion nur in einer Näherung dargestellt.

Die Abbildungen 1.8 bis 1.10 zeigen eine Abfolge von “Screenshots” einer Maple Sitzung. In dieser Sitzung werden zunächst die Oszillatorfunktionen in der Ortsdarstellung definiert unter der Annahme, dass x in Einheiten der Oszillatorlänge b gegeben ist, und dann die Entwicklungskoeffizienten α_n aus (1.7.187) für $n \leq 5$ berechnet. Das Bild in Abbildung 1.9 zeigen die Näherungen für die Ortseigenfunktion $|x_0 = 1.5 \rangle$ unter der Annahme $N = 1$ (rot), $N = 2$ (grün) und $N = 3$ (blau). Man sieht, dass die Lokalisierung mit wachsendem N besser wird.⁶

Der Ansatz für die Wellenfunktion (1.7.187) entspricht dem Prinzip eines Wellenpaketes. Werden in einem Wellenpaket verschiedene ebene Wellen, also Lösungen der freien Schrödingergleichung zur Gesamtwellenfunktion überlagert, so sind es hier, in (1.7.187) verschiedene Lösungen der stationären Schrödingergleichung des Harmonischen Oszillators. Man spricht deshalb auch von einem Wellenpaket aus Harmonischen Oszillatorfunktionen. Die Beispiele in Figur 1.7 zeigen, wie sich dieses Wellenpaket periodisch mit der Zeit ändert.

Zusammenfassung

- Im Fall des Harmonischen Oszillatorpotentials $V(x) = 1/2m\omega^2x^2$ existieren stationäre Lösungen nur für diskrete Energien

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{für } n = 0, 1, \dots$$

- Die niedrigst mögliche Energie $E_0 = \hbar\omega/2$, die sogenannte Nullpunktsenergie, ist also größer als 0. In der Klassischen Mechanik gibt es natürlich die Lösung des Teilchens, das im Minimum des Oszillatorpotentials $x = 0$ ruht und somit die Energie 0 besitzt. Eine solche Lösung ist im Widerspruch zu Grundprinzipien der Quantenmechanik: Soll das Teilchen die potentielle Energie 0 besitzen, so muss nicht nur der Erwartungswert $\langle x \rangle$ sondern auch $\langle x^2 \rangle = 0$ sein. Damit ist das mittlere Schwankungsquadrat $\Delta^2x = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ für die Ortskoordinate 0. Bei der Diskussion der ebenen Wellen haben wir bereits gesehen, dass eine solche scharfe Lokalisierung verknüpft ist mit einer Impulsunschärfe.

⁶Man beachte, dass die Funktion erst im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ normiert ist.

Wir haben im Abschnitt 1.4 die Heisenbergsche Unschärferelation kennengelernt, wonach allgemein eine genaue Lokalisierung von x mit einer unendlichen Impulsunschärfe $\Delta^2 p = \langle p^2 \rangle = \infty$ verknüpft ist. In diesem Fall wäre die kinetische Energie $\langle p^2 \rangle / 2m$ also unendlich groß. Die Nullpunktsenergie reflektiert also nur die Tatsache, dass in der Quantenmechanik Ort und Impuls nicht gleichzeitig identisch 0 sein können.

- Die Wellenfunktionen der stationären Lösungen der Schrödingergleichung hängen nur ab von dem Verhältnis $x/b = q$ mit der Oszillatorlänge b aus (1.7.129). Sie lassen sich schreiben als Produkt einer Normierungskonstanten, einem Polynom vom Grade n , dem Hermite Polynom H_n und einer Exponentialfunktion

$$\Phi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi} b}} H_n(q) e^{-\frac{q^2}{2}} \quad (1.7.189)$$

Dabei besitzt das Hermite Polynom, je nach dem Grade n nur Terme mit geraden oder ungeraden Potenzen von q . Entsprechend hat die Funktion $\Phi_n(x)$ positive oder negative Parität.

- Zur Beschreibung eines Teilchens, das im Oszillatorpotential schwingt, muss ein Wellenpaket aus Oszillatorzuständen (1.7.187) betrachtet werden. Die Koeffizienten werden durch die Startbedingungen zur Zeit $t = 0$ festgelegt. Zur Beschreibung einer Bewegung also eines Systems, das sich mit der Zeit ändert, müssen Zustände mit verschiedenen Energien überlagert werden. Die Energie ist also in diesem Fall nicht mehr scharf definiert.

Zum Abschluss dieses Kapitels präsentieren wir ein Protokoll einer Maple Simulation in den Abbildungen 1.8 bis 1.10, bei der die stationären Lösungen zum harmonischen Oszillator über die Hermite Polynome berechnet und normiert werden. Nach einer Darstellung der Funktion wird eine geeignete Linearkombination aus Oszillatorfunktionen für $n = 0$ bis $n = 5$ bestimmt. Diese Linearkombination liefert, wie oben diskutiert, für $t = 0$ eine Wahrscheinlichkeitsdichte, die bei $x = 1.5$ ein Maximum aufweist. Die Animation unter Maple liefert eine Darstellung der Wahrscheinlichkeitsdichte als Funktion der Zeit.

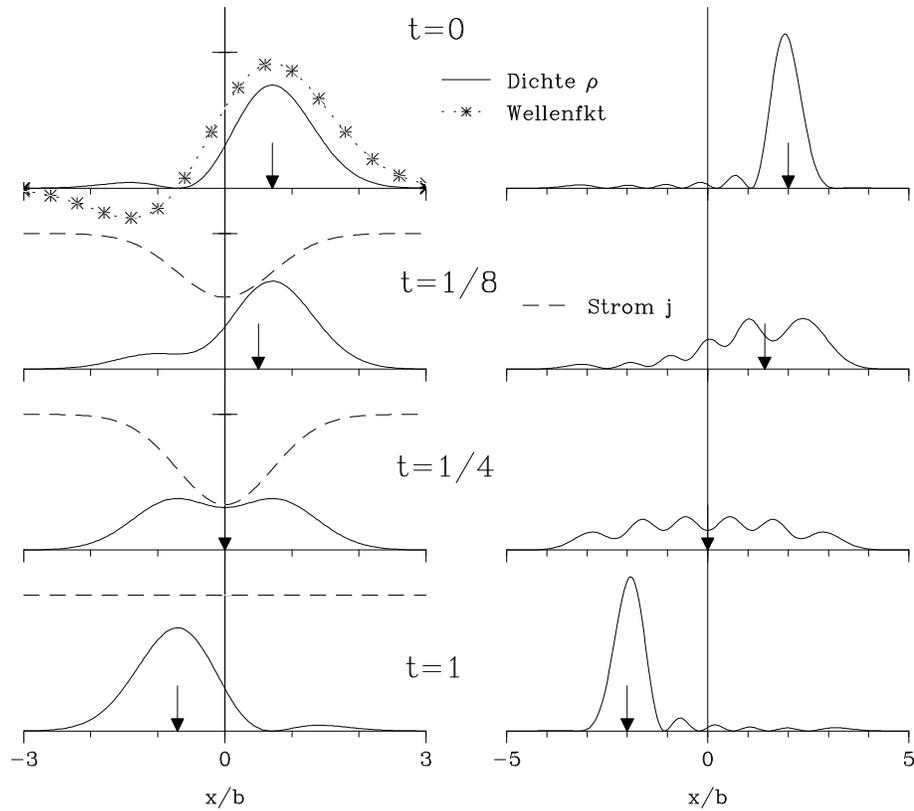


Abbildung 1.7: Wahrscheinlichkeitsdichten (durchgezogene Linie), Stromdichten (gestrichelte Linie) und Wellenfunktion für ein Teilchen im Potential des Harmonischen Oszillators zu verschiedenen Zeiten ($t = 0$, $t = 1/8T$, $t = 1/4T$, $t = 1/2T$ mit T der Schwingungsperiode des Oszillators). Im linken Teil sind die Ergebnisse für die Wellenfunktion (1.7.186) aufgetragen, im rechten Teil eine Wellenfunktion für ein Teilchen, dass zur Zeit $t = 0$ bei $x = 2b$ lokalisiert ist. Weitere Erklärungen im Text

**Worksheet für Maple Simulation:
Teilchen im Harmonischen Oszillator**
Herbert Mütter
[G, H, L, P, T, U]

Definition der stationären, normierten Oszillatorfunktionen: $H(n, x)$ sind die Hermite Polynome

```
> with(orthopoly);
> psiHO := (x, n) -> exp(-x^2/2)*H(n, x)/sqrt(2^n*n!*sqrt(Pi));
```

$$\psi_{nHO} := (x, n) \rightarrow \frac{e^{-\frac{1}{2}x^2} H(n, x)}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}}$$

Berechnung der Entwicklungskoeff. für ein Teilchen an der Position x_0

```
> x0:=1.5;
> a0:=evalf(psiHO(x0,0));
> a1:=evalf(psiHO(x0,1));
> a2:=evalf(psiHO(x0,2));
> a3:=evalf(psiHO(x0,3));
> a4:=evalf(psiHO(x0,4));
> a5:=evalf(psiHO(x0,5));
> a6:=evalf(psiHO(x0,6));
> PHI1 := (x) -> a0*psiHO(x,0)+a1*psiHO(x,1);
> PHI2 := (x) -> a0*psiHO(x,0)+a1*psiHO(x,1)+a2*psiHO(x,2);
> PHI3 := (x) -> a0*psiHO(x,0)+a1*psiHO(x,1)+a2*psiHO(x,2)+a3*psiHO(x,3);
```

$x_0 := 1.5$
$a_0 := 0.2438547613$
$a_1 := 0.5172940661$
$a_2 := 0.6035097438$
$a_3 := 0.3167766273$
$a_4 := -1.866624178$
$a_5 := -4.604171469$
$a_6 := -2.283342508$
$PHI1 := x \rightarrow a_0 \psi_{nHO}(x, 0) + a_1 \psi_{nHO}(x, 1)$
$PHI2 := x \rightarrow a_0 \psi_{nHO}(x, 0) + a_1 \psi_{nHO}(x, 1) + a_2 \psi_{nHO}(x, 2)$
$PHI3 := x \rightarrow a_0 \psi_{nHO}(x, 0) + a_1 \psi_{nHO}(x, 1) + a_2 \psi_{nHO}(x, 2) + a_3 \psi_{nHO}(x, 3)$

Abbildung 1.8: Screenshot Maple Sitzung 1, Diskussion im Text

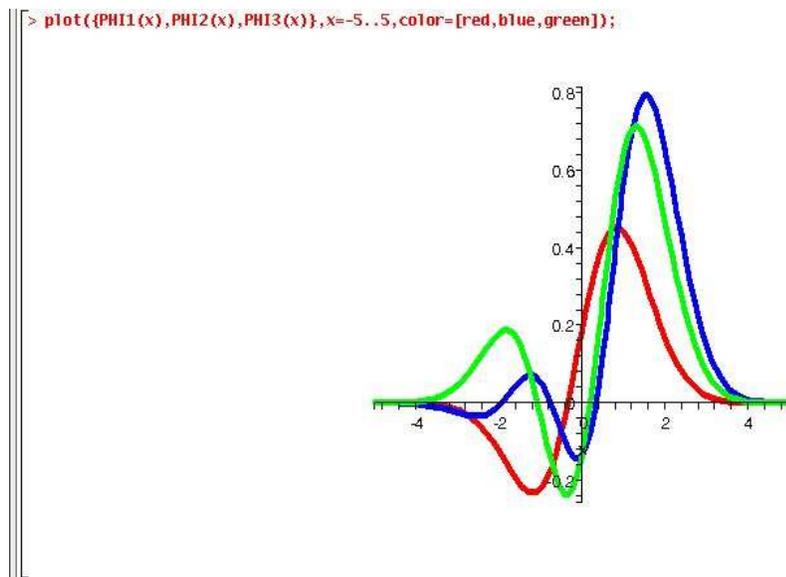


Abbildung 1.9: Screenshot Maple Sitzung 2, Diskussion im Text

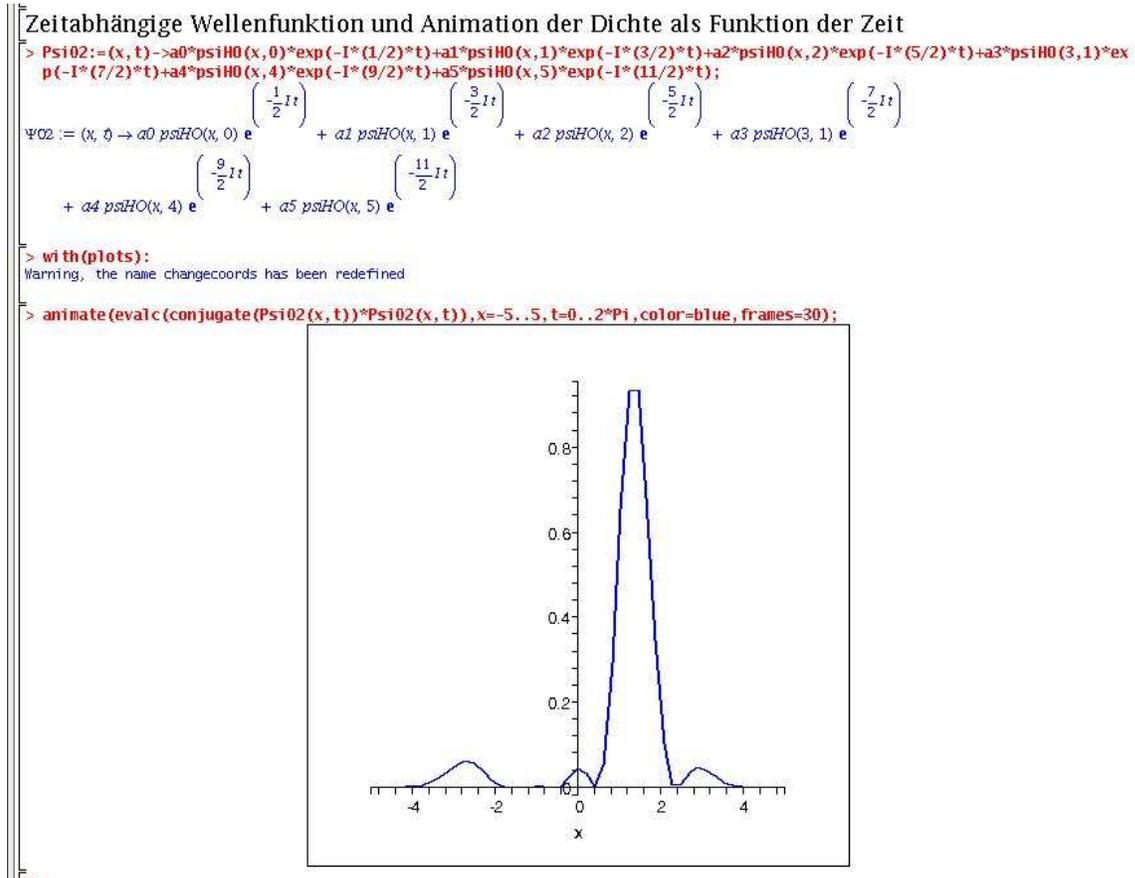


Abbildung 1.10: Screenshot Maple Sitzung 3, Diskussion im Text

1.8 Variationsmethoden

In diesem Abschnitt werden wir weitere alternative Methoden zur Berechnung der Lösungen der stationären Schrödingergleichung behandeln, die sich insbesondere für die Berechnung des Grundzustandes anbieten, und besonders für numerische Berechnungen geeignet sind. Diese Verfahren basieren auf einem Variationsprinzip. Zur Formulierung dieses Variationsprinzips betrachten wir das Funktional

$$E(\Psi) = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (1.8.190)$$

Durch dieses Funktional wird allen Zuständen $|\Psi\rangle$ des Hilbertraums der Erwartungswert des Hamiltonoperators zugeordnet, der sich für den jeweiligen Zustand ergibt. Für Zustände, die nicht normiert sind, wird der Erwartungswert durch die Norm der Zustände $|\Psi\rangle$ dividiert.

Das Variationsprinzip sagt aus, die Energiewerte dieses Funktionals eine untere Schranke besitzen

$$E_0 \leq E(\Psi), \quad (1.8.191)$$

nämlich die Energie des Grundzustandes, also des niedrigsten Eigenwertes von \hat{H}

$$\hat{H}|\Phi_0\rangle = E_0|\Phi_0\rangle. \quad (1.8.192)$$

Das Gleichheitszeichen in (1.8.191) gilt genau dann, wenn $|\Psi\rangle = \alpha|\Phi_0\rangle$, der Zustand Ψ also bis auf eine Konstante α mit dem normierten Grundzustand identisch ist.

Zum Beweis dieses Variationsprinzips entwickeln wir die Zustände des Hilbertraums in der Basis der Eigenzustände des Hamiltonoperators $|\Phi_n\rangle$ mit Eigenwerten E_n . Wie bereits gesagt soll dabei E_0 den niedrigsten Eigenwert bezeichnen. Mit der Vollständigkeitsrelation der Basis $|\Phi_n\rangle$ berechnet sich die Norm eines Zustandes $|\Psi\rangle$

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= \sum_n \underbrace{\langle \Psi | \Phi_n \rangle}_{:=c_n^*} \underbrace{\langle \Phi_n | \Psi \rangle}_{:=c_n} \\ &= \sum_n |c_n|^2 \end{aligned} \quad (1.8.193)$$

Entsprechend gilt für

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \sum_{n,m} \langle \Psi | \Phi_n \rangle \underbrace{\langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_m \rangle}_{=E_n \delta_{n,m}} \langle \Phi_m | \Psi \rangle \\ &= \sum_n E_n |c_n|^2. \end{aligned}$$

Setzt man (1.8.193) und (1.8.193) in (1.8.190) so ergibt sich

$$E(\Psi) = \frac{\sum_n E_n |c_n|^2}{\sum_m |c_m|^2}$$

$$\begin{aligned} &\geq E_0 \frac{\sum_n |c_n|^2}{\sum_m |c_m|^2} \\ &= E_0 \end{aligned}$$

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile wurden alle Eigenwerte E_n durch den niedrigsten Eigenwert E_0 ersetzt, was das *gleq* Zeichen begründet. Das Gleichheitszeichen gilt genau dann, wenn für alle Zustände $n \neq 0$ die Entwicklungskoeffizienten $|c_n|^2 = 0$ sind. Dies bedeutet aber, dass Ψ bis auf die Konstante c_0 identisch mit Φ_0 ist.

Als Anwendung dieses Variationsprinzips kann man in die Ortsdarstellung gehen und z.B. für den Grundzustand des Harmonischen Oszillators einen Ansatz machen in der Form

$$\Psi(x) = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-ax^2}.$$

Durch den Normierungsfaktor ist gewährleistet, dass die Wellenfunktion normiert ist. Es reicht also mit dieser Wellenfunktion den Erwartungswert der Energie auszurechnen

$$E(\Psi) = \sqrt{\frac{2a}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2} \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \right\} e^{-ax^2},$$

und das Minimum als Funktion des Parameters a zu ermitteln. Dabei wird man finden, dass das Minimum sich genau ergibt für

$$a = \frac{1}{2b^2} \quad \text{mit} \quad b = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}},$$

was ja in diesem Fall der exakten Lösung aus (1.7.137) entspricht. Für Werte von a , die größer sind als dieser optimale Wert ist das Teilchen stärker lokalisiert am Punkt $x = 0$. Dies führt zwar zu einem geringeren Wert für den Erwartungswert des Potentials aber dieser Effekt wird überkompensiert durch den größeren Beitrag der kinetischen Energie. Umgekehrt ist bei einem kleineren Wert von a die kinetische Energie kleiner aber der Wert für die potentielle Energie entsprechend größer.

Das Problem einer solchen Anwendung des Variationsverfahrens besteht darin, dass man zunächst einmal einen geeigneten Ansatz für die Wellenfunktion erraten muss, bevor man diesen testen kann. Führt ein anderer Ansatz zu einer tieferen Energie, so ist dieser Ansatz offensichtlich besser und das Ergebnis des Variationsverfahrens liefert eine bessere Näherung für die exakte Lösung.

Ein etwas systematischerer Zugang zum Variationsverfahren ergibt sich, wenn man den gesuchten Eigenzustand des Hamiltonoperators \hat{H} darstellt in der Basis von Eigenzuständen eines anderen Hamiltonoperators \hat{H}_0 von dem man die Eigenzustände kennt

$$\hat{H}_0 |\varphi_n\rangle = \varepsilon_n |\varphi_n\rangle, \quad (1.8.194)$$

und der im Idealfall ein vergleichbares Problem beschreibt. Man kann den gesuchten Grundzustand des Hamiltonoperators $|\Psi_0\rangle$, einer Lösung der stationären Schrödingergleichung

$$\hat{H}|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle, \quad (1.8.195)$$

in der Basis der $|\varphi_n\rangle$ entwickeln und erhält

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |\varphi_n\rangle \underbrace{\langle \varphi_n | \Psi_0 \rangle}_{=c_n}. \quad (1.8.196)$$

Als Näherung zu dieser exakten Darstellung könnte man nun annehmen, dass die Entwicklungskoeffizienten c_n für $n > N$ alle identisch null sind, sodass sich (1.8.196) zu einem Ansatz reduziert, in dem die Summation nur bis zur Obergrenze $n = N$ verläuft. Setzt man diesen Ansatz in die Schrödingergleichung ein

$$\sum_{n=0}^N \hat{H}|\varphi_n\rangle c_n = E_0^{(N)} \sum_{m=0}^N |\varphi_m\rangle c_m,$$

und multipliziert diese Gleichung von links mit dem Ket Vektor $\langle \varphi_k|$, so ergibt sich unter Ausnutzung der Orthonormalität der Basiszustände $|\varphi_m\rangle$

$$\sum_{n=0}^N \langle \varphi_k | \hat{H} | \varphi_n \rangle c_n = E_0^{(N)} c_k. \quad (1.8.197)$$

Die Näherung für die Entwicklungskoeffizienten c_n und den Energieeigenwert $E_0^{(N)}$ ergeben sich also aus der Diagonalisation der $(N+1) \times (N+1)$ Matrix $\langle \varphi_k | \hat{H} | \varphi_n \rangle$ und $E_0^{(N)}$ bezeichnet den niedrigsten Eigenwert dieser Näherung, bei der wir die Darstellung der Wellenfunktion für den Grundzustand auf die ersten $N+1$ Basiszustände reduziert haben. Diese Näherung wird durch den oberen Index (N) am Energieeigenwert bezeichnet und sollte eigentlich auch an den Koeffizienten c_n dieser Näherung angebracht sein.

Man kann nun den Ansatz für den Grundzustand verbessern, indem man die Entwicklung in (1.8.196) erweitert sodass n von 0 bis M läuft mit $M > N$. Wegen des Variationsprinzips liefert dieser erweiterte Ansatz eine besseren Näherung für die Energie E_0 . Es gilt

$$E_0 \leq E_0^{(M)} \leq E_0^{(N)} \quad \text{für } M > N.$$

Man wird also numerisch testen können, ob die Energie mit wachsendem N gegen den Grenzwert E_0 konvergiert.

Die Diagonalisation in (1.8.197) liefert aber nicht nur einen Eigenwert $E_0^{(N)}$ für den Grundzustand sondern auch Werte für angeregte Zustände des Systems $E_i^{(N)}$ mit entsprechenden Entwicklungskoeffizienten $d_n = \langle \varphi_n | \Psi_i \rangle$. In vielen praktischen Anwendungen zeigen sich auch hier konvergente Ergebnissen für die Eigenzustände $|\Psi_i\rangle$ des Hamiltonoperators \hat{H} , wenn $i \ll N$ erfüllt ist.

Kapitel 2

Drehimpulse

2.1 Eigenzustände zu Drehimpulsoperatoren

Der Drehimpuls eines Teilchens ist in der Klassischen Mechanik eine sehr interessante Größe, weil dieser Vektor

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$$

für die Bewegung in einem Zentralfeld mit dem Zentrum im Koordinatenursprung eine Erhaltungsgröße ist. Dies bedeutet für die 3 kartesischen Komponenten des Vektors

$$\frac{dl_i}{dt} = \{H, l_i\} = 0, \quad \text{für } i = x, y, z$$

dass also die Poissonklammer der l_i mit der Hamiltonfunktion verschwindet. Nach der kanonischen Quantisierungsvorschrift bedeutet dies natürlich, dass der Kommutator für die zugeordneten Operatoren ebenfalls identisch null sein muss

$$[\hat{H}, \hat{l}_i] = 0, \quad \text{für } i = x, y, z. \quad (2.1.1)$$

Dies bedeutet, dass es ein gemeinsames Eigenfunktionssystem zu dem Hamiltonoperator \hat{H} und dem Drehimpulsoperator \hat{l}_x aber auch zu \hat{H} und \hat{l}_y oder auch zu \hat{H} und \hat{l}_z gibt. Naiv könnte man nun annehmen, dass es im Fall eines Zentralfeldproblems ein gemeinsames Eigenfunktionssystem zu allen vier Operatoren \hat{H} , \hat{l}_x , \hat{l}_y und \hat{l}_z gibt. Dies ist aber falsch. Berechnet man nämlich mit den generalisierten Koordinaten eines Teilchens x, y, z und den zugehörigen Impulsen p_x, p_y, p_z die Poissonklammer von $l_x = yp_z - zp_y$ und $l_y = zp_x - xp_z$ aus, so ergibt sich

$$\{l_x, l_y\} = \underbrace{\frac{dl_x}{dx}}_{=0} \frac{dl_y}{dp_x} - \frac{dl_y}{dx} \underbrace{\frac{dl_x}{dp_x}}_{=0}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{dl_x}{dy} \underbrace{\frac{dl_y}{dp_y}}_{=0} - \underbrace{\frac{dl_y}{dy}}_{=0} \frac{dl_x}{dp_y} \\
& + \frac{dl_x}{dz} \frac{dl_y}{dp_z} - \frac{dl_y}{dz} \frac{dl_x}{dp_z} \\
& = (-p_y)(-x) - p_x y \\
& = l_z.
\end{aligned} \tag{2.1.2}$$

Diese Ergebnisse ist auch gültig, wenn man die Komponenten l_x , l_y und l_z zyklisch vertauscht. Es gilt also auch

$$\{l_y, l_z\} = l_x \quad \text{und} \quad \{l_z, l_x\} = l_y.$$

Für die entsprechenden Operatoren in der Quantenmechanik muss also entsprechend gelten

$$\begin{aligned}
[\hat{l}_x, \hat{l}_y] &= i\hbar \hat{l}_z \\
[\hat{l}_y, \hat{l}_z] &= i\hbar \hat{l}_x \\
[\hat{l}_z, \hat{l}_x] &= i\hbar \hat{l}_y.
\end{aligned} \tag{2.1.3}$$

In diesem Abschnitt sollen die Drehimpulsoperatoren ausschliesslich durch diese Kommutatorrelationen definiert sein und wir werden verschiedene Ergebnisse für Drehimpulsoperatoren, deren Eigenwerte und Eigenzustände allein aus diesen Kommutatorbeziehungen herleiten.

Zunächst einmal zeigen natürlich die Kommutatorrelationen aus (2.1.3), dass zwei Komponenten des Drehimpulses, also z.B. l_x und l_y kein gemeinsames Eigenfunktionsystem besitzen, bzw. nicht gemeinsam gemessen werden können. Zur Ergänzung definieren wir aber den Operator

$$\hat{l}^2 := \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2, \tag{2.1.4}$$

der also das Quadrat der Länge des Drehimpulsvektors bezeichnet. Für ein zentrales Kraftfeldproblem gilt ja nach (2.1.1), dass $[\hat{H}, \hat{l}_x] = 0$ und damit auch

$$\begin{aligned}
[\hat{H}, \hat{l}^2] &= [\hat{H}, \hat{l}_x] \hat{l}_x + \hat{l}_x [\hat{H}, \hat{l}_x] \\
&= 0.
\end{aligned} \tag{2.1.5}$$

Dabei haben wir in der ersten Zeile ausgenutzt, dass für 3 lineare Operatoren \hat{A} , \hat{B} und \hat{C} gilt

$$\begin{aligned}
[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A} \\
&= \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{A}\hat{C} + \hat{B}\hat{A}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A} \\
&= [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}].
\end{aligned} \tag{2.1.6}$$

Analog zu (2.1.5) gilt natürlich auch

$$[\hat{H}, \hat{l}_y^2] = [\hat{H}, \hat{l}_z^2] = 0,$$

und damit

$$[\hat{H}, \hat{l}^2] = 0. \quad (2.1.7)$$

Etwas aufwendiger ist der Beweis, dass auch z.B.

$$[\hat{l}_z, \hat{l}^2] = 0. \quad (2.1.8)$$

Wir berechnen dazu wieder unter Benutzung der Definition von \hat{l}^2 und der Kommutatorrelation (2.1.6)

$$\begin{aligned} [\hat{l}_z, \hat{l}^2] &= [\hat{l}_z, \hat{l}_x^2] + [\hat{l}_z, \hat{l}_y^2] + \underbrace{[\hat{l}_z, \hat{l}_z^2]}_{=0} \\ &= \hat{l}_x [\hat{l}_z, \hat{l}_x] + [\hat{l}_z, \hat{l}_x] \hat{l}_x + \hat{l}_y [\hat{l}_z, \hat{l}_y] + [\hat{l}_z, \hat{l}_y] \hat{l}_y \\ &= \hat{l}_x (i\hbar \hat{l}_y) + (i\hbar \hat{l}_y) \hat{l}_x + \hat{l}_y (-i\hbar \hat{l}_x) + (-i\hbar \hat{l}_x) \hat{l}_y \\ &= 0. \end{aligned}$$

Bei dem Übergang zur dritten Zeile wurden die Kommutatorrelationen (2.1.3) benutzt. Damit gibt es ein gemeinsames Eigenfunktionssystem für die Operatoren \hat{l}^2 und \hat{l}_z . Genau so kann man natürlich auch zeigen, dass der Kommutator von \hat{l}^2 mit \hat{l}_y identisch 0 ist, sodass es auch ein gemeinsames Eigenfunktionssystem zu \hat{l}^2 und \hat{l}_y gibt. Entsprechendes gilt für \hat{l}_x . Zur Vereinfachung der Nomenklatur und aus einem Grund, der weiter unten deutlich werden wird wollen wir uns, wie allgemein üblich, auf das gemeinsame Eigenfunktionssystem von \hat{l}^2 und \hat{l}_z konzentrieren.

Wir werden im folgenden zeigen, dass für die Eigenwerte dieser Operatoren gilt

$$\begin{aligned} \hat{l}^2 |l, m\rangle &= \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle, \quad \text{mit} \quad l = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \\ \hat{l}_z |l, m\rangle &= \hbar m |l, m\rangle, \quad \text{für} \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l. \end{aligned} \quad (2.1.9)$$

Selbstverständlich können wir sofort sagen, dass, für die Eigenwerte gelten muss

$$\begin{aligned} \hat{l}^2 |ab\rangle &= \hbar^2 a |ab\rangle, \\ \hat{l}_z |ab\rangle &= \hbar b |ab\rangle. \end{aligned} \quad (2.1.10)$$

Dabei sind a und b reelle Zahlen (die zugehörigen Operatoren sind ja hermitisch) und ausserdem sind diese Zahlen dimensionslose Größen, da wir mit dem Faktor \hbar^2 , bzw. \hbar , die Einheiten eines Drehimpulses zum Quadrat, bzw. eines Drehimpulses herausfaktoriert haben. Da das Betragsquadrat der z-Komponente des Drehimpulses kleiner sein muss als das Betragsquadrat des Gesamtdrehimpulses gilt natürlich darüber hinaus

$$b^2 \leq a. \quad (2.1.11)$$

Zum Beweis, dass die Eigenwerte nicht beliebige Zahlen a und b sein können, sondern auf halb- und ganzzahlige Werte für l und m in (2.1.9) eingeschränkt sind, definieren wir die Operatoren

$$\begin{aligned}\hat{l}^+ &= \hat{l}_x + i\hat{l}_y, & \text{sowie} \\ \hat{l}^- &= \hat{l}_x - i\hat{l}_y.\end{aligned}\tag{2.1.12}$$

Diese Operatoren sind nicht hermitisch, für die jeweils adjungierten Operatoren gilt vielmehr

$$(\hat{l}^+)^\dagger = \hat{l}^- \quad \text{und} \quad (\hat{l}^-)^\dagger = \hat{l}^+.$$

Damit können wir die folgenden Kommutatorrelationen beweisen:

$$\begin{aligned}[\hat{l}_z, \hat{l}^+] &= [\hat{l}_z, \hat{l}_x] + i[\hat{l}_z, \hat{l}_y] \\ &= i\hbar l_y + i(-i\hbar l_x) \\ &= \hbar \hat{l}^+, & \text{und analog} \\ [\hat{l}_z, \hat{l}^-] &= -\hbar \hat{l}^-\end{aligned}\tag{2.1.13}$$

Für den Kommutator \hat{l}^+ und \hat{l}^2 gilt

$$[\hat{l}^2, \hat{l}^+] = \underbrace{[\hat{l}^2, \hat{l}_x]}_{=0} + i \underbrace{[\hat{l}^2, \hat{l}_y]}_{=0} = 0.\tag{2.1.14}$$

Genau so kommutieren \hat{l}^- und \hat{l}^2

$$[\hat{l}^2, \hat{l}^-] = 0.\tag{2.1.15}$$

Hilfreich wird auch die folgende Beziehung sein

$$\begin{aligned}\hat{l}^+\hat{l}^- &= \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 - i\hat{l}_x\hat{l}_y + i\hat{l}_y\hat{l}_x \\ &= \hat{l}^2 - \hat{l}_z^2 - i[\hat{l}_x, \hat{l}_y] \\ &= \hat{l}^2 - \hat{l}_z^2 + \hbar\hat{l}_z.\end{aligned}\tag{2.1.16}$$

Bei dem Übergang zur dritten Zeile wurde die entsprechende Kommutatorrelation aus (2.1.3) eingesetzt. Ganz analog kann man auch zeigen, dass

$$\hat{l}^-\hat{l}^+ = \hat{l}^2 - \hat{l}_z^2 - \hbar\hat{l}_z.\tag{2.1.17}$$

Mit diesen Eigenschaften der Operatoren \hat{l}^+ und \hat{l}^- können wir jetzt die Wirkung der Operatoren untersuchen. Als erstes wollen wir uns davon überzeugen, dass die Anwendung des Opeartors \hat{l}^+ die Eigenwerteigenschaft bezüglich \hat{l}^2 nicht beeinflusst.

Dazu wenden wir \hat{l}^+ auf einen Eigenzustand $|ab\rangle$, der gemäss (2.1.10) definiert sein soll, und erhalten

$$\begin{aligned}\hat{l}^2(\hat{l}^+|ab\rangle) &= (\hat{l}^2\hat{l}^+ + \hat{l}^+\hat{l}^2 - \hat{l}^+\hat{l}^2)|ab\rangle \\ &= (\hat{l}^+\hat{l}^2 + \underbrace{[\hat{l}^2, \hat{l}^+]}_{=0, \text{siehe (2.1.14)}})|ab\rangle \\ &= \hat{l}^+(\hbar^2 a|ab\rangle) \\ &= \hbar^2 a(\hat{l}^+|ab\rangle).\end{aligned}$$

Damit ist also gezeigt, dass auch $\hat{l}^+|ab\rangle$ Eigenzustand zum Operator \hat{l}^2 mit dem Eigenwert $\hbar^2 a$ ist, die Anwendung von \hat{l}^+ also keinen Einfluss auf diesen Eigenwert besitzt. Ganz analog kann man auch zeigen, dass \hat{l}^- den Eigenwert zum Operator \hat{l}^2 nicht ändert.

Anders ist die Situation, wenn man nicht den Eigenwert von \hat{l}^2 sondern den Eigenwert von \hat{l}_z betrachtet. Hier gilt nämlich

$$\begin{aligned}\hat{l}_z(\hat{l}^+|ab\rangle) &= (\hat{l}^+\hat{l}_z + \underbrace{[\hat{l}_z, \hat{l}^+]}_{=\hbar\hat{l}^+, \text{siehe (2.1.13)}})|ab\rangle \\ &= \hat{l}^+(\hbar b + \hbar)|ab\rangle \\ &= \hbar(b+1)(\hat{l}^+|ab\rangle).\end{aligned}$$

Die Anwendung des Operators \hat{l}^+ erhöht also den Eigenwert von \hat{l}_z um eine Einheit \hbar . Ganz analog kann man sich auch davon überzeugen, dass die Anwendung des Operators \hat{l}^- den Eigenwert von \hat{l}_z um eine Einheit \hbar erniedrigt.

Zusammenfassen gilt also

$$\begin{aligned}\hat{l}^+|ab\rangle &= \alpha|ab+1\rangle \\ \hat{l}^-|ab\rangle &= \tilde{\alpha}|ab-1\rangle.\end{aligned}\tag{2.1.18}$$

Die Konstanten α bzw. $\tilde{\alpha}$ deuten an, dass die Eigenzustände nur bis auf eine komplexe Konstante definiert sind. Ist also z.B. $|ab\rangle$ normiert, so muss $\hat{l}^+|ab\rangle$ nicht unbedingt normiert sein, sondern ist nur bis auf eine Konstante gleich dem normierten Zustand $|ab+1\rangle$.

Diese Wirkungsweisen der Operatoren \hat{l}^+ und \hat{l}^- sind grafisch in der Abbildung 2.1 wiedergegeben. Dabei wird auch explizit auf die Beschränkung (2.1.11) hingewiesen. Ein mehrfaches Anwenden des Operators \hat{l}^+ würde uns in die verbotene Zone mit $b^2 > a$ bringen, es sei denn es gibt einen Maximalwert für den Eigenwert b : b_{max} , so dass

$$\hat{l}^+|ab_{max}\rangle = 0,\tag{2.1.19}$$

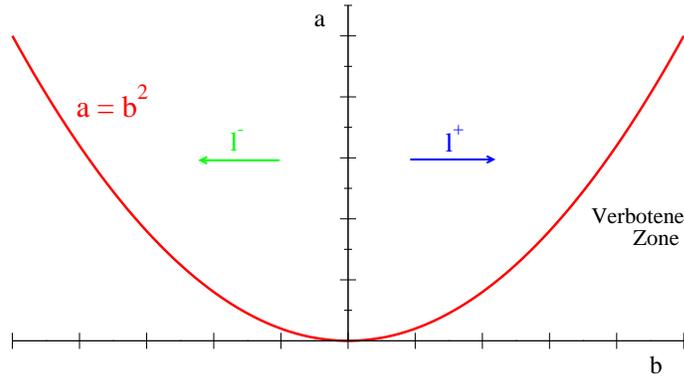


Abbildung 2.1: Grafische Darstellung der Wirkung der Operatoren \hat{l}^+ und \hat{l}^- auf die Eigenwerte der Operatoren \hat{l}^2 (a) und \hat{l}_z (b). Siehe auch Gl. (2.1.18).

die entsprechende Konstante α in (2.1.18) also den Wert 0 annimmt, und die Folge der anwachsenden Werte für b abgebrochen wird. Dies bedeutet aber, dass die Norm des Zustandes $\hat{l}^+|ab_{max} \rangle$ identisch null sein muss, also gilt

$$\langle \hat{l}^+ ab_{max} | \hat{l}^+ | ab_{max} \rangle = \langle ab_{max} | \hat{l}^- \hat{l}^+ | ab_{max} \rangle = 0.$$

Ersetzen wir den Operator $\hat{l}^- \hat{l}^+$ in dieser Gleichung nach (2.1.17) so ergibt sich

$$\begin{aligned} 0 &= \langle ab_{max} | \hat{l}^2 - \hat{l}_z^2 - \hbar \hat{l}_z | ab_{max} \rangle \\ &= \hbar^2 (a - b_{max}^2 - b_{max}) \langle ab_{max} | ab_{max} \rangle. \end{aligned}$$

Da der Zustand $|ab_{max} \rangle$ existieren soll und seine Norm ungleich null ist muss zur Erfüllung dieser Gleichung gelten

$$a = b_{max} (b_{max} + 1). \quad (2.1.20)$$

Ganz entsprechend gilt natürlich auch, dass ein mehrfaches Anwenden von \hat{l}^- auf einen gegebenen Ausgangszustand $|ab \rangle$ uns in die verbotene Zone für negative Werte von b führen wird, wenn nicht ein b_{min} existiert, so dass \hat{l}^- angewandt auf $|ab_{min} \rangle$ ebenfalls null ergibt. Ganz analog zur oben explizit vorgeführten Rechnung kann man zeigen, dass

$$\begin{aligned} a &= b_{min} (b_{min} - 1), \quad \text{und damit} \\ b_{min} &= -b_{max}. \end{aligned} \quad (2.1.21)$$

Insbesondere muss man durch vielfaches, sagen wir n -faches, Anwenden von \hat{l}^- auf den Zustand $|ab_{max} \rangle$ den Zustand $|ab_{min} \rangle$ erreichen, sonst würde man ja doch durch vielfaches Anwenden von \hat{l}^- in der verbotenen Zone landen. Es muss also gelten

$$\begin{aligned} b_{max} - n &= b_{min} = -b_{max}, \quad \text{bzw.} \\ b_{max} &= \frac{n}{2}. \end{aligned}$$

Identifizieren wir jetzt b_{max} mit der Zahl l in (2.1.9), so haben wir durch diese Gleichung und die Beziehung (2.1.20) den Beweis der Eigenwerte in (2.1.9) abgeschlossen.

Zum Abschluss dieses Abschnittes sollen noch die Konstanten α und $\tilde{\alpha}$ in (2.1.18) bestimmen. Wir wollen zeigen, dass

$$\begin{aligned}\hat{l}^+|l, m\rangle &= \hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}|l, m+1\rangle, \\ \hat{l}^-|l, m\rangle &= \hbar\sqrt{(l+m)(l-m+1)}|l, m-1\rangle.\end{aligned}\quad (2.1.22)$$

Dabei nehmen wir an, dass die Eigenzustände normiert sind, also

$$\langle l, m|l, m\rangle = 1.$$

Zum Beweis berechnen wir

$$\begin{aligned}|\hat{l}^+|l, m\rangle|^2 &= |\alpha|l, m+1\rangle|^2 \\ &= |\alpha|^2 \underbrace{\langle l, m+1|l, m+1\rangle}_{=1} \\ &= |\alpha|^2.\end{aligned}\quad (2.1.23)$$

Andererseits gilt aber auch

$$\begin{aligned}|\hat{l}^+|l, m\rangle|^2 &= \langle l, m|\hat{l}^-\hat{l}^+|l, m\rangle \\ &= \langle l, m|\hat{l}^2 - \hat{l}_z^2 - \hbar\hat{l}_z|l, m\rangle \\ &= \hbar^2(l(l+1) - m^2 - m) \underbrace{\langle l, m|l, m\rangle}_{=1}.\end{aligned}\quad (2.1.24)$$

Beim Übergang von der ersten zur zweiten Zeile wurde die Darstellung (2.1.17) benutzt und beim Übergang zur dritten Zeile die Eigenwerte nach (2.1.9). Der Vergleich von (2.1.23) mit (2.1.24) liefert

$$\begin{aligned}\alpha &= \hbar\sqrt{l(l+1) - m^2 - m} \\ &= \hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)},\end{aligned}$$

und damit den Beweis der ersten Relation in (2.1.22). Die zweite Relation lässt sich in analoger Weise beweisen.

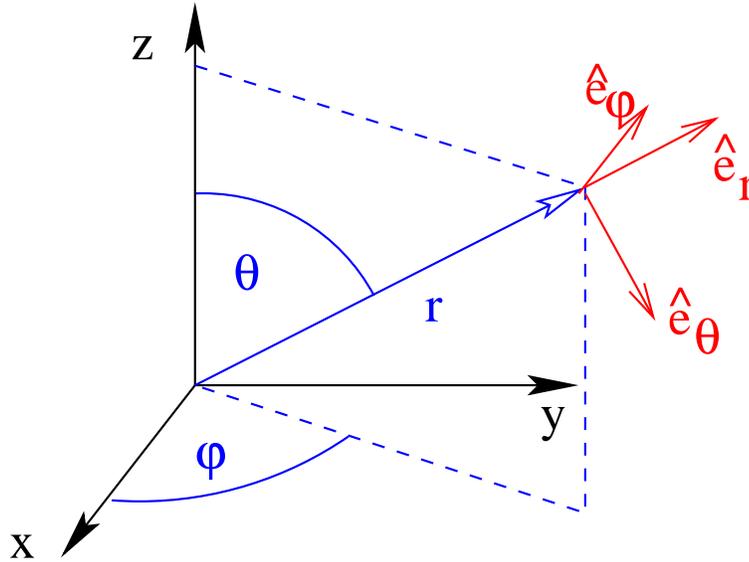


Abbildung 2.2: Vektor in Kugelkoordinaten

2.2 Drehimpulse in der Ortsdarstellung

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt diskutiert wurde, spielt die Erhaltung des Drehimpulses eine sehr wichtige Rolle bei der Bewegung von Teilchen in einem zentralen Kraftfeld. Zur Beschreibung von solchen zentralen Kraftfeldern sind in der Regel Kugelkoordinaten zur Beschreibung der Teilchenbewegung das geeignete Mittel. Ein erstes Ziel in diesem Abschnitt besteht nun darin, die Drehimpulsoperatoren der Quantenmechanik in der Ortsdarstellung mit Hilfe dieser Kugelkoordinaten explizit darzustellen.

Die Definition der Kugelkoordinaten r , ϑ und φ für einen Ortsvektor ist in Abb. 2.2 skizziert. Der Zusammenhang zwischen den kartesischen Koordinaten x , y und z und den entsprechenden Kugelkoordinaten eines Vektors ist danach durch

$$\begin{aligned} x &= r \sin \vartheta \cos \varphi \\ y &= r \sin \vartheta \sin \varphi \\ z &= r \cos \vartheta, \end{aligned} \tag{2.2.25}$$

beschrieben. Damit können wir nun die Differentialformen bilden und erhalten z.B. für

$$\begin{aligned} dx &= \frac{d}{dr}x(r, \vartheta, \varphi) dr + \frac{d}{d\vartheta}x(r, \vartheta, \varphi) d\vartheta + \frac{d}{d\varphi}x(r, \vartheta, \varphi) d\varphi \\ &= \sin \vartheta \cos \varphi dr + r \cos \vartheta \cos \varphi d\vartheta - r \sin \vartheta \sin \varphi d\varphi. \end{aligned}$$

Entsprechendes gilt für dy und dz , sodass wir insgesamt schreiben können

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \sin \vartheta \cos \varphi, & \cos \vartheta \cos \varphi, & -\sin \varphi \\ \sin \vartheta \sin \varphi, & \cos \vartheta \sin \varphi, & \cos \varphi \\ \cos \vartheta, & -\sin \vartheta, & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dr \\ r d\vartheta \\ r \sin \vartheta d\varphi \end{pmatrix} \\ &= \mathcal{O} \begin{pmatrix} dr \\ r d\vartheta \\ r \sin \vartheta d\varphi \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.2.26)$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, dass die so definierte Matrix \mathcal{O} eine orthogonale Matrix ist mit

$$\mathcal{O}^{-1} = \mathcal{O}^t,$$

wobei \mathcal{O}^t die transponierte Matrix bezeichnet. Damit ergibt sich für die Umkehrtransformation

$$\begin{pmatrix} dr \\ r d\vartheta \\ r \sin \vartheta d\varphi \end{pmatrix} = \mathcal{O}^{-1} \begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix},$$

mit

$$\mathcal{O}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{dr}{dx}, & \frac{dr}{dy}, & \frac{dr}{dz} \\ r \frac{d\vartheta}{dx}, & r \frac{d\vartheta}{dy}, & r \frac{d\vartheta}{dz} \\ r \sin \vartheta \frac{d\varphi}{dx}, & r \sin \vartheta \frac{d\varphi}{dy}, & r \sin \vartheta \frac{d\varphi}{dz} \end{pmatrix}.$$

Aus dem Vergleich dieser Matrix mit der transponierten Matrix aus (2.2.26) kann man jetzt z.B. ablesen, dass sich Ableitung von r nach y als erstes Element in der zweiten Zeile der Matrix \mathcal{O} aus (2.2.26) ergibt also

$$\frac{dr}{dy} = \sin \vartheta \sin \varphi.$$

Hiermit und den entsprechenden anderen Ableitungen ergibt sich also

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} &= \frac{dr}{dx} \frac{d}{dr} + \frac{d\vartheta}{dx} \frac{d}{d\vartheta} + \frac{d\varphi}{dx} \frac{d}{d\varphi} \\ &= \sin \vartheta \cos \varphi \frac{d}{dr} + \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{r} \frac{d}{d\vartheta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{d}{d\varphi}, \end{aligned} \quad (2.2.27)$$

sowie

$$\begin{aligned} \frac{d}{dy} &= \sin \vartheta \sin \varphi \frac{d}{dr} + \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{r} \frac{d}{d\vartheta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{d}{d\varphi} \\ \frac{d}{dz} &= \cos \vartheta \frac{d}{dr} - \frac{\sin \vartheta}{r} \frac{d}{d\vartheta}. \end{aligned} \quad (2.2.28)$$

In der Ortsdarstellung erhält man für die z -Komponente des Bahndrehimpulses

$$\begin{aligned} \hat{l}_z &= \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \\ &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{d}{dy} - y \frac{d}{dx} \right) \end{aligned}$$

Setzt man in diese Gleichung die Ausdrücke für die Ableitungen d/dx und d/dy aus Gl. (2.2.27) und (2.2.28) sowie die Darstellung von x und y in Kugelkoordinaten aus (2.2.25) ein, so ergibt sich durch direktes Ausrechnen

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\varphi}. \quad (2.2.29)$$

In ganz ähnlicher Weise erhält man für die in (2.1.12) definierten Operatoren

$$\begin{aligned} \hat{l}^+ &= \hat{l}_x + i\hat{l}_y \\ &= \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{d}{d\vartheta} + i \cot \vartheta \frac{d}{d\varphi} \right), \end{aligned} \quad (2.2.30)$$

$$\begin{aligned} \hat{l}^- &= \hat{l}_x - i\hat{l}_y \\ &= \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{d}{d\vartheta} + i \cot \vartheta \frac{d}{d\varphi} \right), \end{aligned} \quad (2.2.31)$$

Dies führt uns schliesslich zur Darstellung des Operators \hat{l}^2 in Kugelkoordinaten in der Form

$$\begin{aligned} \hat{l}^2 &= \frac{1}{2} (\hat{l}^+ \hat{l}^- + \hat{l}^- \hat{l}^+) + \hat{l}_z^2 \\ &= -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \sin \vartheta \frac{d}{d\vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{d^2}{d\varphi^2} \right). \end{aligned} \quad (2.2.32)$$

Man sieht also, aus der expliziten Darstellung der Operatoren \hat{l}^2 in (2.2.32) und \hat{z}_z in (2.2.29) in Kugelkoordinaten, dass diese ausschließlich auf die Winkelvariablen ϑ und φ wirken. Die gemeinsamen Eigenfunktionen zu diesen Operatoren, die es ja nach (2.1.8) geben muss sind also als Funktionen dieser beiden Variablen auf der Oberfläche einer Kugel um den Koordinatenursprung definiert. Wir bezeichnen diese Eigenfunktionen als **Kugelflächenfunktionen** und stellen sie als Ortsdarstellung der Eigenzustände mit den Quantenzahlen l und m dar in der Form

$$\langle \vartheta, \varphi | lm \rangle = Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (2.2.33)$$

In einem ersten Schritt betrachten wir die Eigenwertgleichung für \hat{l}_z . Mit (2.2.29) gilt:

$$\hat{l}_z Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\varphi} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \hbar m Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (2.2.34)$$

Das zweite Gleichheitszeichen ergibt sich aus der Bestimmung des Eigenwertes zu \hat{l}_z nach (2.1.9). Diese zweite Gleichung stellt eine einfache Differentialgleichung in der Winkelvariablen φ dar mit der Lösung

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = c_{lm} P_{lm}(\vartheta) e^{im\varphi}, \quad (2.2.35)$$

wobei m hier zunächst eine beliebige reelle Zahl sein kann. c_{lm} ist dabei eine Konstante, die wir später bestimmen werden. Die resultierende Funktion muss aber eindeutig definiert sein. Wenn die Winkelvariable φ um den Winkel 2π erhöht wird, befindet man sich wieder auf der gleichen Stelle der Kugeloberfläche und es muss gelten

$$\begin{aligned} Y_{lm}(\vartheta, \varphi + 2\pi) &= c_{lm} P_{lm}(\vartheta) e^{im(\varphi+2\pi)} \\ &= Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = c_{lm} P_{lm}(\vartheta) e^{im\varphi}. \end{aligned}$$

Dies ist genau dann der Fall, wenn

$$e^{im2\pi} = 1,$$

was impliziert, dass m eine ganze Zahl sein muss. Während wir also aus den Überlegungen im Abschnitt 2.1 aus den Kommutatoreigenschaften der Drehimpulsoperatoren geschlossen haben, dass die Quantenzahl m für den Drehimpulsoperator \hat{l}_z ganz oder halbzahlig sein muss liefert uns die explizite Darstellung für den Bahndrehimpulsoperator das Ergebnis, dass m und damit auch l ganzzahlig sind.¹

In einem nächsten Schritt betrachten wir die Eigenwertgleichung für \hat{l}^2 im Fall, dass $m = 0$ ist. In diesem Fall ist die Kugelflächenfunktion also unabhängig vom Azimutwinkel φ und die Differentialgleichung zur Bestimmung der Funktionen $P_{l0}(\vartheta)$ hat die Form

$$\hat{l}^2 P_{l0}(\vartheta) = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \sin \vartheta \frac{d}{d\vartheta} \right\} P_{l0}(\vartheta) = \hbar^2 l(l+1) P_{l0}(\vartheta). \quad (2.2.36)$$

Zur weiteren Behandlung wird die Substitution

$$\vartheta \rightarrow \xi = \cos \vartheta,$$

benutzt, wodurch die Differentialgleichung (2.2.36) transformiert wird in

$$-\frac{d}{d\xi} (1 - \xi^2) \frac{d}{d\xi} P_{l0}(\xi) = l(l+1) P_{l0}(\xi). \quad (2.2.37)$$

Vor einer weiteren Diskussion wollen wir uns davon überzeugen, dass die Eigenfunktionen zu \hat{l}^2 und \hat{l}_z auch Eigenfunktion zum Paritätsoperator \mathcal{P} sind. Dabei ist der Paritätsoperator im 3-dimensionalen Raum eine Verallgemeinerung der Definition für den 1-dimensionalen Raum in (1.7.143) dahingehend, dass neben der x -Koordinate des Ortoperators und Impulsoperators auch die entsprechenden y und z -Komponenten mit -1 multipliziert werden, sodass also

$$\mathcal{P}\vec{r} = -\vec{r} \quad \text{und} \quad \mathcal{P}\vec{p} = -\vec{p}, \quad (2.2.38)$$

¹Wir werden noch sehen, dass es Drehimpulsoperatoren gibt, die auch die entsprechenden Kommutatorrelationen erfüllen, aber mit halbzahligem Quantenzahlen realisiert sind. Ein Beispiel ist der Spin des Elektrons. Wir sehen an dem Ergebnis hier, dass dieser halbzahlige Spin nicht von einer Bahnbewegung herrühren kann.

das System also am Koordinatenursprung gespiegelt wird. Eine zweifache Anwendung des Paritätsoperators führt das System wieder in den Ausgangszustand zurück ($\mathcal{P}^2 = 1$) sodass die Eigenwerte des Paritätsoperators (genau so wie im 1-dimensionalen Fall) nur +1 oder -1 sein können. Ausgedrückt in Kugelkoordinaten bedeutet die Anwendung des Paritätsoperators

$$\mathcal{P}f(r, \vartheta, \varphi) = f(r, \pi - \vartheta, \varphi + \pi) \quad \text{und} \quad \mathcal{P} \cos \vartheta = \cos(\pi - \vartheta) = -\cos \vartheta. \quad (2.2.39)$$

Dabei ist $f(r, \vartheta, \varphi)$ eine beliebige Funktion des Ortsvektors \vec{r} , dargestellt in den Kugelkoordinaten.

Aus der Definition des Paritätsoperators in (2.2.38) ist klar, dass der Paritätsoperator mit \hat{l}_z kommutiert. Es gilt ja

$$\begin{aligned} \mathcal{P}\hat{l}_z &= \mathcal{P}(\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) \\ &= ((-\hat{x})(-\hat{p}_y) - (-\hat{y})(-\hat{p}_x))\mathcal{P} \\ &= \hat{l}_z\mathcal{P}. \end{aligned} \quad (2.2.40)$$

Der Paritätsoperator kommutiert also mit \hat{l}_z . Dies gilt aber ebenso für die beiden anderen Komponenten \hat{l}_x und \hat{l}_y genau so wie für die Quadrate all dieser kartesischen Komponenten des Drehimpulsoperators. Damit kommutiert aber \mathcal{P} mit dem Operator \hat{l}^2 und es gibt ein gemeinsames Eigenfunktionssystem zu diesen 3 Operatoren.

Nach diesem kleinen Einschub kehren wir zurück zur Differentialgleichung (2.2.37) und machen für die Funktion $P_{l0}(\xi)$ den Ansatz einer Reihe

$$P_{l0}(\xi) = \sum_k a_k \xi^k, \quad (2.2.41)$$

Da das Argument dieser Reihe $\xi = \cos \vartheta$ ist, gilt wegen (2.2.39)

$$\mathcal{P}P_{l0}(\xi) = P_{l0}(-\xi),$$

und P_{l0} ist genau dann eine Eigenfunktion von \mathcal{P} wenn der Ansatz (2.2.41) entweder nur geradzahlige Exponenten k oder nur ungeradzahlige Exponenten enthält. Im ersten Fall wäre P_{l0} Eigenzustand zum Paritätsoperator mit Eigenwert +1, besitzt also positive Parität, im anderen Fall wäre die Parität negativ.

Setzt man den Ansatz (2.2.41) in (2.2.37) ein, so ergibt sich für die Koeffizienten

$$(k+2)(k+1)a_{k+2} - k(k+1)a_k = -l(l+1)a_k,$$

beziehungsweise die Rekursionsformel

$$a_{k+2} = \frac{k(k+1) - l(l+1)}{(k+2)(k+1)} a_k. \quad (2.2.42)$$

Diese Rekursionsformel bricht ab für $k = l$, sodass die Lösungsfunktionen P_{l0} (2.2.41) Polynome vom Grade l in der Variablen $\xi = \cos \vartheta$ sind. Wegen der Feststellung, dass die P_{l0} auch Eigenfunktionen zum Paritätsoperator sind, treten bei geraden Zahlen l nur gerade Potenzen ($k = 0, 2, \dots, l$) auf während bei ungeradem Wert für l nur ungerade Potenzen ($k = 1, 3, \dots, l$) auftreten. Damit gilt also, die Eigenwertgleichung

$$\mathcal{P}P_{l0}(\xi) = (-1)^l P_{l0}(\xi) \quad (2.2.43)$$

Durch die Rekursionsformel (2.2.42) sind die Funktionen $P_{l0}(\cos \vartheta)$ bis auf eine globale Konstante definiert und tragen den Namen Legendrepolynome. Als Beispiele führen wir an

$$\begin{aligned} P_{00}(\cos \vartheta) &= 1, \\ P_{10}(\cos \vartheta) &= \cos \vartheta, \\ P_{20}(\cos \vartheta) &= \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2}, \\ P_{30}(\cos \vartheta) &= \frac{5}{2} \cos^3 \vartheta - \frac{3}{2} \cos \vartheta. \end{aligned} \quad (2.2.44)$$

Damit definieren wir die entsprechenden Kugelflächenfunktionen nach (2.2.35)

$$\begin{aligned} Y_{00}(\vartheta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \\ Y_{10}(\vartheta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta, \\ Y_{20}(\vartheta, \varphi) &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2} \right), \\ Y_{30}(\vartheta, \varphi) &= \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \left(\frac{5}{2} \cos^3 \vartheta - \frac{3}{2} \cos \vartheta \right). \end{aligned} \quad (2.2.45)$$

Die Koeffizienten c_{lm} sind dabei so definiert, dass die Kugelflächenfunktionen normiert sind gemäß

$$\begin{aligned} \langle l'0 | l0 \rangle &= \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta}_{= \int d\Omega} \langle l'0 | \vartheta, \varphi \rangle \langle \vartheta, \varphi | l0 \rangle \\ &= \int d\Omega Y_{l'0}^*(\vartheta, \varphi) Y_{l0}(\vartheta, \varphi) \\ &= \delta_{l'l}. \end{aligned} \quad (2.2.46)$$

Damit sind die Kugelflächenfunktionen aber nur für $m = 0$ definiert. Es verbleibt uns noch die Aufgabe, die entsprechenden Funktionen für $m \neq 0$ zu generieren. Wir wollen dies an einem konkreten Beispiel, nämlich der Bestimmung von Y_{11} also der Eigenfunktion für $l = 1$ und $m = 1$ diskutieren:

Nach unseren allgemeinen Überlegungen im Abschnitt 1.1 gilt ja (siehe (2.1.22))

$$\hat{l}^+ |l, m\rangle = \hbar \sqrt{(l-m)(l+m+1)} |l, m+1\rangle,$$

also insbesondere

$$\hat{l}^+ |1, 0\rangle = \hbar \sqrt{2} |1, 1\rangle$$

und

$$\hbar \sqrt{2} Y_{11} = \hbar \sqrt{2} \langle \vartheta, \varphi | 1, 1 \rangle = \hat{l}^+ \langle \vartheta, \varphi | 1, 0 \rangle = \hat{l}^+ Y_{10}.$$

Wir benutzen die explizite Darstellung des Operators \hat{l}^+ in Kugelkoordinaten in (2.2.30) und erhalten

$$\begin{aligned} \hat{l}^+ Y_{10} &= \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{d}{d\vartheta} + i \cot \vartheta \frac{d}{d\varphi} \right) \left(\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta \right) \\ &= \hbar e^{i\varphi} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} (-\sin \vartheta). \end{aligned}$$

Damit ergibt sich

$$Y_{11}(\vartheta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{i\varphi}. \quad (2.2.47)$$

In analoger Weise kann man also alle Kugelflächenfunktionen Y_{lm} durch ein- oder mehrmaliges Anwenden der Operatoren \hat{l}^+ bzw. \hat{l}^- aus den zugehörigen Y_{l0} generieren. Weitere Beispiele sind

$$\begin{aligned} Y_{21}(\vartheta, \varphi) &= -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi}, \\ Y_{22}(\vartheta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta e^{i\varphi}. \end{aligned} \quad (2.2.48)$$

Dabei ist die Abhängigkeit der Kugelflächenfunktionen vom Winkel ϑ für $m \neq 0$ nicht durch die Legendre Polynome P_{l0} sondern durch die sogenannten **assozierten Legendre Funktionen** P_{lm} definiert.

Wert zu erwähnen ist, dass natürlich auch die Operatoren \hat{l}^+ bzw. \hat{l}^- mit dem Paritätsoperator vertauschen, sodass eine Anwendung dieser Operatoren an der Parität der Funktionen, auf denen sie angewandt werden nichts ändert. Es gilt also in Anlehnung an (2.2.43) allgemein

$$\mathcal{P} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = Y_{lm}(\pi - \vartheta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (2.2.49)$$

Die Kugelflächenfunktionen bilden ein System von orthonormalen Funktionen auf der Oberfläche einer Kugel, d.h. die Relation (2.2.46) gilt auch für m und m ungleich null.

Darüber hinaus sind die Kugelflächenfunktionen aber auch ein vollständiges Funktionensystem. Dies bedeutet, dass jede beliebige Funktion $Z(\vartheta, \varphi)$, die stetig auf einer Kugeloberfläche definiert ist, kann mit Hilfe dieser Kugelflächenfunktionen dargestellt werden. Es gilt nämlich

$$\begin{aligned}
 Z(\vartheta, \varphi) &= \langle \vartheta, \varphi | Z \rangle \\
 &= \sum_{l,m} \langle \vartheta, \varphi | lm \rangle \underbrace{\langle lm | Z \rangle}_{:=z_{lm}} \\
 &= \sum_{lm} z_{lm} Y_{lm}(\vartheta, \varphi).
 \end{aligned} \tag{2.2.50}$$

Die Entwicklungskoeffizienten z_{lm} erhält man dabei durch das Skalarprodukt

$$\begin{aligned}
 z_{lm} &= \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta}_{= \int d\Omega} \langle lm | \vartheta, \varphi \rangle \langle \vartheta, \varphi | Z \rangle \\
 &= \int d\Omega Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) Z(\vartheta, \varphi).
 \end{aligned} \tag{2.2.51}$$

2.3 Zentralfeldprobleme in der Quantenmechanik

Die Bewegung eines Teilchens in einem zentralen Kraftfeld wird durch ein Potential $V(r)$ beschrieben, das nur vom Abstand r des Teilchens vom Kraftzentrum, welches mit dem Koordinatenursprung identisch sein soll, abhängt. Bereits im Abschnitt 2.1 haben wir gezeigt, dass der Hamiltonoperator eines solchen Systems mit den Drehimpulsoperatoren \hat{L}^2 und \hat{L}_z vertauscht, was ja bedeutet, dass der Hamiltonoperator, \hat{L}^2 und \hat{L}_z ein gemeinsames Eigenfunktionssystem besitzen. Das heisst aber, dass die Lösungen der stationären Schrödingergleichung, also die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators, so gewählt werden können, dass bei der Ortsdarstellung dieser Lösungen in Kugelkoordinaten der Winkelanteil der Wellenfunktion $\Psi(r, \vartheta, \varphi)$ durch die Kugelflächenfunktionen gegeben ist, die ja nach den Ausführungen im vorhergehenden Abschnitt gerade die Eigenfunktionen zu \hat{L}^2 und \hat{L}_z darstellen. Die Wellenfunktionen besitzen also die Gestalt

$$\langle r, \vartheta, \varphi | \Psi_{Elm} \rangle = \Psi_{Elm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{Elm}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (2.3.52)$$

Die Indizes E, l, m an dieser Wellenfunktion beziehen sich auf die entsprechenden Eigenwerte für den Hamiltonoperator, E , den Betrag des Drehimpulses, l , und seiner Projektion auf die z -Achse. Den Radialanteil dieser Wellenfunktion, $R_{Elm}(r)$, erhalten wir durch die Lösung der stationären Schrödingergleichung für ein Teilchen der Masse μ im Potential $V(r)$ des zentralen Kraftfeldes

$$\begin{aligned} \hat{H} \Psi_{Elm}(r, \vartheta, \varphi) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) \right] \Psi_{Elm}(r, \vartheta, \varphi) \\ &= E \Psi_{Elm}(r, \vartheta, \varphi). \end{aligned} \quad (2.3.53)$$

Dabei bezeichnet Δ den **Laplace Operator**, die Summe der zweiten Ableitungen nach den kartesischen Koordinaten

$$\Delta = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}. \quad (2.3.54)$$

Für die Behandlung von Zentralfeldproblemen bietet es sich natürlich an, auch diesen Laplace Operator in Kugelkoordinaten darzustellen. Dies ergibt

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{1}{r^2} \underbrace{\left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \sin \vartheta \frac{d}{d\vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{d^2}{d\varphi^2} \right]}_{=-\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}}. \quad (2.3.55)$$

Der Term in Abhängigkeit von den Winkelvariablen ϑ und φ ist proportional zum Operator \hat{L}^2 aus (2.2.32). Damit ergibt sich für den Hamiltonoperator in der Ortsdarstellung mit den Kugelkoordinaten die Gestalt

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r). \quad (2.3.56)$$

Wendet man diesen Hamiltonoperator auf die Wellenfunktion von (2.3.52) an, so kann man den Operator \hat{L}^2 durch den zugehörigen Eigenwert ersetzen und erhält für die stationäre Schrödingergleichung (2.3.53)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_{Elm}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = E R_{Elm}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (2.3.57)$$

Man kann nun auf beiden Seiten der Gleichung den winkelabhängigen Faktor $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ eliminieren² und erhält eine Gleichung für den Radialteil $R_{Elm}(r)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_{Elm}(r) = E R_{Elm}(r). \quad (2.3.58)$$

Diese Bestimmungsgleichung ist offensichtlich unabhängig von der Projektionsquantenzahl m und wir werden diese Quantenzahl im folgenden als Index an der Radialfunktion streichen. Damit sind also sowohl die Radialfunktion als auch die Energieeigenwerte unabhängig von der Projektionsquantenzahl m . Für jeden Energieeigenwert gibt es also Eigenzustände mit $m = -l, \dots, +l$, der Energieeigenwert ist also $2l + 1$ -fach entartet.

Machen wir nun für die Radialfunktion den Ansatz

$$R_{El}(r) = \frac{u_{El}(r)}{r}, \quad (2.3.59)$$

setzen diesen Ansatz in (2.3.58) ein und multiplizieren die Gleichung mit r , so ergibt sich eine Schrödinger Gleichung für $u_{El}(r)$ der Form

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}}_{=V_{eff}(r)} + V(r) \right] u_{El}(r) = E u_{El}(r). \quad (2.3.60)$$

Diese Differentialgleichung zur Bestimmung der Energieeigenwerte hat also die gleiche Form wie die Schrödinger Gleichung für ein ein-dimensionales Problem mit einem effektiven Potential

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}, \quad (2.3.61)$$

das neben dem ursprünglichen Potential $V(r)$ noch einen Zentrifugalanteil besitzt, der vom Betrag des Drehimpulses des Teilchens abhängt und für $l > 0$ zum Koordinatenursprung hin divergiert. Beispiele für solche effektiven Potentiale sind in Abb. 2.3 skizziert.

Für weitere Aussagen zur Lösung der Differentialgleichung (2.3.60) beschränken wir uns auf Potentiale, die für $r \rightarrow 0$ schwächer divergieren als das Zentrifugalpotential,

²Etwas präziser gesagt multiplizieren wir beide Seiten von (2.3.57) mit $Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi)$, integrieren über die Winkel und erhalten wegen der Orthonormalität der Kugelflächenfunktionen (2.3.58)

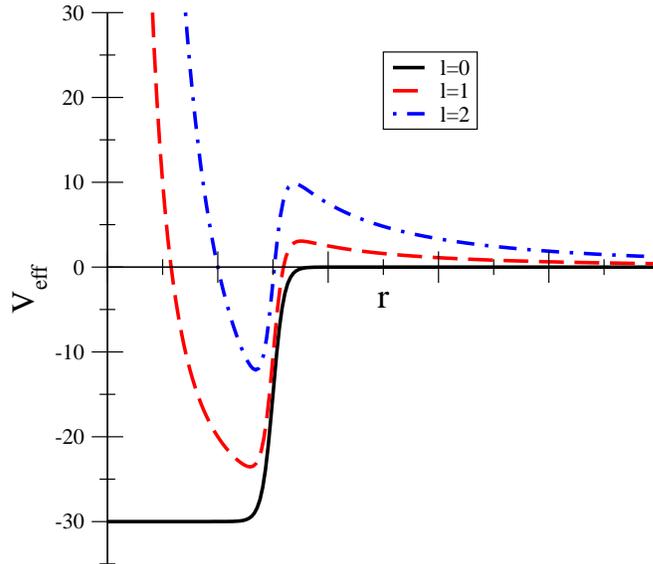


Abbildung 2.3: *Effektives Potential für die radiale Schrödingergleichung nach (2.3.61)*

also schwächer als $1/r^2$. In diesem Fall kann man also bei der Differentialgleichung im Grenzfall $r \rightarrow 0$ den Term mit der konstanten Energie und den Term proportional $V(r)$ gegenüber den weiteren Termen vernachlässigen und erhält also in diesem Grenzfall eine Differentialgleichung der Form

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r) = 0. \quad (2.3.62)$$

Diese Differentialgleichung hat, wie man durch Einsetzen leicht feststellen kann die beiden unabhängigen Lösungen:

$$u_l^{(1)}(r) = r^{l+1} \quad \text{und} \quad u_l^{(2)}(r) = \frac{1}{r^l}. \quad (2.3.63)$$

Die Lösung $u_l^{(2)}(r)$ liefert eine Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(r) \sim u^2/r^2$, die für $r \rightarrow 0$ divergiert und ist deshalb unphysikalisch. Wir schliessen daraus, dass die radiale Funktion $u(r)$ für kleine Wert von r die asymptotische Form

$$\lim_{r \rightarrow 0} u_l(r) = a r^{l+1}, \quad (2.3.64)$$

annimmt.

2.3.1 Konstantes Potential

Als erstes Beispiel für ein Zentralfeldproblem wollen wir den Fall des konstanten, also ortsunabhängigen, Potentials V betrachten. Dies schliesst natürlich auch den Fall $V = 0$

ein. In diesem Fall erhalten wir für die Radialfunktion $R_{El}(r)$ in Anlehnung an (2.3.58) die radiale Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + (V - E) \right] R_{El}(r) = 0.$$

Multipliziert man diese Gleichung mit $(-2\mu/\hbar^2)$ und definiert

$$k = \frac{\sqrt{2\mu(E - V)}}{\hbar}, \quad (2.3.65)$$

(dazu werden wir hier und im folgenden annehmen, dass $V < E$, die Wellenzahl k also reell ist) so ergibt sich die Differentialgleichung

$$\left[\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right] R_{El}(r) = 0.$$

Dividiert man diese Gleichung durch k^2 so stellt man fest, dass sie umgeschrieben werden kann in die Form

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + 1 \right) R_l(\rho) = 0 \quad \text{mit} \quad \rho := kr. \quad (2.3.66)$$

In dieser Gleichung taucht die Energie E gar nicht mehr direkt auf, sondern ist über die Definition von k in der Variablen ρ enthalten. Da in dieser Gleichung auch die Variable r nur in der Produktform $\rho = kr$ erscheint, hängen natürlich auch die Lösungen der Differentialgleichung, R_l lediglich von dem Argument ρ ab.

Alternativ können wir natürlich auch in diesem Fall, wie in (2.3.59) den Ansatz

$$R_l(\rho) = \frac{u_l(\rho)}{\rho}$$

betrachten und erhalten eine Differentialgleichung für $u_l(\rho)$

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + 1 \right) u_l(\rho) = 0.$$

Speziell für den Fall $l = 0$ sind 2 unabhängige Lösungen gegeben durch

$$\begin{aligned} u_0^{(1)}(\rho) &= \sin \rho \\ u_0^{(2)}(\rho) &= -\cos \rho. \end{aligned}$$

Dabei entspricht die Lösung $u_0^{(1)}$, wie auch in (2.3.63) der regulären Lösung, die sich für $\rho \rightarrow 0$ proportional ρ^1 verhält, während $u_0^{(2)}$ in dem Grenzfall $\rho \rightarrow 0$, die entsprechende

irreguläre Lösung darstellt. Die entsprechenden Radialfunktionen sind dann gegeben durch

$$\begin{aligned} j_0(\rho) &= \frac{u_0^{(1)}(\rho)}{\rho} = \frac{\sin \rho}{\rho}, \\ n_0(\rho) &= \frac{u_0^{(2)}(\rho)}{\rho} = \frac{-\cos \rho}{\rho}. \end{aligned} \quad (2.3.67)$$

und tragen den Namen Sphärische Besselfunktionen der ersten Art (j_l) und der zweiten Art (n_l). Häufig werden die regulären Lösungen (j_l) auch einfach mit dem Namen Besselfunktionen bezeichnet, während die am Koordinatenursprung irregulären Lösungen, n_l , den Namen Neumannfunktionen tragen.

Für den Fall $l = 1$ ergibt sich die reguläre Besselfunktion in der Form

$$j_1(\rho) = \frac{\sin \rho}{\rho^2} - \frac{\cos \rho}{\rho}. \quad (2.3.68)$$

Durch die Reihenentwicklung der trigonometrischen Funktionen sin und cos findet man

$$\begin{aligned} j_1(\rho) &= \frac{1}{\rho^2} \left[\rho - \frac{1}{3!} \rho^3 + \dots \right] - \frac{1}{\rho} \left[1 - \frac{1}{2!} \rho^2 + \dots \right] \\ &= \frac{1}{\rho} \left[\frac{1}{3} \rho^2 + \dots \right] \end{aligned}$$

sodass sich j_1 für $\rho \rightarrow 0$ regulär nämlich proportional ρ^l verhält. Ausgehend von diesen Besselfunktionen j_0 und j_1 kann man auch die sphärischen Besselfunktionen für $l > 1$ bestimmen über die Rekursionsformel

$$j_{l+1}(\rho) = \frac{2l+1}{\rho} j_l(\rho) - j_{l-1}(\rho). \quad (2.3.69)$$

Eine spezielle Anwendung ergibt sich noch für den Fall, des sphärischen Kastenpotentials mit dem Radius R in der Form

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{für } r \leq R \\ \infty & \text{für } r > R \end{cases}$$

In diesem Fall müssen die Lösungen der stationären Schrödingergleichung für das freie Teilchen im Bereich $r \leq R$ die Randbedingung

$$R_{El}(R) = j_l(\rho = k_{El}R) = 0, \quad (2.3.70)$$

erfüllen. Für den Fall $l = 0$ sind dies nach (2.3.67) gerade die Nullstellen der Sinusfunktion also

$$k_{E0}R = n\pi \quad \text{bzw.} \quad k_{E0} = k_{n0} = \frac{n\pi}{R}.$$

Für $l > 0$ ergeben sich die entsprechenden Wellenzahlen k_{nl} aus den Nullstellen der jeweiligen Besselfunktionen. Über die Beziehung (2.3.65) erhält man daraus die entsprechenden Energieeigenwerte

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2\mu}.$$

Als Eigenfunktionen des Hamiltonoperators für das Kastenpotential bilden diese Lösungen aber auch ein vollständiges Orthonormalsystem für Wellenfunktionen, die bei $r = R$ verschwinden und eignen sich daher als Basissystem für die Berechnung von gebundenen Zuständen von allgemeinen Potentialen, die innerhalb einer sphärischen Box mit Radius R lokalisiert sind (siehe auch Abschnitt 1.8). Eigenfunktionen des Hamiltonoperators

2.3.2 Sphärischer Harmonischer Oszillator

Die natürliche Erweiterung des Harmonischen Oszillatorpotentials in einer Raumdimension, das im Abschnitt 1.7 behandelt wurde, ist die Bewegung eines Teilchens der Masse μ im Oszillatorpotential in allen 3 Raumrichtungen, das durch

$$V(r) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2, \quad (2.3.71)$$

definiert ist. Auch hier handelt es sich um ein Zentralfeldproblem, sodass wir für die Wellenfunktion den üblichen Ansatz

$$\Psi_{Elm}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{u_{El}(r)}{r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

machen können und zur Bestimmung der radialen Komponenten $u_{El}(r)$ und der zugehörigen Energieeigenwerte E_{nl} die radiale Schrödingergleichung (2.3.60) heranziehen, die sich im Fall des Oszillatorpotentials schreiben lässt

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2 \right] u_{El}(r) = E u_{El}(r). \quad (2.3.72)$$

Für den Fall $l = 0$ ist diese Differentialgleichung identisch mit der stationären Schrödingergleichung für den Harmonischen Oszillator in einer Raumdimension in (1.7.127). Deshalb sind natürlich auch die Lösungen identisch und wir erhalten in Anlehnung an (1.7.141) für die Radialfunktionen

$$u_{j0}(r) = \frac{1}{\sqrt{2^j j! \sqrt{\pi} b}} H_j(q) e^{-\frac{q^2}{2}}, \quad (2.3.73)$$

wobei

$$q = \frac{r}{b} \quad \text{und} \quad b = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}}.$$

Die dazugehörigen Energien sind entsprechend (1.7.140) gegeben durch

$$E_{j0} = \hbar\omega \left(j + \frac{1}{2} \right), \quad \text{für } j = 0, 1, 2, \dots \quad (2.3.74)$$

Im Gegensatz zu den Lösungen für den 1-dimensionalen Oszillator müssen wir für die Radialfunktion u_{j0} in (2.3.73) fordern, dass diese Funktion für $r = 0$ den Wert $u_{j0}(0) = 0$ annimmt. Nur so kann gewährleistet werden, dass die zugehörige Radialfunktion $R_{j0} = u_{j0}(r)/r$ (siehe (2.3.59)) für $r = 0$ nicht divergiert. Damit diese Bedingung $u_{j0}(0) = 0$ erfüllt wird dürfen die Hermite Polynome $H_j(r/b)$ aber nur ungerade Potenzen von r enthalten. Nach unserer Diskussion im Abschnitt 1.7 bedeutet das aber, dass nur ungerade Zahlen $j = 1, 3, 5, \dots$, bzw. $j = 2n + 1$ für $n = 0, 1, 2, \dots$ die Randbedingung für u bei $r = 0$ erfüllen, sodass wir also insgesamt für die Oszillatorzustände mit $l = 0$ erhalten

$$\begin{aligned} E_{n0} &= \hbar\omega \left(2n + \frac{3}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots \\ u_{n0}(r) &= \frac{1}{\sqrt{2^{2n+1}(2n+1)!}\sqrt{\pi}b} H_{2n+1}(q) e^{-\frac{q^2}{2}}. \end{aligned} \quad (2.3.75)$$

Für die Berechnung der Oszillatorzustände mit $l \neq 0$ macht man den Ansatz

$$u_{nl} = c_{nl} X_{nl}(r) r^{l+1} e^{-\frac{r^2}{2b^2}}. \quad (2.3.76)$$

Dabei steht c_{nl} für eine geeignete Normierungskonstante, r^{l+1} sorgt für die richtige Asymptotik für $r \rightarrow 0$ (siehe (2.3.64)), die Exponentialfunktion ist durch die Asymptotik für große Werte von r vorgegeben (siehe die Diskussion im Fall des 1-dimensionalen Oszillators im Abschnitt 1.7) und X_{nl} soll ein Polynom bezeichnen, sodass die asymptotischen Eigenschaften der Radialfunktion nicht beeinflusst werden. Die Lösung der Differentialgleichung liefert dann für dieses Polynome das Ergebnis

$$X_{nl}(r) = L_n^{l+1/2} \left(\frac{r^2}{2b^2} \right), \quad (2.3.77)$$

wobei $L_n^{l+1/2}$ die assoziierten Laguerre Polynome³. Diese Laguerre Polynome sind Polynome vom Grad n im Argument $r^2/2b^2$. Die zugehörigen Energien sind gegeben durch

$$E_{nl} = \hbar\omega \left(2n + l + \frac{3}{2} \right), \quad (2.3.78)$$

was ja mit (2.3.75) konsistent ist.

Es gibt aber auch noch einen alternativen Zugang zur Lösung des Harmonischen Oszillators in 3 Dimensionen. Als Vorarbeit zu dieser Lösung betrachten wir den Fall,

³siehe z.B. Igal Talmi "Simple Models of Complex Nuclei", harwood academic publishers, ISBN 3-7186-0551-1.

dass ein Hamiltonoperator aus 2 Summanden besteht, die auf jeweils unterschiedliche Koordinaten einer Wellenfunktion wirken, also z.B. in der Form

$$\hat{H}(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{x}, \hat{y}) = \hat{h}_x(\hat{p}_x, \hat{x}) + \hat{h}_y(\hat{p}_y, \hat{y}).$$

In diesem Beispiel wirkt also \hat{h}_x nur auf die x -Koordinate eines Teilchens, während \hat{h}_y nur auf die y -Koordinate wirkt. Ein anderes Beispiel wäre der Fall von 2 nicht wechselwirkenden Teilchen, bei denen der eine Summand nur auf die Koordinaten des Teilchens 1 der andere Summand nur auf die des Teilchens 2 wirkt. In einem solchen Fall hat die Eigenwertgleichung für den gesamten Hamiltonoperator, also

$$\hat{H}(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{x}, \hat{y})\Psi(x, y) = E\Psi(x, y)$$

Lösungen in der Form eines Produktes

$$\Psi(x, y) = \Phi_i(x)\Xi_j(y), \quad (2.3.79)$$

wobei die Faktoren Lösungen der Eigenwertproblem für die Summanden sind

$$\begin{aligned} \hat{h}_x(\hat{p}_x, \hat{x})\Phi_i(x) &= \varepsilon_i\Phi_i(x) \\ \hat{h}_y(\hat{p}_y, \hat{y})\Xi_j(y) &= e_j\Xi_j(y), \end{aligned}$$

und die Energie sich als Summe der Energie ergibt

$$E = \varepsilon_i + e_j. \quad (2.3.80)$$

Zum Beweis dieser Behauptung setzen wir den Produktansatz in die Eigenwertgleichung ein

$$\begin{aligned} \hat{H}(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{x}, \hat{y})\Phi_i(x)\Xi_j(y) &= \Xi_j(y)\hat{h}_x\Phi_i(x) + \Phi_i(x)\hat{h}_y\Xi_j(y) \\ &= E\Phi_i(x)\Xi_j(y). \end{aligned}$$

Da der Operator \hat{h}_x nur auf die x -Koordinate wirkt haben wir in der ersten Zeile dieser Gleichung $\Xi_j(y)$ links vom Operator \hat{h}_x geschrieben und ebenso $\Phi_i(x)$ links von \hat{h}_y im zweiten Summanden. Dividiert man diese Gleichung durch das Produkt der Funktionen $\Phi_i(x)\Xi_j(y)$ so ergibt sich

$$\underbrace{\frac{\hat{h}_x\Phi_i(x)}{\Phi_i(x)}}_{=f(x)} + \underbrace{\frac{\hat{h}_y\Xi_j(y)}{\Xi_j(y)}}_{=g(y)} = E.$$

Wir sehen, dass der erste Summand auf der linken Seite dieser Gleichung nur von x abhängen kann ($f(x)$) während der zweite Summand nur von y abhängt. Die Summe ergibt aber eine Konstante E auf der rechten Seite der Gleichung, was bedeutet, dass auch die Summanden jeweils Konstanten sein müssen

$$f(x) = \frac{\hat{h}_x\Phi_i(x)}{\Phi_i(x)} = \varepsilon_i.$$

Multipliziert man diese Gleichung wieder mit $\Phi_i(x)$ so ergibt sich die Eigenwertgleichung für h_x . Entsprechendes gilt für $g(y)$ und wir haben damit gezeigt, dass der Produktansatz (2.3.79) in der Tat eine Lösung ist mit dem Eigenwert E als Summe der entsprechenden Eigenwerte für \hat{h}_x und \hat{h}_y .

Dieses Ergebnis wenden wir nun auf den Hamilton Operator des Harmonischen Oszillators an, der in kartesischen Koordinaten geschrieben die Form

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}_x^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\hat{x}^2}_{=h_x} + \underbrace{\frac{\hat{p}_y^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\hat{y}^2}_{=h_y} + \underbrace{\frac{\hat{p}_z^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\hat{z}^2}_{=h_z} .$$

Der Hamiltonoperator ist also eine Summe von 3 Operatoren, die jeweils nur auf eine kartesische Koordinate wirken. Nach dem gerade gezeigten Ergebnis, ergibt sich damit für die Eigenzustände von \hat{H}

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \Phi_{n_x}(x)\Phi_{n_y}(y)\Phi_{n_z}(z), \quad (2.3.81)$$

wobei die Φ_n die jeweiligen Wellenfunktionen für den Oszillator in einer Dimension darstellen. Der zugehörige Energieeigenwert ergibt sich damit als Summe

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \varepsilon_{n_x} + \varepsilon_{n_y} + \varepsilon_{n_z} = \hbar\omega \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right). \quad (2.3.82)$$

Dabei haben wir die Energieeigenwerte des 1-dimensionalen Harmonischen Oszillators aus (1.7.166) übernommen haben. Konsistent mit der Energieformel aus (2.3.78) erhalten wir genau einen Grundzustand mit der Energie $3/2\hbar\omega$ für $n_x = n_y = n_z = 0$ beziehungsweise $n = l = 0$.

Für den ersten angeregten Zustand gibt es jeweils 3 unabhängige Lösungen mit $E = 5/2\hbar\omega$. Dieser Zustand ist also 3-fach entartet. Im Fall der kartesischen Darstellung sind die 3 Zustände $(n_x = 1, n_y = 0, n_z = 0)$, $(n_x = 0, n_y = 1, n_z = 0)$ und $(n_x = 0, n_y = 0, n_z = 1)$ die natürliche Basis dieses 3-dimensionalen Unterraums, während wir in der sphärischen Darstellung die 3 orthogonalen Zustände $n = 0, l = 1, m = -1$ bzw. $m = 0$ und $m = 1$ haben. Natürlich kann z.B. der sphärische Zustand $n = 0, l = 1, m = -1$ als Linearkombination der 3 kartesischen Basiszustände dargestellt werden, wie auch umgekehrt die kartesischen Zustände in der sphärischen Basis dargestellt werden können.

Der zweite angeregte Zustand ist 6-fach entartet bei einer Energie von $7/2\hbar\omega$. Auch dieses Ergebnis kann leicht sowohl in der kartesischen als auch in der sphärischen Basis verifiziert werden.

2.4 Das Wasserstoffatom

Das Wasserstoffatom besteht aus einem Atomkern, der für den normalen Wasserstoff einfach durch ein Proton gegeben ist, mit der Masse m_p , und einem Elektron mit der Masse m_e . Vernachlässigen wir zunächst einmal die magnetischen Wechselwirkungen, die durch die magnetischen Momente der Protonen und Elektronen bewirkt werden, so werden Proton und Elektron allein durch die Coulomb Wechselwirkung zwischen der positiven Ladung des Protons und der negativen Ladung des Elektrons zusammengehalten. Die Hamiltonfunktion dieses Systems aus zwei Teilchen ergibt sich also als die Summe der kinetischen Energien des Protons und des Elektrons plus dem attraktiven Coulomb Potential zwischen diesen beiden Teilchen. Bezeichnet man mit \vec{p}_p , \vec{p}_e und \vec{r}_p , \vec{r}_e die Impuls- und Ortsvektoren dieser Teilchen, so ergibt sich die Hamiltonfunktion zu

$$H = \frac{\vec{p}_p^2}{2m_p} + \frac{\vec{p}_e^2}{2m_e} - \frac{\tilde{e}^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_p|}. \quad (2.4.83)$$

Dabei steht \tilde{e} für die Elementarladung, also den Betrag der Ladung eines Elektrons oder eines Protons. Im SI System ist diese Elementarladung durch

$$\tilde{e} = 1.60217 \cdot 10^{-19} \text{ C},$$

gegeben und die Influenzkonstante hat den Wert

$$\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12} \frac{\text{C}}{\text{Vm}}.$$

In der Atom-, Kern- und Teilchenphysik wird häufig das Gauß'sche Maßsystem benutzt. Man ersetzt dazu in (2.4.83)

$$\frac{\tilde{e}^2}{4\pi\epsilon_0} \rightarrow e^2 \quad (2.4.84)$$

und gibt Energien in Einheiten der Elementarladung e mal einer Beschleunigungsspannung in Volt an, also z.B. in Einheiten "eV" an. Da sich durch diese Ersetzung einige Ausdrücke einfacher formulieren lassen und um den Vergleich mit Lehrbüchern zu diesem Thema zu vereinfachen, soll auch in diesem Abschnitt das Gauß'sche System benutzt werden.

Außerdem haben wir bereits im ersten Semester bei der Diskussion von Vielteilchensystemen gesehen, dass die Beschreibung von 2 Massenpunkten, auf die nur eine Kraft zwischen diesen beiden Punkten wirkt, am besten in den Koordinaten des Schwerpunktes des Systems und der Relativkoordinate beschrieben wird. Wir transformieren also die Ortsvektoren des Atomkerns und des Elektrons auf die Koordinaten des Schwerpunktvektors

$$\vec{R} = \frac{m_e \vec{r}_e + m_p \vec{r}_p}{m_e + m_p},$$

und die Koordinaten des Relativvektors

$$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_p.$$

In diesen Schwerpunkts- und Relativkoordinaten lautet die Hamiltonfunktion

$$H = \frac{\vec{P}_{cm}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}. \quad (2.4.85)$$

Dabei steht \vec{P}_{cm} für den Impuls der Bewegung des Schwerpunktes, $M = m_e + m_p$ für die Gesamtmasse, \vec{p} für den Impuls der Relativbewegung und μ für die sogenannte reduzierte Masse mit

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu} &= \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p}, \quad \text{bzw.} \\ \mu &= \frac{m_e m_p}{M}. \end{aligned} \quad (2.4.86)$$

Für die Behandlung des Problems im Rahmen der Quantenmechanik bestimmen wir ausgehend von dieser Hamiltonfunktion den entsprechenden Hamiltonoperator. In der Ortsdarstellung ersetzen wir

$$\vec{P}_{cm} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_R \quad \text{und} \quad \vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_r,$$

wobei $\vec{\nabla}_R$ den Operator des Gradienten bezüglich der Schwerpunktskoordinaten und $\vec{\nabla}_r$ den bezogen auf die Relativkoordinate bezeichnet. Damit ergibt sich der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2 \Delta_R}{2M}}_{=\hat{H}_{cm}} - \underbrace{\frac{\hbar^2 \Delta_r}{2\mu}}_{=\hat{H}_r} - \frac{e^2}{r}, \quad (2.4.87)$$

mit dem Laplace Operator Δ_R (Δ_r) für die Schwerpunkts- (Relativ-) koordinaten.

Der gesamte Hamiltonoperator ist also eine Summe aus 2 Termen, wobei der erste Summand \hat{H}_{cm} nur auf die Koordinaten des Schwerpunktvektors und der zweite Summand, \hat{H}_r nur auf die des Relativvektors wirkt.

Wie wir im vorhergehenden Abschnitt 2.3 gesehen haben gibt es in diesem Fall für die stationäre Schrödingergleichung Lösungen in der Form

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \phi(\vec{r})\chi(\vec{R}).$$

Der Teil der Wellenfunktion, der die Abhängigkeit von der Schwerpunktskoordinate beschreibt ergibt sich als Lösung der Schrödinger Gleichung

$$-\frac{\hbar^2 \Delta_R}{2M} \chi(\vec{R}) = E_{cm} \chi(\vec{R}). \quad (2.4.88)$$

Dies ist die Schrödinger Gleichung für ein freies Teilchen der Masse M . Die Lösungen sind durch ebene Wellen gegeben der Form

$$\chi(\vec{R}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{K}\vec{R}},$$

mit einem Wellenzahlvektor \vec{K} und einer zugehörigen kinetischen Energie dieser Bewegung des Gesamtatoms

$$E_{cm} = \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2M}.$$

Sehr viel interessanter ist natürlich die innere Struktur des Atoms, die durch die Schrödinger Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r - \frac{e^2}{r} \right\} \phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}), \quad (2.4.89)$$

beschrieben wird. Diese Gleichung hat die Struktur einer Schrödinger Gleichung für ein Teilchen der Masse μ , das sich in einem zentralen Kraftfeld, beschrieben durch das Coulomb Potential, bewegt. Durch die Faktorisierung der Gesamtwellenfunktion in einen Anteil für Schwerpunkts- und Relativkoordinaten ist also das Zweiteilchenproblem des Wasserstoffatoms auf die Gleichung eines Einteilchenproblems reduziert worden.

Zu beachten ist dabei lediglich, dass die Koordinaten des Relativvektors die relevanten Freiheitsgrade beschreiben und dass die Masse für dieses Einteilchenproblem durch die reduzierte Masse μ beschrieben wird. Im Fall des "normalen" Wasserstoffatoms ist die Masse des Atomkerns etwa 2000 mal so groß wie die des Elektrons, da ja mit der Lichtgeschwindigkeit c für die Ruheenergie dieser Teilchen gilt

$$m_p c^2 = 938 \text{ MeV} \quad \text{und} \quad m_e c^2 = 0.511 \text{ MeV}.$$

In diesem Fall ist der Vektor des Schwerpunktes des Systems praktisch identisch mit dem Ortsvektor des Protons und die reduzierte Masse (siehe (2.4.86)) praktisch identisch mit der Masse des Elektrons

$$\mu c^2 = 0.5107 \text{ MeV}.$$

Mit der Schrödinger Gleichung (2.4.89) können wir aber auch exotischere Atome beschreiben, wie z.B. das myonische Atom. Dabei wird das Elektron ersetzt durch ein **Myon**. Ein Myon ist ein Elementarteilchen wie das Elektron. Es gehört ebenfalls zu den **Leptonen** und hat die gleiche Ladung. Lediglich seine Masse ist erheblich größer mit $m_{my} c^2 = 105 \text{ MeV}$, so dass die reduzierte Masse für das myonische Atom mit $\mu c^2 = 94 \text{ MeV}$ deutlich kleiner ist als $m_{my} c^2$.

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir gesehen, dass die Lösungen einer stationären Schrödinger Gleichung für ein zentrales Kraftfeld wie z.B. in (2.4.89) faktorisiert werden

kann in der Form (siehe (2.3.52) und (2.3.59))

$$\phi_{nlm}(\vec{r}) = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (2.4.90)$$

mit den Kugelflächenfunktionen Y_{lm} und einer Radialfunktion u_{nl} , die im Fall des Wasserstoffatoms bestimmt wird aus der Lösung der radialen Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} \right\} u_{nl}(r) = E_{nl} u_{nl}(r), \quad (2.4.91)$$

wobei die Quantenzahl n eingeführt wurde, um die verschiedenen Lösungen dieser Gleichung bei gegebenem l zu unterscheiden.

Bevor wir uns der expliziten Lösung dieser Gleichung zuwenden, wollen wir die Energie für den tiefsten gebundenen Zustand abschätzen. Da der Zentrifugalterm in der Gleichung (2.4.91) für $l > 0$ einen repulsiven Beitrag zur Energie liefert, ist es klar, dass wir den energetisch tiefsten Zustand für $l = 0$ erwarten. In diesem Fall besteht der Hamiltonoperator nur aus einem Beitrag der radialen kinetischen Energie, der positiv sein wird, und dem attraktiven Energiebeitrag des Coulomb Potentials.

Je näher das Elektron am Atomkern ist, um so attraktiver ist der Beitrag des Coulomb Potentials. Im Abstand r_0 beträgt ja der Wert dieses Coulomb Potentials

$$V_0 = -\frac{e^2}{r_0}.$$

Schränkt man aber den Aufenthaltsort des Elektrons auf einen Bereich $r \leq r_0$ ein, um einen möglichst attraktiven Erwartungswert für das Coulomb Potential zu erzielen, so muss man die Heisenbergsche Unschärferelation für die Orts - Impulsunschärfe beachten. Eine Einschränkung auf das Intervall $-r_0 \leq r \leq r_0$, also $\Delta^2(r) = 4r_0^2$ hat wegen der Unschärferelation

$$\Delta^2(p)\Delta^2(r) \geq \frac{\hbar^2}{4},$$

zur Folge, dass

$$\Delta^2(p) = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = \langle p^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{r_0^2},$$

sein muss. Dabei haben wir benutzt, dass der Erwartungswert für den Impuls $\langle p \rangle = 0$ sein wird. Je kleiner r_0 um so größer wird also der Erwartungswert des Impulsquadrates, $\langle p^2 \rangle$, sein und entsprechend positiver die kinetische Energie

$$T_0 = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2}.$$

Zur Abschätzung der minimalen Energie fassen wir die Summe aus dieser kinetischen Energie und der potenziellen Energie zusammen

$$E(r_0) = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} - \frac{e^2}{r_0}, \quad (2.4.92)$$

und bestimmen den Wert von r_0 an dem diese Funktion minimal ist

$$\frac{dE}{dr_0} = -\frac{\hbar^2}{\mu r_0^3} + \frac{e^2}{r_0^2} = 0$$

was zu einem Wert für

$$r_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = 0.53 \times 10^{-10} \text{ m}, \quad (2.4.93)$$

führt. Der numerisch Wert von 0.53 Angstrom ergibt sich, wenn man die reduzierte Masse μ für das Elektron, also für das gewöhnliche Wasserstoffatom einsetzt. Diesen Ausdruck für r_0 bezeichnet man auch als den **Bohr'schen Radius** für das Wasserstoffatom.

Berechnet man die Energie für diesen Wert von r_0 nach (2.4.92), so ergibt sich

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} - \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \\ &= -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \\ &= -13.5 \text{ eV} \end{aligned} \quad (2.4.94)$$

Der numerische Wert für die Energie von -13.5 eV ergibt sich wieder für den Fall des normalen Wasserstoffatoms. Bemerkenswert am Ausdruck in der ersten Zeile ist, dass der Wert für die potenzielle Energie mit dem Wert der kinetischen Energie verknüpft ist durch

$$T_0 = -\frac{1}{2}V_0.$$

Dies entspricht der Vorhersage des Virialsatzes für ein Potential der Form $1/r$ in der klassischen Mechanik. (siehe Abschnitt 3.4 aus der Vorlesung Physik I).

Den Ausdruck (2.4.94) kann man einfach umschreiben in

$$E_0 = -\frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \mu c^2, \quad (2.4.95)$$

wobei der Quotient

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{\tilde{e}^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}, \quad (2.4.96)$$

die sogenannte **Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante**, ein dimensionslose Zahl bestehend aus Naturkonstanten, bezeichnet.

Betrachtet man jetzt ein exotisches Atom, wie z.B. ein myonisches Atom, mit einem schweren Lepton, also einem größeren Wert für die reduzierte Masse μ , so wird aus diesen Überlegungen deutlich, dass die kinetische Energie bei gleichem Wert für p^2 kleiner sein wird als im Fall des Elektrons. Das Minimum der Funktion $E(r_0)$ wir

also bei einem kleineren Radius auftreten (siehe (2.4.93)) was gleichzeitig zu mehr Bindungsenergie, also einem negativeren Wert für $E(r_0)$ führt (siehe (2.4.95)).

Nach dieser Abschätzung wenden wir uns nun wieder der Lösung der radialen Gleichung (2.4.91) für gebundene Zustände, also negativen Werten für E_{nl} zu. Dazu führen wir eine Substitution der Koordinate r durch auf die dimensionslose Variable

$$\rho = \sqrt{\frac{8\mu(-E_{nl})}{\hbar^2}} r. \quad (2.4.97)$$

Damit bringen wir (2.4.91) auf die Form

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right\} u_{nl}(\rho) = 0, \quad (2.4.98)$$

mit

$$\lambda := \frac{e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2(-E_{nl})}}. \quad (2.4.99)$$

Zunächst betrachten wir die Asymptotik dieser Gleichung für große Werte von r bzw. ρ . Bei dieser asymptotischen Betrachtung können also die Terme proportional zu $1/\rho$ und $1/\rho^2$ vernachlässigt werden. Dadurch reduziert sich (2.4.98) auf

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1}{4} \right\} u_{nl}(\rho) = 0, \quad (2.4.100)$$

mit den Lösungen

$$u_{nl,1} = e^{-\rho/2} \quad \text{und} \quad u_{nl,2} = e^{+\rho/2}.$$

Da die Lösung $u_{nl,2}$ zu Wahrscheinlichkeitsdichten führt, die für große Werte von r divergieren hat die reguläre Lösung also die Asymptotik der Form $u_{nl,1}$. Zusammen mit dem Verhalten bei kleinen Werten von r bzw. ρ , das wir bereits im vorhergehenden Abschnitt gefunden haben (siehe (2.3.64)) ergibt sich also der Ansatz

$$u_{nl} = \rho^{l+1} e^{-\rho/2} H_{nl}(\rho). \quad (2.4.101)$$

Wir sehen auch in diesem Fall, dass die Lösung der Schrödinger Gleichung für negative Energien, also gebundene Elektronen, durch die Asymptotik für $r \rightarrow 0$ und $r \rightarrow \infty$ zwei Randbedingungen erfüllen muss. Diese Zahl der Randbedingungen ist so groß, dass es nicht für jede Energie eine Lösung geben kann. Wir erwarten also auch hier Lösungen der stationären Schrödinger Gleichung bei $E < 0$ nur für diskrete Energien.

Für $E > 0$ wird der Ausdruck (2.4.97) für ρ rein imaginär. In diesem Fall sind also beide Lösungen der asymptotischen Gleichung für $r \rightarrow \infty$ regulär, so dass es nur eine Randbedingung für $r \rightarrow 0$ zu beachten gilt. Deshalb wird es für jede positive Energie eine Lösung der Schrödinger Gleichung geben, die dann allerdings ein ungebundenes Elektron beschreibt.

Die unbekannte Funktion $H_{nl}(\rho)$ im Ansatz (2.4.101) darf das asymptotische Verhalten von u_{nl} für $\rho \rightarrow 0$ und $\rho \rightarrow \infty$ nicht zerstören. Deshalb setzen wir für diese Funktion $H_{nl}(\rho)$ ein Polynom endlichen Grades n' an:

$$H_{nl}(\rho) = \sum_{i=0}^{n'} a_i \rho^i. \quad (2.4.102)$$

Setzt man den Ansatz (2.4.101) in die Differentialgleichung (2.4.98) ein, so ergibt sich für diese Funktion $H_{nl}(\rho)$ die Gleichung

$$\rho \frac{d^2 H_{nl}}{d\rho^2} + (2l + 2 - \rho) \frac{dH_{nl}}{d\rho} + (\lambda - l - 1) H_{nl} = 0,$$

was mit dem Ansatz (2.4.102) für die Koeffizienten des Polynoms zu einer Rekursionsformel führt:

$$a_{i+1} = \frac{i + l + 1 - \lambda}{(i + 1)(i + 2l + 2)} a_i. \quad (2.4.103)$$

Damit dieses Rekursionsformel bei dem Wert $i = n'$ abbricht muss gelten

$$\lambda = n' + l + 1, \quad (2.4.104)$$

Durch diese Rekursionsformel sind die Polynome bis auf eine Konstante eindeutig definiert. Wir können ja z.B. mit $a_0 = 1$ starten und dann über die Rekursionsformel (2.4.104) alle Koeffizienten a_i bis $i = n'$ bestimmen. Das Ergebnis ist ein Polynom vom Grade n' , das bis auf einen globalen Normierungsfaktor γ identisch ist mit den sogenannten **Laguerre Polynom**, so dass

$$H_{nl}(\rho) = \gamma L_n^{2l+1}(\rho), \quad (2.4.105)$$

wobei die Laguerreschen Polynome auch definiert sind durch

$$L_n^k(\rho) = \sum_{i=0}^n (-1)^i \frac{[(n+k)!]^2}{(p-i)!(k+i)!i!} \rho^i. \quad (2.4.106)$$

Die Abbruchbedingung (2.4.104) führt aber wegen (2.4.99) auch (mit $n' = n$) zu einer Bestimmungsgleichung für die möglichen Energien

$$E_{nl} = -\frac{1}{2} \frac{e^4}{\hbar^2 c^2} \mu c^2 \frac{1}{(n+l+1)^2}. \quad (2.4.107)$$

Die niedrigste Energie ergibt sich also für $n = l = 0$ und entspricht genau der Energie unserer Abschätzung in (2.4.94) bzw. (2.4.95).

Neben dieser Energie für den niedrigsten Zustand, den **Grundzustand** des Wasserstoffatoms ergeben sich aber auch unendlich viele Energieeigenwerte der Form

$$E_{nl} = -(13.5 \text{ eV}) \frac{1}{N^2}, \quad \text{mit } N = n + l + 1. \quad (2.4.108)$$

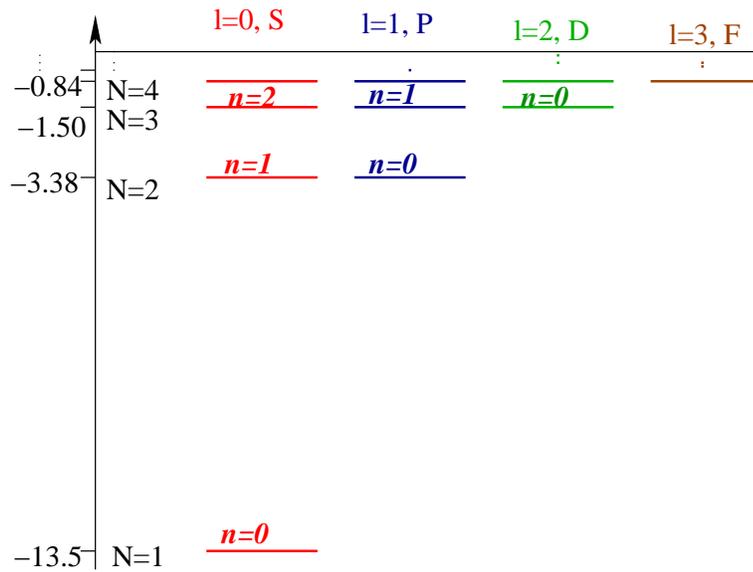


Abbildung 2.4: Darstellung der niedrigsten Energieeigenwerte des Wasserstoffatoms

Der numerische Wert -13.5 eV ist eine Näherung für die entsprechende Konstante in (2.4.107) im Fall des normalen Wasserstoffatoms und trägt den Namen **Rydberg Konstante**. Die Zahl $N = n + l + 1$ bezeichnet man in der Regel als **Hauptquantenzahl** für die Energien des Wasserstoffatoms.

Diese Energien des Wasserstoffatoms, das sogenannte Termschema, ist in Abb. 2.4 skizziert. In der Nähe des Energienullpunktes wird die Niveaudichte für $E < 0$ unendlich groß; bei positiven Energien, also ungebundenen Elektronen gibt es, wie bereits oben diskutiert, ein Kontinuum von Energien.

Wir wollen nun einige dieser Lösungen etwas genauer betrachten. Für den Grundzustand ist die Hauptquantenzahl $N = n + l + 1 = 1$, was bedeutet, dass $n = l = 0$ sein muss. Damit ist auch die Quantenzahl $m = 0$ festgelegt und die Wellenfunktion für den Grundzustand ist eindeutig definiert. Da die Radialquantenzahl n identisch null ist, ist das Polynom H_{nl} (vom Grade $n=0$) eine Konstante und die Wellenfunktion ergibt sich nach (2.4.90) und (2.4.101) zu

$$\phi_{000}(r, \vartheta, \varphi) = \gamma \frac{\rho}{\rho} e^{-\rho/2} Y_{00}(\vartheta, \varphi). \quad (2.4.109)$$

Mit der Definition von ρ in (2.4.97) und der Energie E_{00} nach (2.4.107) ergibt sich

$$\rho = 2\mu \frac{e^2}{\hbar^2} r = 2 \frac{r}{r_0},$$

wobei r_0 den Bohrschen Radius nach (2.4.93) bezeichnet. Setzt man diesen Ausdruck

in (2.4.109) und berücksichtigt, dass $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$, so ergibt sich

$$\phi_{000}(r, \vartheta, \varphi) = \gamma \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{-r/r_0}. \quad (2.4.110)$$

Die Normierungskonstante γ ergibt sich aus der Normierungsbedingung

$$\begin{aligned} 1 &= \int d^3r \phi_{000}^2(r, \vartheta, \varphi) \\ &= \gamma^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2r/r_0} dr \\ &= \gamma^2 \frac{1}{4} r_0^3. \end{aligned} \quad (2.4.111)$$

Dies bedeutet also, dass die Normierungskonstante

$$\gamma = 2 \left(\frac{1}{r_0} \right)^{3/2}.$$

Damit ergibt sich also die Radialfunktion für ϕ_{000}

$$R_{00}(r) = \frac{u_{00}(r)}{r} = 2 \left(\frac{1}{r_0} \right)^{3/2} e^{-r/r_0}. \quad (2.4.112)$$

Mit dieser Wellenfunktion können auch andere Erwartungswerte berechnet werden. So ergibt sich z.B. als Maß für den Radius des Atoms im Grundzustand der Erwartungswert

$$\langle n = l = 0 | r | n = l = 0 \rangle = \int_0^\infty r^2 dr r R_{00}^2(r) = \frac{3}{2} r_0, \quad (2.4.113)$$

was erstaunlich gut mit der Abschätzung (2.4.93) übereinstimmt.

Für den Grundzustand gibt es nur eine einzige Wellenfunktion, man sagt der Grundzustand ist nicht entartet oder einfach entartet⁴. Für die Zustände mit der Hauptquantenzahl $N = 2$ gibt es wegen (2.4.108) die Möglichkeiten

$$\begin{aligned} n = 1 \quad l = 0 \quad m = 0 \quad \text{oder} \\ n = 0 \quad l = 1 \quad m = -1, 0, 1. \end{aligned} \quad (2.4.114)$$

Wir haben also 4 Kombinationen von Quantenzahlen vorliegen, die alle zur gleichen Hauptquantenzahl $N = 2$ führen und damit die gleiche Energie besitzen. Die zugehörige Energie ist also 4-fach (mit Berücksichtigung des Elektronenspins 8-fach) entartet.

⁴Wie wir noch sehen werden, ist diese Aussage nicht ganz richtig: Wegen des Spins des Elektrons und der damit verbundenen Entartung von 2 Zuständen, die sich durch die Spinorientierung unterscheiden, ist der Entartungsgrad dieses Modells ohne Berücksichtigung des Elektronenspins mit einem Faktor 2 zu multiplizieren

Die radialen Wellenfunktionen können wieder wie für $N = 1$ angedeutet bestimmt werden. Man beachte dabei, dass die Definition von ρ nach (2.4.97) von der zugehörigen Energie abhängt. Sie ergeben sich zu

$$\begin{aligned} R_{10}(r) &= 2 \left(\frac{1}{2r_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{r}{2r_0} \right) e^{-r/2r_0} \\ R_{01}(r) &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2r_0} \right)^{3/2} \frac{r}{r_0} e^{-r/2r_0}. \end{aligned} \quad (2.4.115)$$

Die Zustände für $l = 0$ werden in der Atomspektroskopie und in der Folge davon auch in anderen Bereichen der Physik als s-Zustände bezeichnet, die mit $l = 1, 2, \dots$ als p, d, f, g, \dots Zustände (siehe auch die Bezeichnungen in Abb. 2.4).

Die s-Zustände führen zu kugelsymmetrischen Dichteverteilungen für den Aufenthaltsort des Elektrons relativ zum Atomkern. Während im Fall $n = 0$ diese Dichteverteilung nur ein Maximum am Koordinatenursprung aufweist, gibt es im Fall $n = 1$ eine Nullstelle in der radialen Wellenfunktion R_{10} (siehe (2.4.115)) was zu zwei lokalen Maxima bei $r = 0$ und bei einem weiteren Wert von r führt.

Die p -Zustände zeigen neben dem entsprechenden Laguerre Polynom eine weiteren Faktor r in der Radialfunktion. Dieser Faktor ist eine Folge des Zentrifugalpotentials und führt dazu, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Elektronen in Zuständen mit $l = 1$ (und größer) bei $r = 0$ identisch null ist.

Bei den p -Zuständen ergibt sich durch die Kugelflächenfunktionen auch eine Richtungsabhängigkeit in der Dichteverteilung. Als Beispiel ist im linken Teilbild von Abb. 2.5 die Dichteverteilung für $n = 0, l = 1, m = 1$. In diesem Fall ist der Drehimpulsvektor also parallel zur z -Achse ausgerichtet. Das hat zur Folge, dass die Dichteverteilung bei $z = 0$ und einem endlichen Wert von $|x|$ maximal wird.

Anders ist die Situation im rechten Teilbild von Abb. 2.5. Hier handelt es sich um die Dichteverteilung für $n = 1, l = 1, m = 0$. Die Dichteverteilung wird hier maximal auf der z -Achse. Da wir hier $n = 1$ also die Hauptquantenzahl $N = 3$ vorliegen haben, hat die Radialfunktion eine weitere Nullstelle und es gibt zwei Maxima für positive Werte von z und zwei für negative Werte von z .

Als weiteres Beispiel sind in der Abb. 2.6 Dichteverteilungen für verschiedene f -Zustände ($l = 3$) mit $n = 0$ also einer Hauptquantenzahl $N = 4$ dargestellt.

Als weiteres Ergebnis geben wir ohne expliziten Beweis an, dass der Entartungsgrad der Energieniveaus mit der Hauptquantenzahl N gegeben ist durch

$$\sum_{l=0}^{N-1} (2l + 1) = N^2. \quad (2.4.116)$$

Ausserdem kann man ausrechnen, dass der Erwartungswert für den radialen Abstand des Elektrons vom Atomkern in den verschiedenen Zuständen gegeben ist durch

$$\langle nlm|r|nlm \rangle = \int_0^\infty r^2 dr r R_{nl}^2(r) = \frac{r_0}{2} \left(3(n + l + 1)^2 - l(l + 1) \right). \quad (2.4.117)$$

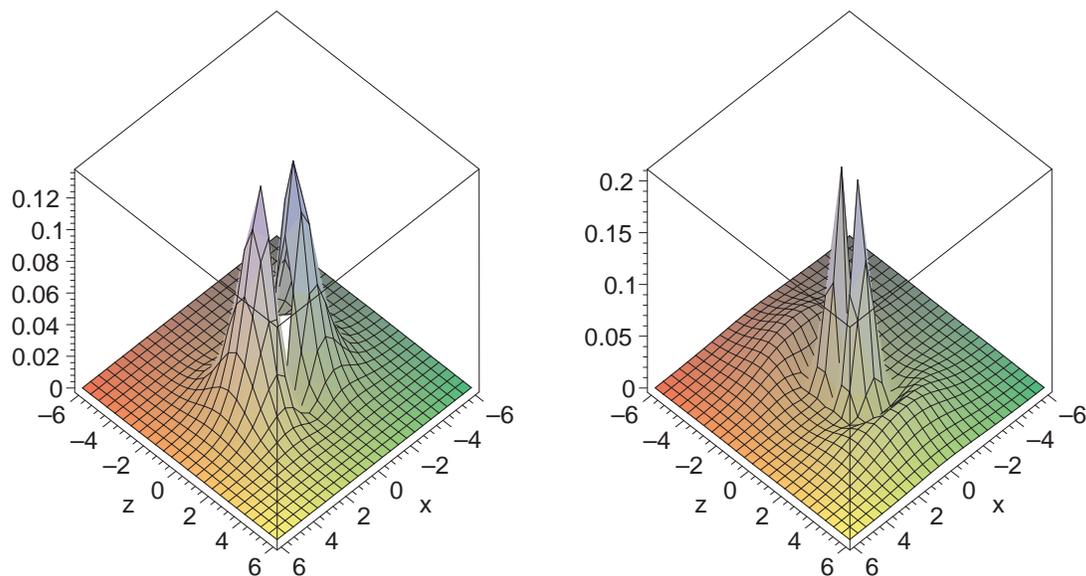


Abbildung 2.5: Darstellung der Dichteverteilung für p -Zustände des Wasserstoffatoms in der xz -Ebene. Im linken Teilbild ist die Verteilung für $n = 0$, $l = 1$, $m = 1$ dargestellt, während das rechte Teilbild die für $n = 1$, $l = 1$, $m = 0$ zeigt. Beachte, dass die Koordinate in Einheiten von ρ angegeben sind.

(vergleiche auch (2.4.113)). Der Erwartungswert wächst also mit der Hauptquantenzahl quadratisch an. Einerseits liegt das an den Polynomen in den Radialfunktionen, deren Ordnung bei festgehaltenem l mit n anwächst. Andererseits liegt dies aber auch etwa im Fall ($n = 0$, $N = l + 1$) an der Zentrifugalbarriere, bzw. dem daraus resultierenden Faktor r^l in der radialen Wellenfunktion.

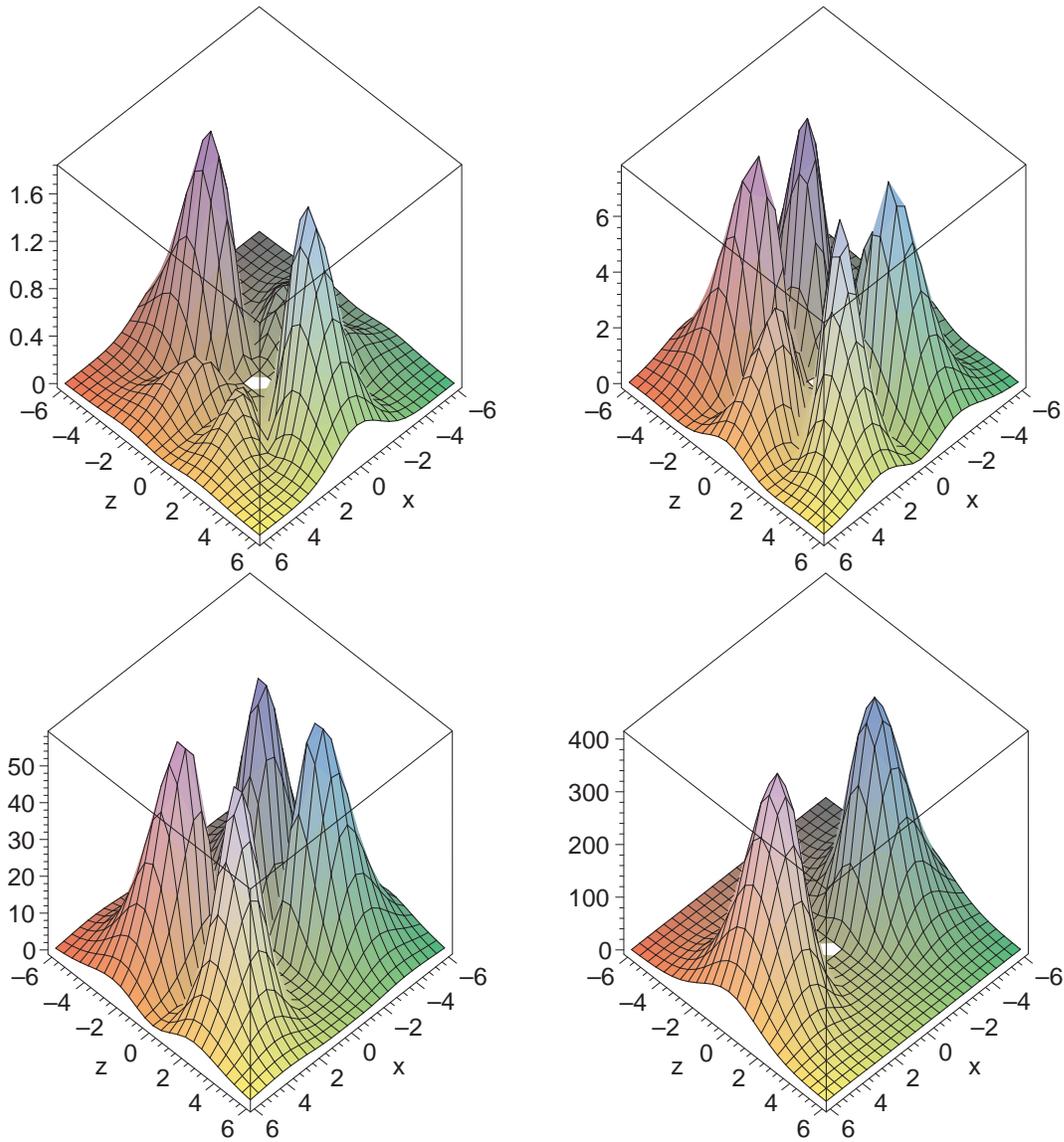


Abbildung 2.6: Darstellung der Dichteverteilung für f -Zustände des Wasserstoffatoms in der xz -Ebene. In den Teilbildern sind für $n = 0$ von oben links nach unten rechts die Ergebnisse für $m = 0, 1, 2$ und 3 dargestellt.

2.5 Numerische Lösung der Schrödingergleichung

Nachdem wir in den vorhergehenden Abschnitten einige Beispiele behandelt haben für die man die stationäre Schrödingergleichung analytisch lösen kann, wollen wir uns in diesem Abschnitt ein Verfahren vorstellen, dies mit numerischen Methoden zu machen. Auch in diesem Fall wollen wir ein Zentralfeldproblem behandeln, so dass wir für die Wellenfunktion den Ansatz (siehe Abschnitt 2.3)

$$\Psi_{Elm}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{u_{El}(r)}{r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi),$$

machen können und die Radialfunktion u_{El} durch die Differentialgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} u_{El} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) - E \right] u_{El} = 0,$$

bestimmen. Diese Differentialgleichung können wir leicht umschreiben in die Form

$$\frac{d^2}{r^2} u_{El} = \underbrace{\frac{2\mu}{\hbar^2} \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) - E \right]}_{:=\tilde{V}(r)} u_{El} \quad (2.5.118)$$

Für das Potential wollen wir voraussetzen, dass es für $r \rightarrow 0$ schwächer divergiert als der Zentrifugalterm, also schwächer als $1/r^2$. In diesem Fall ist also, wie wir bereits im Abschnitt 2.3 diskutiert haben, die Lösung der Differentialgleichung (2.5.118) für $r \rightarrow 0$ gegeben durch

$$u_{El}(r) = \alpha r^{l+1}. \quad (2.5.119)$$

Wir wollen ausserdem voraussetzen, dass das Potential für große radiale Abstände, r gleich null ist, so dass sich für solch große Werte von r die Differentialgleichung (2.5.118) vereinfacht zu

$$\frac{d^2}{r^2} u_{El} = -\frac{2\mu}{\hbar^2} E u_{El}$$

Für negative Werte von E , also für Zustände bei denen das Teilchen der Masse μ im Potential $V(r)$ gebunden ist, hat diese Differentialgleichung die Lösung

$$u_{El}(r) = \beta e^{-\sqrt{2\mu|E|/\hbar^2} r}. \quad (2.5.120)$$

Mathematisch wäre auch die Exponentialfunktion mit einem positiven Vorzeichen vor der Wurzel im Exponenten möglich, diese Lösung scheidet jedoch aus, da sie für $r \rightarrow \infty$ (damit also im Bereich für die diese Asymptotik betrachtet wird, divergiert. Nachdem wir also den Verlauf der gesuchten Funktion in den asymptotischen Bereichen $r \rightarrow 0$ und $r \rightarrow \infty$ bestimmt haben verbleibt noch zu klären:

- Für welche Energien $E < 0$ gibt es Lösungen der Differentialgleichung (2.5.118) ?
- Welche Werte ergeben sich für die Konstanten α und β in den asymptotischen Darstellungen von Gl. (2.5.119) bzw. (2.5.120) ?
- Wie sieht $u_{El}(r)$ allgemein aus ?

Zur Bestimmung von $u_{El}(r)$ wollen wir uns damit begnügen den Wert der Funktion an diskreten Stützstellen $r_i = i * dr$ für $i = 0, 1, 2, \dots$ zu kennen. Dabei soll die Schrittweite dr natürlich "klein" gewählt sein. Deshalb können wir diese Schrittweite auch hernehmen, um die zweite Ableitung der Funktion $u(r)$ durch einen Differenzenquotienten der Form⁵

$$\frac{d^2}{dr^2}u(r) = \frac{u'(r + dr/2) - u'(r - dr/2)}{dr}. \quad (2.5.121)$$

Dabei bezeichnet $u'(r + dr/2)$ die erste Ableitung der Funktion u nach dem Argument r an der Stelle $r + dr/2$. Ersetzt man diese erste Ableitung wiederum durch den entsprechenden Differenzenquotienten

$$u'(r + dr/2) = \frac{u(r + dr) - u(r)}{dr},$$

und entsprechend für $u'(r - dr/2)$ so ergibt sich aus (2.5.121)

$$\frac{d^2}{dr^2}u(r) = \frac{u(r + dr) + u(r - dr) - 2u(r)}{dr^2}. \quad (2.5.122)$$

Diese Gleichung kann man nun einfach umformen zu

$$\begin{aligned} u(r + dr) &= dr^2 \frac{d^2}{dr^2}u(r) - u(r - dr) + 2u(r) \\ &= dr^2 \tilde{V}(r)u(r) - u(r - dr) + 2u(r). \end{aligned} \quad (2.5.123)$$

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile haben wir die zweite Ableitung von u gemäß (2.5.118) ersetzt. Kennt man also die Funktion u an den Stellen $r - dr$ und r (und auch die Energie E , die ja in \tilde{V} verborgen ist) so kann man mit dieser Gleichung die gesuchte Funktion u an der Stelle $r + dr$ berechnen. Wir nehmen einen Wert für die Energie E und beginnen nun am Koordinatenursprung mit der asymptotischen Form von u_{El} nach (2.5.119)

$$u(0) = 0 \quad \text{und} \quad u(dr) = \alpha dr^{l+1}.$$

⁵Das Ziel dieses Abschnittes besteht nicht darin ein besonders effizientes numerisches Verfahren zur Lösung von Differentialgleichungen 2. Ordnung zu präsentieren. In der Tat ist das hier vorgestellte Eulersche Verfahren recht einfach und es gibt z.B. Runge-Kutta Verfahren, die bei gleicher Schrittweite dr zuverlässigere Ergebnisse liefern. Hier soll nur das Prinzip demonstriert werden.

Mit (2.5.123) können wir dann $u(r = 2dr)$ numerisch bestimmen. Im nächsten Schritt berechnen wir aus $u(dr)$ und $u(2dr)$ wiederum mit (2.5.123) die Funktion u an der Stelle $r = 3dr$, usw. Die Differentialgleichung wird von innen nach aussen integriert.

Analog dazu können wir die Differentialgleichung aber auch von aussen nach innen integrieren. Dazu schreiben wir (2.5.122) um auf die Form

$$\begin{aligned} u(r - dr) &= dr^2 \frac{d^2}{dr^2} u(r) - u(r + dr) + 2u(r) \\ &= dr^2 \tilde{V}(r)u(r) - u(r + dr) + 2u(r). \end{aligned} \quad (2.5.124)$$

Wir starten in diesem Fall bei einem Wert von $r = R_{max} = Ndr$ bei dem die asymptotische Form für u nach (2.5.120) gerechtfertigt ist und bestimmen entsprechend $u(Ndr)$ und $u((N-1)dr)$. Mit der Hilfe von (2.5.124) kann man nun sukzessiv u an den Stellen $(N-2)dr$, $(N-3)dr$ usw. berechnen.

Zu bestimmen sind nun noch die Konstanten α , β aus den asymptotischen Formen und die Energie E . Hätte man die Integration von aussen nach innen mit einem Wert für β gestartet, der doppelt so groß ist wie die erste Wahl, so wären bei dieser zweiten Rechnung alle berechneten Werte der Funktion u genau doppelt so groß gewesen, wie bei dem ersten Versuch, da in dem Iterationsverfahren (2.5.124) alle Werte der gesuchten Funktion linear eingehen. Das entsprechende gilt natürlich auch für die Konstante α und die Integration von innen nach aussen. Wir können also durch eine einfache Skalierung der Ergebnisse der Integration von aussen nach innen den Wert für β so festlegen, dass das Ergebnis dieser Integration nach innen an einem ausgewählten Schnittpunkt ndr mit $0 < n < N$ mit dem Ergebnis der Integration von innen nach aussen übereinstimmt. Wir legen β also dadurch fest, dass wir fordern, dass die beiden Ergebnisse an der Schnittstelle stetig ineinander übergehen.

Damit wird aber in der Regel nicht gewährleistet sein, dass auch die Ableitung der Funktion u an der Schnittstelle stetig ist. Eine stetige Ableitung ist ja erforderlich, damit die zweite Ableitung der Funktion u und damit die Differentialgleichung für u definiert ist. Diese stetige Ableitung wird man nur für bestimmte diskrete Werte der Energie finden. Wir werden weiter unten noch darauf eingehen. Wir sehen also auch im Fall der numerischen Lösung der Schrödingergleichung für gebundene Zustände, dass die asymptotischen Formen für $r \rightarrow 0$ und $r \rightarrow \infty$ nur bei bestimmten diskreten Energien zu einer stetig differenzierbaren Funktion zusammengebracht werden können.

Es bleibt noch die Bestimmung der Konstanten α . Diese ergibt sich aus der Forderung, dass u normiert sein soll. Die Ergebnisfunktion wird also so skaliert, dass

$$1 = \int_0^\infty \left(\frac{u_{El}(r)}{r} \right)^2 r^2 dr \approx \sum_{i=0}^N (u_{El}(i * dr))^2 dr.$$

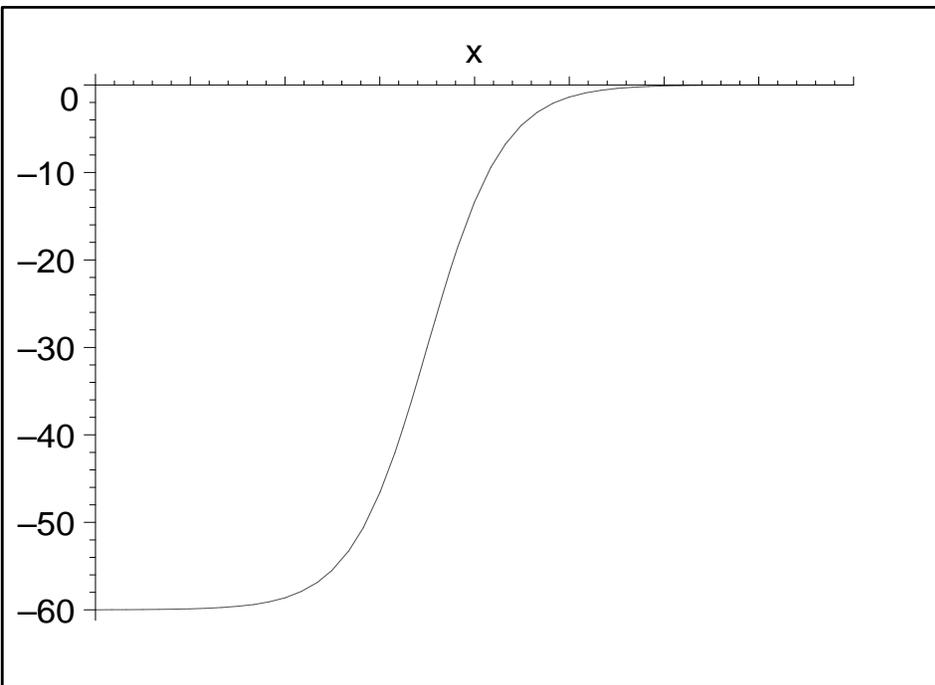
Als ein Beispiel für die Anwendung betrachten wir im folgenden die Bewegung von Nukleonen der Masse $\mu c^2 = 938 \text{ MeV}$ im sogenannten Woods Saxon Potential der

Form

$$V(r) = \frac{-V_0}{1 + \exp\left(\frac{r-r_0}{a}\right)}.$$

Dabei bezeichnet V_0 die Tiefe des Potentials für $r \ll r_0$, r_0 ist der Wert von r , bei dem die Potentialtiefe auf $-V_0/2$ reduziert ist und ist damit praktisch die Reichweite des Potentials. a reguliert den Bereich von r über den das Potential von $-V_0$ auf den Wert 0 ansteigt und ist sozusagen die Randbreite. Als Beispiel betrachten wir den Fall $V_0 = -60$ MeV, $r_0 = 3.5$ fm und $a = 0.4$ fm, Parameter, die für Atomkerne wie ^{40}Ca (also Calcium mit 20 Protonen und 20 Neutronen) typisch sind. Mit Hilfe von Maple Befehlen ergibt sich folgende Definition und Darstellung

```
> woods := (x) -> -60 / (1 + exp((x - 3.5) / 0.4));
woods := x -> -60  $\frac{1}{1 + e^{(2.500000000 x - 8.750000000)}}$ 
> plot(woods(x), x = 0..8);
```



Als nächstes definieren wir eine Prozedur für die Integration von innen nach aussen. Dabei bezeichnet der Parameter e den Wert für die angenommene Energie, s den Parameter α , dr die Schrittweite und n die Anzahl der Schritte. Als Output liefert diese Prozedur die Werte der gesuchten Funktion $u[i]$ an den Stützstellen $r = i * dr$. Die Zahl 197 bezeichnet den Wert für $\hbar c$ in Einheiten Mev fm.

```
> euleri := proc(e, s, dr, n, u :: evaln, r :: evaln)
```

```

> local i,ww;
> u[0]:=0;
> u[1]:=s*dr;
> r[0]:=0;
> r[1]:=dr;
> for i from 2 to n do
> ww:=woods(r[i-1]);r[i]:=i*dr;
> ww:=(ww-e)*2*938/(197*197)*dr*dr;
> u[i]:=(ww*u[i-1]-u[i-2]+2*u[i-1]);
> od
> end;

```

```

euleri := proc(e, s, dr, n, u::evaln, r::evaln)
local i, ww;
  u0 := 0;
  u1 := s × dr;
  r0 := 0;
  r1 := dr;
  for i from 2 to n do
    ww := woods(ri-1);
    ri := i × dr;
    ww := 1876/38809 × (ww - e) × dr2;
    ui := ww × ui-1 - ui-2 + 2 × ui-1
  od
end

```

Es folgt jetzt die entsprechende Prozedur für die Integration von aussen nach innen, der Output dieser Prozedur wird in $u1$ abgespeichert.

```

> eulero:=proc(e,s,dr,rm,n,u1::evaln,r1::evaln)
> local i,ww,gg;
> r1[0]:=rm;
> r1[1]:=rm-dr;
> gg:=evalf(sqrt(-2*938*e)/197);u1[0]:=s*exp(-gg*r1[0]);
> u1[1]:=s*exp(-gg*r1[1]);
> for i from 2 to n do
> ww:=woods(r1[i-1]);r1[i]:=rm-i*dr;
> ww:=(ww-e)*2*938/(197*197)*dr*dr;
> u1[i]:=(ww*u1[i-1]-u1[i-2]+2*u1[i-1]);

```

```
> od
> end;
```

```
eulero := proc(e, s, dr, rm, n, u1::evaln, r1::evaln)
local i, ww, gg;
  r10 := rm;
  r11 := rm - dr;
  gg := evalf(1/197 × sqrt(-1876 × e));
  u10 := s × exp(-gg × r10);
  u11 := s × exp(-gg × r11);
  for i from 2 to n do
    ww := woods(r1i-1);
    r1i := rm - i × dr;
    ww := 1876/38809 × (ww - e) × dr2;
    u1i := ww × u1i-1 - u1i-2 + 2 × u1i-1
  od
end
```

Als nächstes definieren wir die Maple Prozedur, die aus $u1$ das Ergebnis $u2$ durch Skalierung so berechnet, dass die Funktionen am Schnittpunkt $n * dr$ den gleichen Wert liefert wie das Ergebniss der Integration von innen nach aussen in u .

```
> reno:=proc(u,u1,n,n1,n2,u2::evaln)
> local i,ren;
> ren:=u[n]/u1[n1]:
> for i from 1 to n2 do
> u2[i]:=u1[i]*ren:
> od
> end;
```

```
reno := proc(u, u1, n, n1, n2, u2::evaln)
local i, ren;
  ren := un/u1n1; for i to n2 do u2i := u1i × ren od
end
```

In einem ersten Versuch nehmen wir für die Energie einen Wert von $E = et = -40$ MeV an, berechnen damit die Funktion u für die Integration von innen nach aussen mit einer Schrittweite dr von 0.1 fm berechnet für 41 Stützstellen, sowie von aussen nach innen startend bei $r = 8$ fm mit 30 Stützstellen, renormieren die letztere Funktion, so dass beide Integrationen ein identisches Erbenis bei $r = 3.5$ fm liefern und plotten das Ergebnis.

```
> et:=-40.;
```

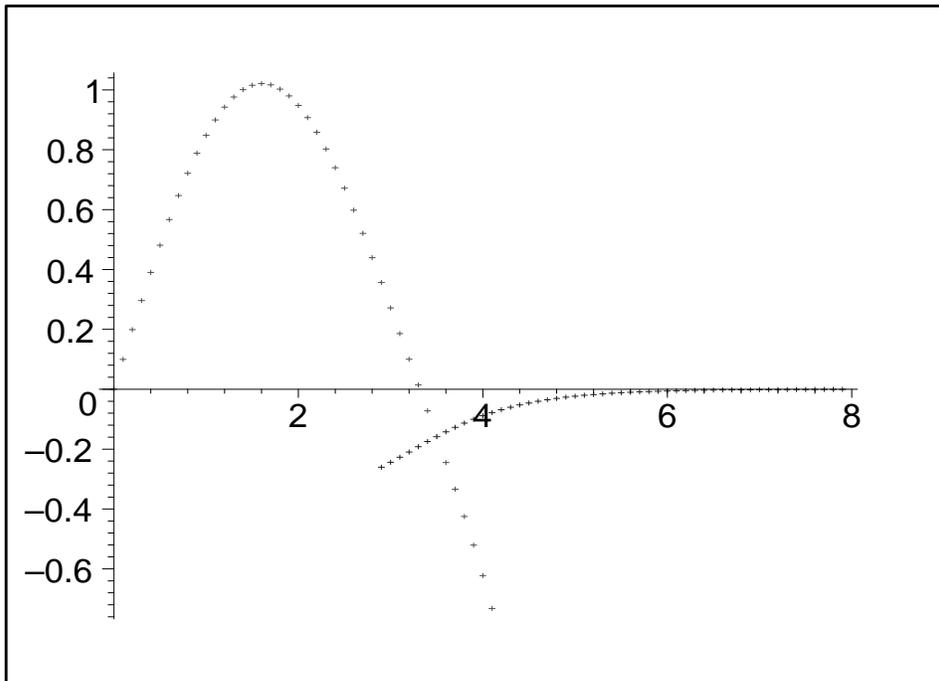
$$et := -40.$$

```
> euleri(et,1,0.1,41,u,r);

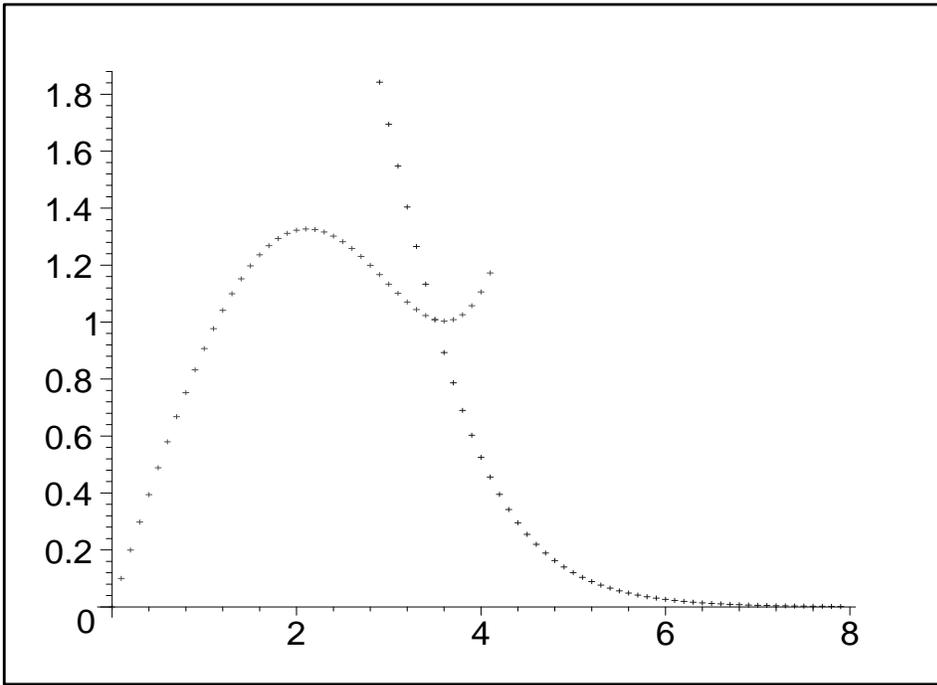
> eulero(et,30,0.1,8.,51,u1,r1);

> reno(u,u1,35,45,51,u2);

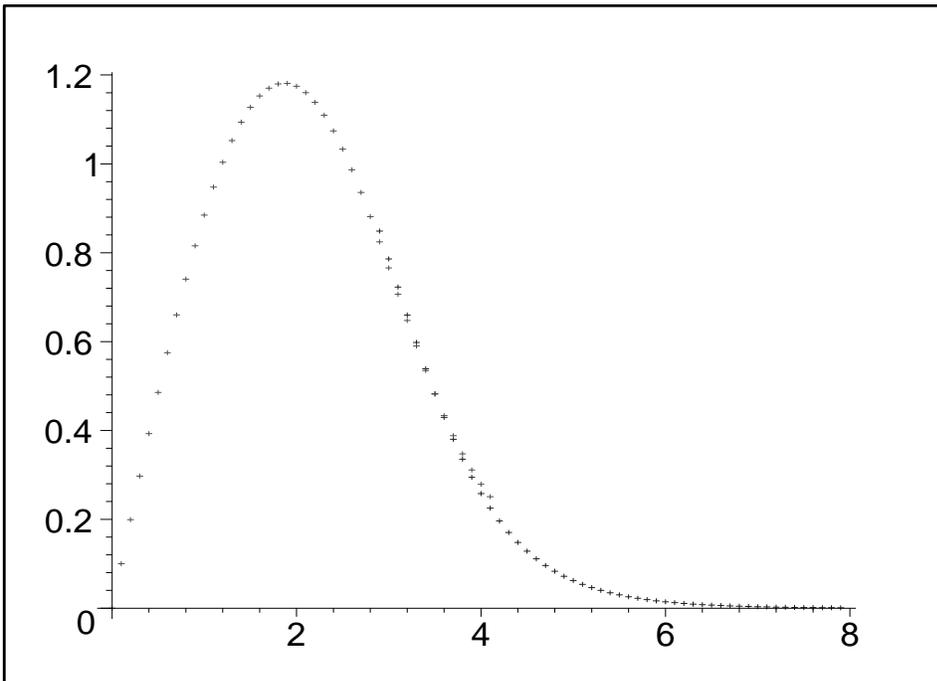
> plot([[seq([r[i],u[i]],i=0..41)],[seq([r1[j],u2[j]],j=0..51)]],style=
> point,symbol=cross,color=[red,blue]);
```



Es zeigt sich, dass die Funktionen zu stark oszillieren, um an der Schnittstelle eine stetige Ableitung zu erzeugen. Die zur Verfügung stehende kinetische Energie ist offensichtlich zu gross, sodass in einem zweiten Versuch die Energie auf $E = -48$ MeV abgesenkt wurde mit dem Ergebnis



In diesem Fall scheint die kinetische Energie zu gering. Ein dritter Versuch mit $E = -45$ MeV liefert ein zufriedenstellendes Ergebnis



Beachten Sie, dass diese Rechnungen für Zustände mit Bahndrehimpuls $l = 0$ gemacht wurden. Es ergibt sich für das hier behandelte Potential auch einen weiteren gebundenen Zustand mit $l = 0$ bei dem die Radialfunktion eine Nullstelle aufweist. Das Maple Worksheet kann mit leichten Modifikationen auch für die Berechnung von Zuständen mit $l = 1$ und $l = 2$ herangezogen werden.

Kapitel 3

Spin und Rotationen

3.1 Stern - Gerlach Experiment

Ein Atom ist ein ideales Beispiel für ein System, bei dem Ladungen, der Atomkern und die Elektronen, und damit auch bewegte Ladungen, also Ströme, auf einem kleinen Raum beschränkt sind. Wenn wir also die magnetischen Eigenschaften von Atomen beschreiben wollen, liegt es nahe, dass wir die bewegten Ladungen der Elektronen oder auch des Atomkerns als eine lokalisierte Stromverteilung auffassen und als wichtigstes Charakteristikum für die magnetischen Eigenschaften das magnetische Dipolmoment dieser atomaren Stromverteilung bestimmen.

Aus der Elektrodynamik wissen wir, dass sich das magnetische Dipolmoment einer Stromverteilung $\vec{j}(\vec{r}')$ berechnet durch das Integral

$$\vec{\mu} = \frac{1}{2} \int \vec{r}' \times \vec{j}(\vec{r}') d^3 r'. \quad (3.1.1)$$

Für eine elektrische Ladung q , die sich an der Stelle \vec{r} mit der Geschwindigkeit \vec{v} bewegt, ergibt sich eine Stromdichte

$$\vec{j}(\vec{r}') = q\vec{v}\delta(\vec{r} - \vec{r}').$$

Die δ -Funktion bewirkt, dass die Stromdichte nur am Ort der Ladung \vec{r} von Null verschieden ist und durch das Produkt aus Ladung und Geschwindigkeit charakterisiert ist. Setzt man diesen Ausdruck für die Stromdichte in die Definition (3.1.1) ein, ergibt sich für das magnetische Dipolmoment der bewegten Ladung

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= \frac{q}{2} \int \vec{r}' \times \vec{v}\delta(\vec{r} - \vec{r}') d^3 r' \\ &= \frac{q}{2} \vec{r} \times \vec{v} \\ &= \frac{q}{2M} \vec{l}. \end{aligned} \quad (3.1.2)$$

Dabei bezeichnet M die Masse des geladenen Teilchens und bei dem Übergang zur letzten Zeile dieser Gleichung wurde benutzt, dass der Drehimpuls über

$$\vec{l} = M\vec{r} \times \vec{v}$$

sich aus dem Vektorprodukt des Ortsvektors \vec{r} mit dem Impulsvektor $M\vec{v}$ des Teilchens ergibt.

Befindet sich ein solches magnetisches Dipolmoment in einem Magnetfeld \vec{B} , so ergibt sich je nach der Einstellrichtung des magnetischen Momentes zur Richtung des Magnetfeldes eine potentielle Energie der Form

$$\Delta V = -\vec{\mu}\vec{B}. \quad (3.1.3)$$

Es ist energetisch günstiger, die potentielle Energie ist negativ, wenn sich das magnetische Moment parallel zum Magnetfeld \vec{B} orientiert. Benutzen wir ein Koordinatensystem, dessen z -Achse parallel zum Magnetfeld liegt und übernehmen wir aus der Quantenmechanik, dass die z -Komponente eines Bahndrehimpulses l_z Eigenwerte (und damit also auch Messwerte) besitzt, die ein ganzzahliges Vielfaches des Wirkungsquantums \hbar sind

$$l_z = \hbar m, \quad \text{mit } m = -l, -l + 1, \dots, l$$

so ergibt sich für die potentielle Energie einer bewegten Ladung in einem Magnetfeld

$$\begin{aligned} \Delta V &= -\frac{q}{2M} l_z B \\ &= -\frac{q\hbar}{2M} m B. \end{aligned} \quad (3.1.4)$$

Bringt man ein Atom, wie etwa das Wasserstoffatom, in ein Magnetfeld, so wird die potentielle Energie des Elektrons, das sich in einem quantenmechanischen Zustand befindet, der durch die Quantenzahlen n , die sogenannte radiale Quantenzahl, l die Quantenzahl für den Betrag des Drehimpulses, und eben m für die z -Komponente des Drehimpulses gemäß (3.1.4) verändert. Die Veränderung ΔV hängt natürlich von der Stärke des Magnetfeldes B ab, von der Quantenzahl m , die deshalb auch häufig als **magnetische Quantenzahl** bezeichnet wird, und von dem Betrag der Zahl

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2M}, \quad (3.1.5)$$

die man für den Fall, dass e den Betrag der Elementarladung des Elektrons und M seine Masse bezeichnet, als **Bohrsches Magneton** definiert. Man sieht aus dieser Abschätzung, dass die magnetischen Effekte eines Atoms durch das Elektron dominiert werden. Hätten wir nämlich das magnetische Moment berechnet, dass sich aus der Bewegung des Protons im Atomkern ergeben würde, so müssten wir in (3.1.5) Ladung und Masse des Protons einsetzen. Die Ladung ist bis auf das Vorzeichen identisch, die

Masse des Protons ist aber fast 2000 mal größer als die des Elektrons und deshalb ist der entsprechende Betrag für den Kern μ_K , das sogenannte Kernmagneton um einen Faktor von etwa $1/2000$ kleiner als das Bohrsche Magneton. Deshalb wollen wir uns auch zunächst auf die magnetischen Eigenschaften beschränken, die mit dem Elektron zusammenhängen.

Bei einem Atom mit mehreren Elektronen addieren sich die Beiträge der einzelnen Elektronen zu einem gesamten magnetischen Moment. Werden dabei zu einem Zustand mit Bahndrehimpuls l alle Unterzustände für $m = -l \dots l$ besetzt kompensieren sich die Beiträge der einzelnen Elektronen zum einem verschwindenden gesamten magnetischen Moment des Atoms. Wegen des Pauli Prinzips, das wir noch zu einem späteren Zeitpunkt dieser Vorlesung genauer diskutieren werden, besetzen jeweils genau $2 * (2l + 1)$ Elektronen alle Zustände einer Schale mit definiertem l und lassen keinen Platz für weitere Elektronen in dieser Schale. Man spricht in diesem Fall von abgeschlossenen Schalen. So füllen insbesondere bei den Edelgasatomen He (2 Elektronen), Ne (10 e^-), Argon (18 e^-) und Krypton (36 e^-) die Elektronen jeweils genau die Zuständen von abgeschlossenen Schalen. Diese abgeschlossenen Schalen sind die Ursache dafür, dass alle Elektronen in diesen Atomen sehr stark gebunden sind, sodass die Edelgase chemisch sehr reaktionsträge sind. Ausserdem aber auch kein magnetisches Moment durch die atomar gebundenen Elektronen aufweisen.

Relativ zum Krypton besitzt Palladium zehn weitere Elektronen, die genau die zehn Zustände der 4D Schale ($l = 2$) auffüllen. Als nächstes Element finden wir mit wachsender Kernladungs- und Elektronenzahl das Element Silber. Das bezogen auf Palladium zusätzliche Elektron in einem Silberatom, besetzt ein Niveau der 5S ($l = 0$). Bezogen auf seine Bahnbewegung um den Atomkern liefert auch dieses Elektron keinen Beitrag zum magnetischen Dipolmoment. Das Silberatom hat also insgesamt ein magnetisches Dipolmoment, wie dieses einzelne zusätzliche Elektron.

In diesem Sinne werden wir im folgenden auch abkürzend vom Dipolmoment eines Elektrons reden, wenn wir das Stern Gerlach Experiment diskutieren, das mit Silberatomen durchgeführt wurde. Würde man nämlich einzelne Elektronen durch das Magnetfeld eines Stern Gerlach Magneten schicken, so würde auf diese bewegten Elektronen vor allen Dingen die Lorentzkraft

$$\vec{K} = q\vec{v} \times \vec{B}$$

wirken. Die Effekte der Lorentzkraft würden die Effekte der Wechselwirkung mit atomaren magnetischen Dipolmomenten überlagern. Im Gegensatz zu einem einzelnen Elektron ist aber ein Silberatom elektrisch neutral, sodass die Lorentzkraft wirkungslos bleibt. Ein Silberatom trägt also das magnetische Dipolmoment eines Elektrons, ist aber nicht der Lorentzkraft ausgesetzt.

Wir halten aber fest, dass das magnetische Moment eines Elektrons $\vec{\mu}$ mit einem Drehimpuls \vec{l} über die Beziehung

$$\vec{\mu} = -\mu_B g \frac{\vec{l}}{\hbar} \quad (3.1.6)$$

miteinander verknüpft sind. Dabei sollte der Fakt g , das **gyromagnetische Verhältnis**, den wir in diese Beziehung eingeführt haben, nach unseren Überlegungen gerade gleich eins sein.

Bis zu diesem Punkt haben wir die Eigenschaften der atomaren magnetischen Momente in einem konstanten Magnetfeld betrachtet. Ist die Stärke des Magnetfeldes, das nach wie vor in Richtung \hat{e}_z orientiert sein soll, aber vom Ort \vec{r} abhängig, so ergibt sich auch für die Änderung der potentiellen Energie der magnetischen Dipolmomente in diesem Magnetfeld eine Ortsabhängigkeit (vergl. (3.1.4))

$$\Delta V(\vec{r}) = \mu_B g m B_z(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad m = -l, \dots, l.$$

Ein solches ortsabhängiges Potenzial $\Delta V(\vec{r})$ führt zu einer Kraft auf die Elektronen der Form

$$F_z = -\frac{d}{dz} \Delta V(\vec{r}) = -m \mu_B g \frac{dB_z}{dz}$$

deren Betrag und Größe von der Quantenzahl m , also der Projektionsquantenzahl des Drehimpulses \vec{l} des Elektrons auf die z -Achse abhängt. Wird ein Elektron, beziehungsweise das Quasielektron in Form des Silberatoms, im Stern-Gerlach Experiment durch ein inhomogenes Magnetfeld geführt, so erwarten wir eine Aufspaltung des Teilstrahls in $(2l + 1)$ Komponenten entsprechend der Anzahl der möglichen Werte für m .

Das überraschende Ergebnis des Stern Gerlach Experimentes war die Tatsache, dass sich 2 Teilstrahlen ausbildeten, also ein Drehimpuls von $l = 1/2$ vorzuliegen scheint. Im Abschnitt 2.2 haben wir uns aber überlegt, dass wegen der Eindeutigkeit der Wellenfunktion für einen Bahndrehimpuls nur ganzzahlige Quantenzahlen l und m zulässig sind. Das Stern Gerlach Experiment wurde 1921 durchgeführt. Zusammen mit dem Ergebnis des Einstein-de Haas Experimentes, das bereits 1915 durchgeführt worden war, lagen zu diesem Zeitpunkt 2 rätselhafte Ergebnisse zum atomaren Magnetismus vor, die dadurch gelöst werden konnten, dass man einem Elektron neben seiner Masse und seiner Ladung noch eine intrinsische Eigenschaft, eben den Spin zuordnet.

Dieser Spin verhält sich in mancher Hinsicht wie ein Drehimpuls. So ist auch z.B. mit diesem Spinvektor \vec{s} ein magnetisches Moment verknüpft allerdings entsprechend (3.1.6) mit einem gyromagnetischem Verhältnis von $g = 2$. Ausserdem ist der Betrag des Spins durch die Quantenzahl $s = 1/2$ definiert, so dass sich für seine z -Komponente nur 2 Einstellmöglichkeiten $m_s = 1/2$ und $m_s = -1/2$ ergeben.

Häufig versucht man den Spin auch als eine Eigendrehimpuls, also eine Rotation des Elektrons um eine körperfeste Achse darzustellen. Diese Interpretation ist aber falsch. Einerseits wäre auch in diesem Fall ganzzahlige Werte für die Drehimpulsquantenzahlen zu fordern. Andererseits würde bei der Annahme dass der Radius des Elektrons durch den Klassischen Elektronenradius gegeben ist, dies zu Geschwindigkeiten führen, die oberhalb der Lichtgeschwindigkeit liegen, was natürlich nicht mit der Relativitätstheorie verträglich ist.

Eine konsistente Beschreibung des Spins von Elektronen und anderen Elementarteilchen gelang erst 1928, als es dem Theoretiker Paul A.M. Dirac bei seinen Versuchen, die Schrödinger Gleichung mit den Gesetzen der Speziellen Relativitätstheorie zu verknüpfen, gelang eine Gleichung, die **Dirac Gleichung**, zu formulieren, aus der sich sowohl die Eigenschaften des Spins ergeben als auch insbesondere die Erklärung für ein anomales gyromagnetische Verhältnis von $g = 2$. Wir werden auf diese Dirac Theorie in der Vorlesung Quantenmechanik 2 eingehen.

Kehren wir aber zurück zu einer einfachen mathematischen Beschreibung des Spins. Dieser Spin des Elektrons ist charakterisiert durch die Quantenzahlen $s = 1/2$ und $m_s = \pm 1/2$. Wir haben also zwei Eigenzustände mit den Eigenschaften

$$\hat{s}^2|s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1)|s, m_s\rangle = \hbar^2 \frac{3}{4}|s, m_s\rangle \quad \text{und} \quad s_z|s, m_s\rangle = \hbar m_s|s, m_s\rangle. \quad (3.1.7)$$

Es liegt nahe, diese beiden Basiszustände des Hilbertaumes der Spinzustände mit

$$|s, +\frac{1}{2}\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad |s, -\frac{1}{2}\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3.1.8)$$

darzustellen. In dieser Darstellung der Ket Vektoren durch Spaltenvektoren, die häufig auch als Paulispinoren bezeichnet werden, ergibt sich für den Operator \hat{s}_z die Matrixdarstellung

$$\hat{s}_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z \quad \text{mit} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.1.9)$$

Man kann sich leicht von der Gültigkeit dieser Darstellung dadurch überzeugen, dass man mit der gewählten Darstellung die Eigenwertgleichungen für \hat{s}_z in (3.1.7) verifiziert.

Wir wollen uns nun davon überzeugen, dass die Spinoperatoren \hat{s}_x und \hat{s}_y in dieser Darstellung durch

$$\begin{aligned} \hat{s}_x &= \frac{\hbar}{2}\sigma_x \quad \text{mit} \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \hat{s}_y &= \frac{\hbar}{2}\sigma_y \quad \text{mit} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.1.10)$$

gegeben sind. Die 2×2 Matrizen σ_x , σ_y und σ_z tragen den Namen Pauli'sche Spinmatrizen und sind nach dem Physiker und Nobelpreisträger Wolfgang Pauli (1900 - 1958) benannt.

Man kann sich leicht davon überzeugen, dass die in (3.1.10) definierten Spin-Operatoren hermitesch sind. So gilt ja z.B.

$$\sigma_y^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}^{t*} = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}^* = \sigma_y.$$

In der Matrixdarstellung ergibt sich ja die Matrix des adjungierten Operators σ_y^\dagger durch Transponieren (t) und komplex konjugieren (*).

Ausserdem erfüllen die Spinoperatoren die Kommutatorrelationen, wie sie auch durch die entsprechenden Drehimpulsoperatoren gefordert sind, wie z.B.:

$$\begin{aligned}
 [\hat{s}_x, \hat{s}_y] &= \frac{\hbar^2}{4} \{ \sigma_x \sigma_y - \sigma_y \sigma_x \} \\
 &= \frac{\hbar^2}{4} \left\{ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right\} \\
 &= 2 \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} \\
 &= i\hbar \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\
 &= i\hbar \hat{s}_z.
 \end{aligned}$$

Ausserdem betrachten wir den Operator

$$\begin{aligned}
 \hat{s}^2 &= \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 \\
 &= \frac{\hbar^2}{4} \left\{ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^2 + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}^2 + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}^2 \right\} \\
 &= \frac{\hbar^2}{4} 3 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Die Spinzustände sind also Eigenzustände zu diesem Operator \hat{s}^2 mit dem richtigen Eigenwert von (3.1.7).

3.2 Die Kopplung von zwei Drehimpulsen

Nachdem wir im vorherigen Abschnitt die Eigenschaft ‘Spin für das Elektron kennengelernt haben, können wir ein Elektron in einem Eigenzustand des Hamiltonoperators für das Wasserstoffatom vollständig charakterisieren durch die Angabe der Quantenzahlen l und m_l für die Eigenwerte zu den Bahndrehimpulsoperatoren \hat{l}^2 und \hat{l}_z , $s = 1/2$ und m_s für die entsprechenden Spinoperatoren \hat{s}^2 und \hat{s}_z sowie n für die radiale Quantenzahl der Relativbewegung, die zusammen mit l ja auch den Energieeigenwert festlegt. Der Ket Zustand wird also in der abgekürzten Form geschrieben

$$|n, l, m_l, s, m_s \rangle = |n, l, m_l \rangle |s, m_s \rangle, \quad (3.2.11)$$

was wir, wie auf der rechten Seite dieser Gleichung dargestellt, als einen Produktzustand verstehen mit dem Zustand für die Bahnbewegung $|n, l, m_l \rangle$ und einem Spinzustand $|s, m_s \rangle$. Wie bereits im vorherigen Abschnitt diskutiert gibt es für einen bestimmten Energieeigenwert, also vorgegebenen Quantenzahlen n und l genau $2 * (2l + 1)$ zueinander orthogonale Eigenzustände, die mit unterschiedlichen Werten für m_l und m_s charakterisiert sind. Man sagt diese Zustände sind $2 * (2l + 1)$ fach entartet.

Wir wollen zunächst in diesem Abschnitt eine andere Basis von orthogonalen Zuständen zu diesem $2 * (2l + 1)$ dimensionalen Unterraum definieren und betrachten dazu einen neuen Vektoroperator, den Gesamtdrehimpuls eines Elektrons gegeben durch

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}. \quad (3.2.12)$$

Diese Definition ist so zu verstehen, dass wir einen Operator

$$\hat{j}_x = \hat{l}_x + \hat{s}_x,$$

definieren und entsprechende Definitionen für die y und z -Komponente einführen. Diese Operatoren \hat{j}_x, \hat{j}_y und \hat{j}_z bezeichnet man mit Recht als Drehimpulsoperatoren, denn sie sind hermitesch und besitzen die Kommutatorrelationen von Drehimpulsoperatoren. Zum Beweis dieser letzten Behauptung sei z.B. ausgeführt

$$\begin{aligned} [\hat{j}_x, \hat{j}_y] &= [(\hat{l}_x + \hat{s}_x), (\hat{l}_y + \hat{s}_y)] \\ &= [\hat{l}_x, \hat{l}_y] + \underbrace{[\hat{l}_x, \hat{s}_y]}_{=0} + \underbrace{[\hat{s}_x, \hat{l}_y]}_{=0} + [\hat{s}_x, \hat{s}_y] \\ &= i\hbar\hat{l}_z + i\hbar\hat{s}_z \\ &= i\hbar\hat{j}_z. \end{aligned}$$

Der Kommutator zwischen einem Bahndrehimpulsoperator und einem Spinoperator, also z.B. $[\hat{l}_x, \hat{s}_y]$ in der zweiten Zeile dieser Gleichung ist identisch null, da die Operatoren \hat{l}_x und \hat{s}_y ja auf die voneinander unabhängige Faktoren des quantenmechanischen

Zustandes eines Elektrons wirken. Der Bahndrehimpulsoperator wirkt in der Ortsdarstellung des Zustandes $|n, l, m_l, s, m_s\rangle$ auf den Bahnanteil $|n, l, m_l\rangle$, während der Spinoperator auf die Spinfunktion $|s, m_s\rangle$ wirkt, die wir ja nach den Ausführungen im vorausgehenden Abschnitt z.B. durch einen Spaltenvektor der Dimension 2 darstellen können. Wenn Bahndrehimpuls- und Spinoperatoren aber auf unterschiedliche Faktoren des Gesamtzustandes wirken, dann ist es auch gleich, in welcher Reihenfolge sie angewendet werden, was ja bedeutet, dass der Kommutator identisch null ist. Analog kann man natürlich auch für die anderen Kommutatoren der \hat{j}_x , \hat{j}_y und \hat{j}_z zeigen, dass sie die Kommutatorrelationen von (2.1.3) erfüllen.

Wir betrachten das Quadrat dieses Gesamtdrehimpulses

$$\vec{j}^2 = \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 + \hat{j}_z^2.$$

Aus den allgemeinen Eigenschaften von Drehimpulsoperatoren, die im Abschnitt 2.1 diskutiert wurden, wissen wir, dass die Eigenwerte dieses Operators von der Form $\hbar^2 j(j+1)$ sind, wobei j entweder halb- oder ganzzahlig ist, und die entsprechenden Eigenzustände auch als Eigenzustände zu \hat{j}_z gewählt werden können mit Eigenwerten $\hbar m_j$ für $m_j = -j, -j+1, \dots, j$. Mit der Definition von \vec{j} in (3.2.12) können wir den Operator \vec{j}^2 auch umschreiben

$$\begin{aligned} \vec{j}^2 &= (\vec{l} + \vec{s})^2 \\ &= \vec{l}^2 + \vec{s}^2 + 2\vec{l}\vec{s}, \end{aligned} \quad (3.2.13)$$

wobei

$$\vec{l}\vec{s} = \hat{l}_x \hat{s}_x + \hat{l}_y \hat{s}_y + \hat{l}_z \hat{s}_z. \quad (3.2.14)$$

Damit können wir uns davon überzeugen, dass die folgenden Kommutatoren identisch Null sind

$$[\vec{j}^2, \vec{l}^2] = [j^2, s^2] = 0, \quad (3.2.15)$$

während z.B.

$$[j^2, \hat{l}_z] \neq 0 \quad \text{und} \quad [\hat{s}_z, j^2] \neq 0. \quad (3.2.16)$$

Zum Beweis dieser Kommutatoren betrachten wir z.B.

$$\begin{aligned} [\vec{j}^2, \vec{l}^2] &= \underbrace{[\vec{l}^2, \vec{l}^2]}_{=0} + \underbrace{[\vec{s}^2, \vec{l}^2]}_{=0} + 2[\vec{l}\vec{s}, \vec{l}^2] \\ &= 2\vec{l} \underbrace{[\vec{s}, \vec{l}^2]}_{=0} + 2 \underbrace{[\vec{l}, \vec{l}^2]}_{=0} \vec{s} \\ &= 0. \end{aligned}$$

Der Beweis für $[j^2, s^2] = 0$ verläuft analog. Andererseits ist aber

$$[\vec{j}^2, \hat{l}_z] = \underbrace{[\vec{l}^2, \hat{l}_z]}_{=0} + \underbrace{[\vec{s}^2, \hat{l}_z]}_{=0} + 2[\vec{l}\vec{s}, \hat{l}_z]$$

$$\begin{aligned}
&= 2\vec{l} \underbrace{[\vec{s}, \hat{l}_z]}_{=0} + 2[\vec{l}, \hat{l}_z] \vec{s} \\
&= 2[\hat{l}_x, \hat{l}_z] \hat{s}_x + 2[\hat{l}_y, \hat{l}_z] \hat{s}_y + 2[\hat{l}_z, \hat{l}_z] \hat{s}_z \\
&= -2i\hbar\hat{l}_y\hat{s}_x + 2i\hbar\hat{l}_z\hat{s}_y \\
&\neq 0.
\end{aligned}$$

Aus den Gleichungen (3.2.15) wird deutlich, dass es ein gemeinsames Eigenfunktions-system gibt zu den Operatoren \vec{l}^2 , \vec{s}^2 , \vec{j}^2 und \hat{j}_z . Wir bezeichnen diese Eigenfunktionen durch die jeweiligen Quantenzahlen:

$$\begin{aligned}
\vec{l}^2|l, s, j, m_j\rangle &= \hbar^2 l(l+1)|l, s, j, m_j\rangle \\
\vec{s}^2|l, s, j, m_j\rangle &= \hbar^2 s(s+1)|l, s, j, m_j\rangle \\
\vec{j}^2|l, s, j, m_j\rangle &= \hbar^2 j(j+1)|l, s, j, m_j\rangle \\
\hat{j}_z|l, s, j, m_j\rangle &= \hbar m_j|l, s, j, m_j\rangle.
\end{aligned} \tag{3.2.17}$$

Dies ist also eine Basis, die wir als Basis der zu j gekoppelten Zustände bezeichnen, die wir als Alternative zur Basis der Eigenzustände der Operatoren \vec{l}^2 , \vec{s}^2 , \hat{l}_z und \hat{s}_z : (siehe auch (3.2.11))

$$|l, m_l, s, m_s\rangle, \tag{3.2.18}$$

die wir hier als ungekoppelte Basis bezeichnen wollen. Natürlich gibt es eine Transformation von der einen in die andere Basis etwa in der Form

$$|l, s, j, m_j\rangle = \sum_{m_l, m_s} |l, m_l, s, m_s\rangle \underbrace{\langle l, m_l, s, m_s | l, s, j, m_j \rangle}_{\text{Clebsch-Gordan Koeff.}}, \tag{3.2.19}$$

oder auch in umgekehrter Weise

$$|l, m_l, s, m_s\rangle = \sum_{j, m_j} |l, s, j, m_j\rangle \underbrace{\langle l, s, j, m_j | l, m_l, s, m_s \rangle}_{\text{Clebsch-Gordan Koeff.}}. \tag{3.2.20}$$

Die Transformationskoeffizienten bezeichnet man als Clebsch-Gordan Koeffizienten.

Wir wollen hier nicht auf alle Details dieser Clebsch-Gordan Transformation eingehen, sondern die Transformation und ihre generellen Regeln an einem Beispiel verdeutlichen. Dazu betrachten wir den Fall der Zustände mit $l = 1$ und $s = 1/2$.

In der Tabelle 3.1 sind die 6 Kombinationen von Quantenzahlen für m_l und m_s aufgeführt. Da der Operator $\hat{j}_z = \hat{l}_z + \hat{s}_z$ ist, muss für die Quantenzahl zum Operator \hat{j}_z gelten

$$m_j = m_l + m_s. \tag{3.2.21}$$

Dies bedeutet auch, dass in der Summation von (3.2.19) nur solche Kombinationen von m_l und m_s zu berücksichtigen sind, bei denen die Beziehung (3.2.21) erfüllt ist. Entsprechendes gilt für (3.2.20). Clebsch Gordan Koeffizienten, die die Beziehung (3.2.21) nicht erfüllen haben den Wert 0.

m_l	m_s	$m_j = m_l + m_s$	mögliche j
-1	-1/2	-3/2	3/2
-1	+1/2	-1/2	3/2 oder 1/2
0	-1/2	-1/2	3/2 oder 1/2
0	1/2	1/2	3/2 oder 1/2
1	-1/2	1/2	3/2 oder 1/2
1	1/2	3/2	3/2

Tabelle 3.1: Basiszustände für ein Elektron mit $l = 1$ und Spin $s = 1/2$.

Aus der Tabelle sehen wir, dass der minimale Wert für m_j in unserem Beispiel der Wert $m_j = -3/2$ ist. Dies bedeutet aber, dass wir gekoppelte Zustände mit $j = 3/2$ erwarten können, denn m_j muss ja Werte von $-j$ bis j einnehmen können. Damit können wir also schon einen Unterraum der Dimension $2 * j + 1 = 4$ den Zuständen mit $j = 3/2$ zuordnen. Im Beispiel der Zustände, die in Tabelle 3.1 aufgelistet sind, verbleiben also noch 2 Zustände mit $m_j = \pm 1/2$ die wir dann als Zustände mit einem Gesamtdrehimpuls von $j = 1/2$ identifizieren können.

Insbesondere können wir z.B. identifizieren (hier und im folgenden werden wir darauf verzichten, die Quantenzahlen $l = 1$ und $s = 1/2$ aufzuführen):

$$|j : 3/2, m_j : -3/2\rangle = |m_l : -1, m_s : -1/2\rangle, \quad (3.2.22)$$

die Transformation (3.2.19) ist also in diesem Fall trivial und beschränkt sich auf einen Summanden und dem Clebsch Gordan Koeffizienten

$$\langle l : 1, m_l : -1, s : 1/2, m_s : -1/2 | l : 1, s : 1/2, j : 3/2, m_j : -3/2 \rangle = 1.$$

Ein wenig komplizierter ist der Fall für

$$|j : 3/2, m_j : -1/2\rangle = \alpha |m_l : -1, m_s : +1/2\rangle + \beta |m_l : 0, m_s : -1/2\rangle, \quad (3.2.23)$$

mit zwei Summanden in der Transformation. Zur Bestimmung der Koeffizienten α und β benutzen wir die Beziehung (2.1.22) in der Form

$$\hat{j}^+ |j, m\rangle = \hbar \sqrt{(j-m)(j+m+1)} |j, m+1\rangle,$$

für $j = 3/2$ und $m = -3/2$ und schreiben

$$\begin{aligned} |j : 3/2, m_j : -1/2\rangle &= \frac{1}{\hbar \sqrt{3 * 1}} \hat{j}^+ |j : 3/2, m_j : -3/2\rangle \\ &= \frac{1}{\hbar \sqrt{3}} (\hat{l}^+ + \hat{s}^+) |m_l : -1, m_s : -1/2\rangle \end{aligned}$$

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile wurde $|j : 3/2, m_j : -3/2\rangle$ nach (3.2.22) ersetzt und $\hat{j}^+ = \hat{l}^+ + \hat{s}^+$, eine Beziehung die sich wegen der Definition der Operatoren \hat{j}^+ für beliebige Drehimpulse und der Definition (3.2.12) ergibt. Der Operator \hat{l}^+ wirkt nun gemäss (2.1.22) auf den Bahnanteil $|l : 1, m_l : -1\rangle$ und lässt den Spinanteil unverändert, während im Fall des \hat{s}^+ nur der Spinanteil modifiziert wird. Dies führt dann zu

$$\begin{aligned} |j : 3/2, m_j : -1/2\rangle &= \frac{1}{\hbar\sqrt{3}} \left(\hbar\sqrt{2}|m_l : 0, m_s : -1/2\rangle + \hbar\sqrt{1}|m_l : -1, m_s : 1/2\rangle \right) \\ &= \sqrt{\frac{2}{3}}|m_l : 0, m_s : -1/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}|m_l : -1, m_s : 1/2\rangle. \end{aligned}$$

Der Vergleich mit (3.2.23) liefert also die folgenden Werte für die Clebsch-Gordan Koeffizienten

$$\begin{aligned} \alpha &= \langle m_l : -1, m_s : 1/2 | j : 3/2, m_j : -1/2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \beta &= \langle m_l : 0, m_s : -1/2 | j : 3/2, m_j : -1/2 \rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}. \end{aligned}$$

Aus der Tabelle 3.1 ersehen wir dass es noch ein zweiten Zustand mit $m_j = -1/2$ gibt für den wir den Ansatz

$$|j : 1/2, m_j : -1/2\rangle = \gamma|m_l : -1, m_s : +1/2\rangle + \delta|m_l : 0, m_s : -1/2\rangle, \quad (3.2.24)$$

machen. Auch dieser Zustand soll normiert sein, also

$$\begin{aligned} 1 &= \langle j : 1/2, m_j : -1/2 | j : 1/2, m_j : -1/2 \rangle \\ &= \underbrace{\gamma^2 \langle m_l : -1, m_s : 1/2 | m_l : -1, m_s : 1/2 \rangle}_{=1} + \underbrace{\delta^2 \langle m_l : 0, m_s : -1/2 | m_l : 0, m_s : -1/2 \rangle}_{=1} \\ &\quad + 2\gamma\delta \underbrace{\langle m_l : -1, m_s : 1/2 | m_l : 0, m_s : -1/2 \rangle}_{=0} \\ &= \gamma^2 + \delta^2 \end{aligned} \quad (3.2.25)$$

und orthogonal zum Zustand (3.2.23), also

$$\begin{aligned} 0 &= \langle j : 1/2, m_j : -1/2 | j : 3/2, m_j : -1/2 \rangle \\ &= \alpha\gamma + \beta\delta \end{aligned} \quad (3.2.26)$$

Diese beiden Gleichungen (3.2.25) und (3.2.26) werden gelöst durch

$$\gamma = \sqrt{\frac{2}{3}}, \delta = -\sqrt{\frac{1}{3}} \quad \text{oder} \quad \gamma = -\sqrt{\frac{2}{3}}, \delta = \sqrt{\frac{1}{3}}.$$

Durch die sogenannte Condon-Shortley Phasenkonvention sind die Clebsch-Gordan Koeffizienten in diesem Fall festgelegt durch

$$\begin{aligned}\gamma &= \langle m_l : -1, m_s : 1/2 | j : 1/2, m_j : -1/2 \rangle = -\frac{2}{\sqrt{3}} \\ \delta &= \langle m_l : 0, m_s : -1/2 | j : 1/2, m_j : -1/2 \rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}.\end{aligned}$$

Wir wollen an dieser Stelle nicht weiter vertiefen, wie man weitere Clebsch-Gordan Koeffizienten berechnet, sondern lediglich vermerken, dass sich bei der Kopplung von 2 Drehimpulsen, wie etwa \vec{l} und \vec{s} zu \vec{j} , Auswahlregeln zu beachten sind in der Form (Vergleiche (3.2.21))

$$\begin{aligned}m_j &= m_l + m_s \\ |l - s| &\leq j \leq l + s.\end{aligned}\tag{3.2.27}$$

Ausserdem sei angemerkt, dass die hier behandelte Kopplung von Bahndrehimpuls und Spin eines Elektrons zu einem Gesamtdrehimpuls \vec{j} nur ein Beispiel für die Kopplung von 2 Drehimpulsen ist. Ein weiteres Beispiel ist etwa die Kopplung von den Bahndrehimpulsen \vec{l}_1 und \vec{l}_2 von 2 Teilchen zu einem Gesamtdrehimpuls

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2.$$

Auch in diesem Fall sind Beziehungen zwischen den Drehimpulsquantenzahlen analog zu (3.2.27) zu beachten.

3.3 Anwendungenbeispiele für Drehimpulskopplung

3.3.1 Feinstruktur in der Atomphysik

Zu Beginn dieses Abschnitts wollen wir uns noch einmal einige zentrale Ergebnisse aus der Diskussion der stationären Lösungen für die Schrödinger Gleichung des Wasserstoffatoms aus dem Abschnitt 2.4 in Erinnerung rufen. Dabei wurde lediglich die Coulomb Wechselwirkung zwischen dem Proton des Atomkerns und dem Elektron berücksichtigt. Die stationäre Schrödingergleichung dieses 2 Teilchenproblems wurde dazu auf Relativ- und Schwerpunktskoordinaten transformiert und schliesslich auf eine radiale Gleichung der Form

$$\left\{ \frac{\hat{p}^2}{2M} - \frac{Ze^2}{r} \right\} |n, l, m_l, s, m_s\rangle = E_N |n, l, m_l, s, m_s\rangle, \quad (3.3.28)$$

$$\text{mit } E_N = \frac{-13.6 \text{ eV}}{N^2} Z^2 \quad N = n + l + 1, \quad (3.3.29)$$

reduziert. Dabei ist Z die Kernladungszahl, was uns erlaubt auch die Bewegung eines Elektrons um einen Atomkern mit Z Protonen zu beschreiben. M steht hier und im folgenden für die reduzierte Masse der Relativbewegung des Elektrons um den Atomkern. Die Energien hängen also allein von der Hauptquantenzahl $N = 1, 2, \dots$ ab. Für eine gegebene Hauptquantenzahl gibt es Zustände mit der Bahndrehimpulsquantenzahl $l = 0, 1, \dots (N - 1)$ und für jedes l wiederum Zustände mit $m_l = -l \dots l$. Ausserdem können wir die Eigenzustände noch mit den Spinquantenzahlen $s = 1/2$ und $m_s = \pm 1/2$ für das Elektron charakterisieren.

Nach der klassischen Vorstellung für einen Zustand mit solchen Quantenzahlen kreist das Elektron mit einem Bahndrehimpuls von $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ um den Atomkern. Aus der Sicht des Elektrons stellt sich diese Bewegung so dar, als ob das Proton des Atomkerns um das Elektron kreisen würde. Dies ganz in Analogie zur Planetenbewegung im Sonnensystem: Aus unserer Sicht scheint ja die Erde um die Sonne zu kreisen, obwohl natürlich die Beschreibung der Bewegung der Erde als eine Kreisbahn um die Sonne ein etwas zutreffenderes Bild ist.

Das Elektron "sieht" sich also von dem Kreisstrom einer Kernladung Ze an der Stelle \vec{r}_{eZ} , das ist der Ortsvektor der Kernladung ausgehend vom Koordinatenursprung am Ort des Elektrons, mit einer Geschwindigkeit \vec{v} umgeben. Ein solcher Strom bewirkt am Koordinatenursprung, also am Ort des Elektrons, nach dem Biot-Savartschen Gesetz ein Magnetfeld der Form

$$\begin{aligned} \vec{B} &= \frac{Ze}{r_{eZ}^3} [\vec{v} \times \vec{r}_{eZ}] \\ &= \frac{Ze}{r^3} [\vec{v} \times (-\vec{r})] \end{aligned}$$

$$= \frac{Ze}{r^3} \frac{1}{M} \vec{l}. \quad (3.3.30)$$

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile haben wir ausgenutzt, dass der Ortsvektor des Kerns aus der Sicht des Elektrons, r_{eZ} bis auf das Vorzeichen dem Ortsvektor \vec{r} des Elektrons im kernfesten Koordinatensystem entspricht. Das Biot-Savartsche Gesetz liefert nach (3.3.30) ein Magnetfeld am Ort des Elektrons, das proportional zu seinem Drehimpuls \vec{l} ist. Bei der Rücktransformation auf das Ruhesystem des Atoms ergibt sich noch ein weiterer Faktor $1/2$, der sogenannte **Thomas Faktor**, der nur in einer umfangreichen relativistischen Betrachtung begründet werden kann. Die Wechselwirkung des mit dem Elektronenspin verknüpften magnetischen Momentes (siehe (3.1.6)) mit diesem Magnetfeld liefert einen magnetischen Beitrag zur potenziellen Energie der Form

$$\begin{aligned} \Delta V_{ls} &= -\vec{\mu}_s \vec{B} \\ &= -\left(-\frac{\mu_B}{\hbar} g\right) \frac{Ze}{2r^3} \frac{1}{M} \vec{l} \cdot \vec{s}. \end{aligned} \quad (3.3.31)$$

Die atomaren Ströme sind sehr klein, das gleiche gilt aber auch für die Abstände (r), so dass die auftretenden Magnetfelder doch von der Größenordnung von etwa einem Tesla sind. Berücksichtigt man, dass das Bohrsche Magneton μ_B einen Wert von etwa $0.5 \cdot 10^{-4}$ eV/Tesla aufweist, so ergibt sich für den Betrag des magnetischen Korrekturterms in (3.3.31) die Abschätzung

$$|\Delta V_{ls}| \sim 10^{-4} \text{ eV}.$$

Verglichen mit den Energien durch das Coulombfeld in (3.3.28) ist diese Energiekorrektur sehr klein und es liegt nahe, die entsprechende Korrektur im Hamiltonoperator als kleine Störung aufzufassen.

Auf die Behandlung von solchen Störungen, die sogenannte **Störungstheorie** werden wir noch später geneauer eingehen. An dieser Stelle wollen wir lediglich benutzen dass man zur Abschätzung der Energiekorrekturen durch einen zusätzlichen Potentialterm ΔV den Erwartungswert dieses Korrekturterms in der Basis der Eigenzustände des Hamiltonoperators durchführt, bzw die Matrix der Störung in der Basis der zur gleichen Energie entarteten Zustände diagonalisiert

$$\langle N, l, m_l, m_s | \Delta V_{ls} | N, l', m_l', m_s' \rangle = \langle N, l, m_l, m_s | \chi \vec{l} \cdot \vec{s} | N, l', m_l', m_s' \rangle. \quad (3.3.32)$$

Dabei haben wir die Darstellung von ΔV_{ls} komprimiert um die Abhängigkeit von den Drehimpulsen \vec{l} und \vec{s} herauszustellen.

Bevor wir nun diese Diagonalisation etwas genauer betrachten, wollen wir das Vorzeichen des Korrekturterms abschätzen. Da der Faktor χ ein positives Vorzeichen besitzt, erwarten wir also, dass

$$\langle \chi \vec{l} \cdot \vec{s} \rangle \begin{cases} > 0 & \text{wenn } \vec{l} \text{ und } \vec{s} \text{ parallel zueinander} \\ < 0 & \text{wenn } \vec{l} \text{ und } \vec{s} \text{ antiparallel zueinander stehen} \end{cases} \quad (3.3.33)$$

Wir wollen uns nun davon überzeugen, dass die Basis der gekoppelten Zustände, die geeignete Basis für die Berechnung des Spin-Bahn Terms (3.3.31) darstellt. Dazu berechnen wir den Operator \vec{j}^2

$$\vec{j}^2 = (\vec{l} + \vec{s})^2 = \vec{l}^2 + \vec{s}^2 + 2\vec{l} \cdot \vec{s},$$

und lösen diese Gleichung auf nach dem Operatorprodukt

$$\vec{l} \cdot \vec{s} = \frac{\vec{j}^2 - (\vec{l}^2 + \vec{s}^2)}{2}. \quad (3.3.34)$$

Ein Eigenzustand zu den Operatoren \vec{j}^2 , \vec{l}^2 und \vec{s}^2 , und das gilt ja für den gekoppelten Zustand, ist also auch Eigenzustand zum Operator $\vec{l} \cdot \vec{s}$ mit dem Eigenwert

$$\vec{l} \cdot \vec{s} |l, s, j, m_j\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \right) |l, s, j, m_j\rangle. \quad (3.3.35)$$

Wenn wir also den Erwartungswert des Spin-Bahnterms $\chi \vec{l} \cdot \vec{s}$ für die gekoppelten Zustände eines p Niveaus (also $l = 1$) ausrechnen, so ergeben sich für die Zustände, charakterisiert durch die Bezeichnung p_j , die folgenden Korrekturen

$$\begin{aligned} p_{3/2} : \quad \langle l : 1, j : 3/2, m_j | \chi \vec{l} \cdot \vec{s} | l : 1, j : 3/2, m_j \rangle &= \hbar^2 \chi \frac{1}{2} \\ p_{1/2} : \quad \langle l : 1, j : 1/2, m_j | \chi \vec{l} \cdot \vec{s} | l : 1, j : 1/2, m_j \rangle &= -\hbar^2 \chi. \end{aligned} \quad (3.3.36)$$

Durch die Spin-Bahn Wechselwirkung wird also der $p_{1/2}$ Zustand abgesenkt und der $p_{3/2}$ Zustand angehoben in der Energie, und zwar so, dass der Schwerpunkt, also die Energiekorrektur gewichtet mit der Entartung der Zustände $(2j+1)$ erhalten bleibt. Das Vorzeichen dieser Energiekorrektur stimmt natürlich mit der Abschätzung aus (3.3.33) überein.

Wir haben bereits diskutiert, dass die Energieverschiebungen durch diesen Spin-Bahn Term sehr klein sind (von der Größenordnung 10^{-4} eV). Es zeigt sich, dass die Effekte der relativistischen Kinematik von der gleichen Größenordnung sind. Eine Quelle dieser relativistischen Effekte liegt in dem Ausdruck für die kinetische Energie eines freien Elektrons der Masse M und mit dem Impuls p :

$$\begin{aligned} \sqrt{M^2 c^4 + c^2 p^2} &= M c^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{M^2 c^2}} \\ &= M c^2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{M^2 c^2} - \frac{1}{8} \left(\frac{p^2}{M^2 c^2} \right)^2 + \dots \right) \\ &= M c^2 + \frac{p^2}{2M} - \frac{p^4}{8M^3 c^4} + \dots \end{aligned} \quad (3.3.37)$$

Für kleine Impulse ist der Quotient p^2/M^2c^2 klein gegenüber 1 und man kann die Entwicklung der Wurzel beim Übergang von der ersten Zeile zur zweiten Zeile nach den führenden Gliedern abbrechen. Dies zeigt, dass in dem Grenzfall kleiner Impulse die relativistische kinetische Energie übergeht in eine Konstante, die Ruhenergie des Elektrons Mc^2 , plus die nicht-relativistische kinetische Energie plus Korrekturen der Ordnung p^4 und höher. Diese relativistischen Korrekturen sind im Fall des Wasserstoffatoms von gleicher Größenordnung wie die Spin-Bahn Wechselwirkung.

Eine konsistente Zusammenfassung dieser relativistischen Effekte, des Spins und der Spin-Bahn Wechselwirkung erfolgt in der relativistischen Verallgemeinerung der Schrödinger Gleichung für Teilchen mit Spin $1/2$: der **Dirac Gleichung**. Eine Lösung der Dirac Gleichung für das Wasserstoffatom führt zu stationären Lösungen mit Energieeigenwerten der Form:

$$E_{Nlj} = \frac{E_0}{N^2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{N} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4N} \right) \right\}. \quad (3.3.38)$$

Dabei bezeichnet $E_0 = -13.6$ eV das nichtrelativistische Ergebnis für das Wasserstoffatom im Grundzustand und

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

ist die Feinstrukturkonstante. Die Energieeigenwerte aus der Dirac Gleichung zeigen also für das Wasserstoffatom eine j Entartung, d.h.: Zustände mit verschiedenem Bahndrehimpuls l aber gleichem j haben die selbe Energie.

3.3.2 Spinstruktur der Nukleon Nukleon Wechselwirkung

Auch die Bausteine des Atomkerns, also die Protonen und Neutronen, die man mit einem Sammelbegriff Nukleonen zusammenfasst, besitzen wie die Elektronen ein magnetisches Dipolmoment $\vec{\mu}$. Auch im Fall der Nukleonen besitzt dieses Dipolmoment bezogen auf eine Raumrichtung (die z -Achse) genau 2 Einstellmöglichkeiten: parallel oder antiparallel zu dieser Raumrichtung. Deshalb liegt es nahe, auch den Nukleonen die Eigenschaft Spin zuzuordnen mit der zu (3.1.6) analogen Verknüpfung

$$\vec{\mu} = \mu_N g \frac{\vec{s}}{\hbar} \quad (3.3.39)$$

Das Bohrsche Magneton für ein Nukleon

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2M_N} \quad (3.3.40)$$

ist allerdings um einen Faktor von etwa 2000 kleiner als das Bohrsche Magneton für ein Elektron, da die Nukleonen eine etwa 2000 mal größere Masse m_N besitzen ($M_N c^2$

= 938 MeV) als Elektronen ($M_e c^2 = 0.511$ MeV) während die Ladung eines Protons e bis auf das Vorzeichen mit der des Elektrons übereinstimmt. Der g Faktor ist aber im Fall des Protons nicht gleich 2 sondern etwa 5.585. Dieses anomale magnetische Moment war ein erster Hinweis darauf, dass ein Proton keine Elementarteilchen wie eine Elektron sondern selbst aus elementaren Bestandteilen, den Quarks aufgebaut ist. Das gleiche gilt für das Neutron. Da das Neutron insgesamt elektrisch neutral ist, dürfte es als Elementarteilchen kein magnetisches Dipolmoment besitzen. Das Experiment zeigt aber ein Dipolmoment, das mit dem Kernmagneton μ_N und dem Spin des Neutrons durch eine Lande oder g -Faktor von $g = -3.82$.

Uns soll an dieser Stelle die Wechselwirkung zwischen 2 Nukleonen, also z.B. einem Proton und einem Neutron, interessieren. Diese Wechselwirkung ist dafür verantwortlich, dass Nukleonen in einem Atomkern gebunden sind. Die Bindungsenergien von Nukleonen im Atomkern sind sehr viel größer (typisch 8 MeV pro Nukleon) als die von Elektronen im Atom (ungefähr eV), was ja ein deutlicher Hinweis darauf ist, dass die Nukleon-Nukleon Wechselwirkung sehr viel stärker ist als die elektro-magnetische Wechselwirkung zwischen Elektron und Proton. Deshalb bezeichnet man diese Wechselwirkung zwischen den Nukleonen ja auch als starke Wechselwirkung.

Wie wir im folgenden sehen werden, hängt diese Wechselwirkung zwischen den Nukleonen unter anderem auch vom Spin der beteiligten Nukleonen ab. Zwei Nukleonen, die ihre Spins parallel zueinander ausgerichtet haben spüren eine andere Wechselwirkung als zwei Nukleonen mit antiparallelem Spin. Stellt man diese Wechselwirkung durch ein Potential dar, so ergibt sich für diese Spinstruktur der Wechselwirkung die folgende Operatordarstellung

$$\begin{aligned}\hat{V} &= \hat{A} + \hat{B} \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 \\ &= \hat{A} + \frac{\hbar^2}{4} \hat{B} \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2\end{aligned}\quad (3.3.41)$$

Dabei bezeichnet \vec{s}_1 bzw. \vec{s}_2 den Vektoroperator für den Spin des Nukleons 1 bzw. des Nukleons 2. Entsprechend sind die Operatoren $\vec{\sigma}_i$ Vektoren gebildet aus den Paulischen Spinmatrizen, die jeweils auf die Spinfunktionen der Nukleonen i dargestellt durch einen 2-komponentigen Spaltenvektor (Pauli-Spinor) wirken (siehe auch 3.1.8). Die Operatoren \hat{A} und \hat{B} bezeichnen Operatoren, die auf den Spinunabhängigen Teil der Nukleonzustände wirken, können also z.B. Potentialfunktionen sein, die vom Relativabstand der beteiligten Nukleonen abhängen.

Um Eigenzustände zum Potentialoperator (3.3.41) oder auch dem daraus sich ergebenden Hamiltonoperator für 2 wechselwirkende Nukleonen zu erzeugen betrachten wir den Spinanteil dieser Nukleonzustände nicht einfach als Produkt der 2 ungekoppelten Pauli Spinoren sondern den Spinzustand $|s_1, s_2, S, M\rangle$ in dem die einzelnen Spins der beiden Nukleonen zum Gesamtspin S

$$\vec{s}_1 + \vec{s}_2 = \vec{S},$$

gekoppelt sind. Diese Kopplung von 2 Spins erfolgt nach den gleichen Regeln, wie die Kopplung eines Bahndrehimpulses mit einem Spin, die wir im vorhergehenden Abschnitt diskutiert haben. Dies bedeutet, dass sich für die Projektionsquantenzahl M , die den Eigenwert zu \hat{S}_z charakterisiert alle Kombinationen

$$M = m_1 + m_2$$

möglich sind, wobei $m_i = \pm 1/2$, die Projektionsquantenzahlen der Einzelspins bezeichnet. M kann also die Werte -1, 0 und 1 annehmen, woraus wir ersehen, dass der gekoppelte Spin der beiden Nukleonen ganzzahlig und wegen der Dreiecksungleichung (3.2.27)

$$1/2 - 1/2 \leq S \leq 1/2 + 1/2,$$

die Werte $S = 0$ und $S = 1$ annehmen kann.

Analog zu (3.3.34) können wir das Produkt der beiden Spinoperatoren in (3.3.41) umschreiben in

$$\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 = \frac{1}{2} [\hat{S}^2 - \hat{s}_1^2 - \hat{s}_2^2]$$

sodass sich für diesen Operator angewandt auf die gekoppelten Spinzustände ergibt

$$\begin{aligned} \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 |s_1, s_2, S, M\rangle &= \frac{\hbar^2}{2} \left[S(S+1) - 2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right] |s_1, s_2, S, M\rangle \\ &= \begin{cases} -\frac{3}{4} \hbar^2 & \text{für } S = 0 \\ \frac{1}{4} \hbar^2 & \text{für } S = 1 \end{cases} \end{aligned} \quad (3.3.42)$$

In der Tat unterscheiden sich die Zustände von 2 wechselwirkenden Nukleonen durch die Quantenzahl S , die den gekoppelten Spin bezeichnet. So gibt es für ein Proton und ein Neutron genau einen gebundenen Zustand, das Deuteron, das ein magnetisches Dipolmoment mit 3 möglichen Orientierungen besitzt. Dies bedeutet, dass das Deuteron ein Proton-Neutron Zustand mit $S = 1$ ist, während Proton Neutron mit zueinander antiparallelem Spin, also $S = 0$ keinen gebundenen Zustand ausbilden, also ungebunden bleiben.

3.3.3 Quarkmodell der Hadronen

Bereits bei der Diskussion der magnetischen Momente der Nukleonen wurde erwähnt, dass die Nukleonen keine elementaren Teilchen sind, sondern selbst wiederum eine Substruktur besitzen. So geht die Elementarteilchenphysik davon aus, dass alle Hadronen, das sind Teilchen, die die starke Wechselwirkung spüren, aus Quarks oder aber auch Quarks und deren Antiteilchen, den Antiquarks zusammengesetzt sind. Die Quarks selbst haben nach heutiger Erkenntnis keine weitere Substruktur, sind also punktförmige Elementarteilchen mit einem Spin von $s = 1/2$. Ausserdem besitzen die Quarks

eine Eigenschaft, die man als Farbe bezeichnet. Frei beweglich sind nur aus mehreren Quarks zusammengesetzte Hadronen, bei denen sich die Farbquantenzahlen der sie konstituierenden Quarks zur Gesamtfarbe weiss kombinieren. Solche weissen oder auch farblos genannten Objekte bestehen entweder aus 3 Quarks mit den 3 unterschiedlichen Elementarfarben oder aus einem Quark mit einer Farbe und einem Antiquark mit der zugehörigen Antifarbe, die auch ein farbloses Objekt bilden können.

Die Objekte aus 3 Quarks bezeichnet man als Baryonen. Wir haben bereits im vorhergehenden Unterabschnitt diskutiert, dass man 2 Teilchen mit Spin $1/2$ zu einem Gesamtspin $S = 0$ oder $S = 1$ koppeln kann. Addiert man zu einem solchen Diquark noch ein weiteres Quark mit Spin $1/2$, so liefern die Auswahlregeln für die Drehimpulskopplung (3.2.27), dass der Gesamtspin des Baryons insgesamt die Werte $S = 1/2$ oder $S = 3/2$ annehmen kann. So findet man auch in der Natur Baryonen mit niedriger Masse oder Energie nur für Spin $1/2$, wie etwa das Proton oder das Neutron, oder aber mit Gesamtspin $S = 3/2$ die sogenannte $\Delta(3, 3)$ Resonanz mit einer Masse von $M_{\Delta}c^2 = 1263 \text{ MeV}$.

Ein Antiquark trägt wie ein Quark einen Spin $s = 1/2$. Daraus ergibt sich für die gebundenen Systeme aus Quark und Antiquark, eine Gesamtspin $S = 0$ oder $S = 1$. Beispiele für solche Mesonen, so bezeichnet man diese Quark-Antiquark Hadronen, sind die Pionen mit $S = 0$ oder aber die ρ Mesonen mit $S = 1$.

3.4 Translation und Rotationen

Der Translationsoperator für die Verschiebung eines quantenmechanischen Zustandes um ein Stück Δx in Richtung der x -Achse ist natürlich am einfachsten durch die Anwendung auf einen Eigenzustand zum Ortsoperator in dieser Richtung also auf den Zustand $|x\rangle$ definiert, er soll ja aus diesem Zustand $|x\rangle$ den Zustand $|x + \Delta x\rangle$ generieren also:

$$\hat{T}(\Delta x)|x\rangle = |x + \Delta x\rangle .$$

Da er dies ja für jeden beliebigen Ortseigenzustand $|x'\rangle$ leisten muss, ist dieser Translationsoperator in der Basis der Ortseigenfunktionen definiert durch

$$\hat{T}(\Delta x) = \int dx' |x' + \Delta x\rangle\langle x'| . \quad (3.4.43)$$

Wir können uns diese Wirkungsweise weiter veranschaulichen, wenn wir uns vorstellen, dass wir den Translationsoperator auf einen Zustand $|\varphi_a\rangle$ wirken lassen, der in der Ortsdarstellung durch eine Wellenfunktion, $\varphi_a(x) = \langle x|\varphi_a\rangle$ charakterisiert sein soll, wie sie in 3.1 durch die Funktion mit einem Maximum an der Stelle $x = a$ dargestellt ist. Eine Translation um Δx führt zu einer Wellenfunktion $\varphi_{neu}(x)$ mit dem Maximum an der Stelle $x = a + \Delta x$. Es ist offensichtlich, dass für diese beiden Funktionen gilt

$$\varphi_{neu}(x) = \varphi_a(x - \Delta x) , \quad (3.4.44)$$

wie man insbesondere für das Maximum der jeweiligen Funktionen überprüfen kann. Wir wollen uns davon überzeugen, dass die Definition des Operators in (3.4.43) genau diese Verschiebung bewirkt. Dazu schreiben wir

$$\begin{aligned} \varphi_{neu}(x) &= \hat{T}(\Delta x)\varphi_a(x) \\ &= \langle x|\hat{T}(\Delta x)|\varphi_a\rangle \\ &\stackrel{3.4.43}{=} \int dx' \langle x|x' + \Delta x\rangle\langle x'|\varphi_a\rangle \\ &= \int dx' \delta(x - (x' + \Delta x))\varphi_a(x') \\ &= \varphi_a(x - \Delta x) \end{aligned} \quad (3.4.45)$$

Mit der Definition von (3.4.43) ist aber noch nicht geklärt wie der Operator $\hat{T}(\Delta x)$ z.B. in der Ortsdarstellung explizit darzustellen ist. In einem ersten Schritt betrachten wir dazu eine Translation um eine infinitesimale Strecke dx und entwickeln den infinitesimal verschobenen Zustand nach (3.4.44)

$$\begin{aligned} \hat{T}(dx)\varphi_a(x) &= \varphi_a(x - dx) \\ &= \varphi_a(x) - dx \frac{d}{dx}\varphi_a(x) + \dots \\ &= \underbrace{\left(1 - dx \frac{i}{\hbar} \hat{p}_x\right)}_{\hat{T}(dx)} \varphi_a(x) . \end{aligned} \quad (3.4.46)$$

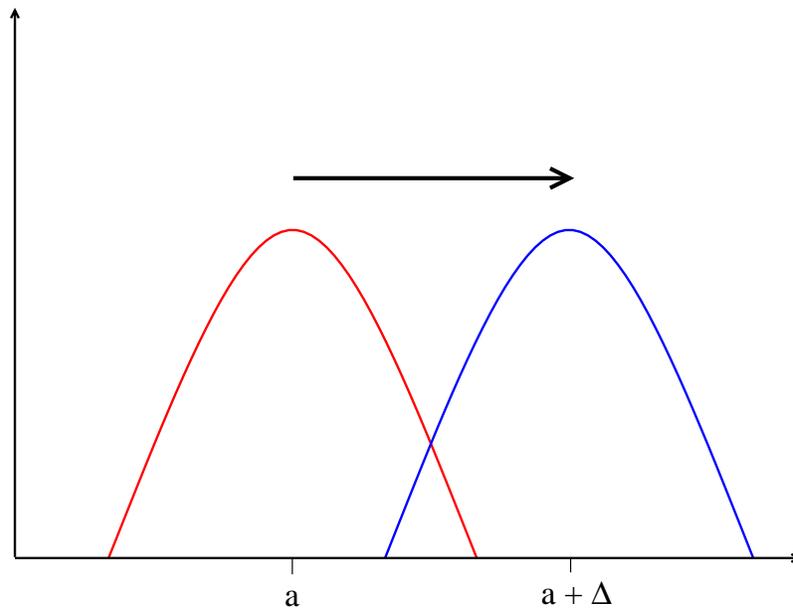


Abbildung 3.1: Verschiebung der Wellenfunktion $\varphi_a(x)$ um eine Strecke Δx .

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile wurde die Funktion φ an der Stelle x in eine Taylorreihe entwickelt, bei der wegen der infinitesimalen Größe dx auf die nichtlinearen Terme verzichtet werden kann. Die Abweichung des Transformationsoperators für eine infinitesimale Transformation vom Einsoperator ist also durch den Impulsoperator \hat{p}_x multipliziert mit dem Faktor $-i/\hbar$ und der Translationsdistanz dx . Man bezeichnet deshalb \hat{p}_x auch als den Generator einer infinitesimalen Translation in Richtung \hat{x} .

Für die Transformation um ein endliches, nicht infinitesimales Intervall Δx verfährt man entsprechend (3.4.46) ohne jedoch die Taylorreihe nach dem zweiten Glied abzubrechen

$$\begin{aligned}
 \hat{T}(\Delta x)\varphi_a(x) &= \varphi_a(x - \Delta x) \\
 &= \varphi_a(x) - \Delta x \frac{d}{dx} \varphi_a(x) + \frac{1}{2!} (\Delta x)^2 \frac{d^2}{dx^2} \varphi_a(x) + \dots \\
 &= \left[1 + \left(-\Delta x \frac{i}{\hbar} \hat{p}_x \right) + \frac{1}{2!} \left(-\Delta x \frac{i}{\hbar} \hat{p}_x \right)^2 + \dots \right] \varphi_a(x) \\
 &= \exp \left(-\Delta x \frac{i}{\hbar} \hat{p}_x \right) \varphi_a(x).
 \end{aligned}$$

Damit ergibt sich als für den Translationsoperator in der Ortsdarstellung

$$\hat{T}(\Delta x) = \exp \left(-\Delta x \frac{i}{\hbar} \hat{p}_x \right). \quad (3.4.47)$$

Dabei ist die Exponentialfunktion mit einem Operator im Exponenten natürlich durch die entsprechende Reihenentwicklung der e-Funktion definiert. Ausserdem ist erwäh-

nenswert, dass die Darstellung des Translationsoperators in (3.4.47) nicht nur für die Ortsdarstellung der Zustände gilt, da ja die Operatorstruktur allein durch den Impulsoperator \hat{p}_x gegeben ist. Je nach der Darstellung der Zustände muss also \hat{p}_x durch die entsprechende Darstellung des Impulsoperators ersetzt werden.

Der zum Operator $\hat{T}(\Delta x)$ inverse Operator entspricht einer Translation um die Strecke $-\Delta x$. Damit gilt also

$$\begin{aligned}\hat{T}^{-1}(\Delta x) &= \hat{T}(-\Delta x) \\ &= \exp\left(+\Delta x \frac{i}{\hbar} \hat{p}_x\right) \\ &= \hat{T}^\dagger(\Delta x).\end{aligned}$$

Damit ist der inverse Operator gegeben durch den adjungierten Operator $\hat{T}^{-1} = \hat{T}^\dagger$, was ja bedeutet, dass \hat{T} ein **unitärer** Operator ist.

Ganz analog zur Translation in x -Richtung kann man natürlich auch entsprechende Translationen in y -Richtung ($\hat{T}(\Delta y)$) und in z -Richtung definieren, wobei natürlich der Generator für eine infinitesimale Transformation in x -Richtung \hat{p}_x durch die entsprechenden Generatoren bzw. Impulsoperatoren in y und z -Richtung (\hat{p}_y, \hat{p}_z) zu ersetzen sind. Bei der Verschiebung um ein Stück Δx in x - und Δy in y -Richtung ist das Ergebnis unabhängig davon, ob man zunächst in x - und dann in y - oder erst in y - und dann in x -Richtung verschiebt. Es muss also gelten

$$\hat{T}(\Delta y)\hat{T}(\Delta x) = \hat{T}(\Delta x)\hat{T}(\Delta y),$$

die Translationsoperatoren kommutieren. Diese Eigenschaft ist genau deshalb gewährleistet, weil die Generatoren der entsprechenden infinitesimalen Transformationen, die Impulsoperatoren \hat{p}_x und \hat{p}_y kommutieren.

Diese Vertauschbarkeit ist offensichtlich nicht gegeben, wenn man einen Körper oder auch einen Zustand um unterschiedliche Achsen dreht. Eine Drehung um die x -Achse gefolgt von einer Drehung um die y -Achse liefert im allgemeinen Fall ein anderes Resultat, als wenn erst um die y - und anschliessend um die x -Achse gedreht wird. Die Generatoren für die entsprechenden infinitesimalen Drehungen oder Rotationen kommutieren also offensichtlich nicht.

Zur Diskussion dieser Rotationsoperatoren betrachten wir als erstes Beispiel eine Drehung um die z -Achse mit einem Winkel α . Ein Punkt des zu drehenden Systems, der vor der Drehung die Koordinaten x, y, z besitzt hat nach der Drehung die Koordinaten $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$ mit

$$\begin{aligned}\tilde{x} &= x \cos \alpha - y \sin \alpha \\ \tilde{y} &= y \cos \alpha + x \sin \alpha \\ \tilde{z} &= z\end{aligned}$$

Bezeichnet man also den entsprechenden Drehoperator mit $\hat{R}_z(\alpha)$ so würde also die Anwendung dieses Operators auf den entsprechenden Ortseigenzustand dargestellt werden durch

$$\hat{R}_z(\alpha) \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x \cos \alpha - y \sin \alpha \\ y \cos \alpha + x \sin \alpha \\ z \end{vmatrix} \quad (3.4.48)$$

In Analogie zur Definition des Translationsoperators in (3.4.43) ergibt sich also für die Definition des Rotationsoperators

$$\hat{R}_z(\alpha) = \int dx' \int dy' \int dz' \begin{vmatrix} x' \cos \alpha - y' \sin \alpha \\ y' \cos \alpha + x' \sin \alpha \\ z' \end{vmatrix} \left\langle \begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix} \right| \quad (3.4.49)$$

Um die Wirkung dieses Rotationsoperators auf einen Zustand $|\Psi_{alt}\rangle$ gehen wir auch hier wieder in die Ortsdarstellung und beschreiben den Zustand durch die entsprechende Wellenfunktion (für eine kompaktere Darstellung stellen wir hier die kartesischen Argumente der Wellenfunktion in Form eines Spaltenvektors dar)

$$\Psi_{alt} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \left\langle \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} \right| \Psi_{alt} \rangle.$$

Die Anwendung des Rotationsoperators auf diesen Zustand wird jetzt in Analogie zu (3.4.45) durchgeführt und liefert

$$\begin{aligned} \Psi_{neu} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} &= \left\langle \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} \right| \hat{R}_z(\alpha) |\Psi_{alt}\rangle \\ &= \int dx' \int dy' \int dz' \left\langle \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} \right| \begin{vmatrix} x' \cos \alpha - y' \sin \alpha \\ y' \cos \alpha + x' \sin \alpha \\ z' \end{vmatrix} \left\langle \begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix} \right| \Psi_{alt} \rangle \\ &= \int dx' \int dy' \int dz' \begin{matrix} \delta(x - (x' \cos \alpha - y' \sin \alpha)) \\ \delta(y - (y' \cos \alpha + x' \sin \alpha)) \\ \delta(z - z') \end{matrix} \Psi_{alt} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \\ &= \Psi_{alt} \begin{pmatrix} x \cos \alpha + y \sin \alpha \\ y \cos \alpha - x \sin \alpha \\ z \end{pmatrix} \quad (3.4.50) \end{aligned}$$

Zusammengefasst gilt also

$$\hat{R}_z(\alpha) \Psi_{alt} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \Psi_{alt} \begin{pmatrix} x \cos \alpha + y \sin \alpha \\ y \cos \alpha - x \sin \alpha \\ z \end{pmatrix} \quad (3.4.51)$$

Bei einer Drehung um einen infinitesimalen Winkel ε können wir die trigonometrischen Funktionen $\cos \alpha$ und $\sin \alpha$ durch die jeweils führenden Terme in der Taylorentwicklung ersetzen, d.h. $\cos \alpha \rightarrow 1$ und $\sin \alpha \rightarrow \alpha$ bzw. ε . Damit erhalten wir also für die Rotation um die z -Achse mit einem infinitesimalen Winkel ε

$$\begin{aligned} \hat{R}_z(\varepsilon)\Psi \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} &= \Psi \begin{pmatrix} x + \varepsilon y \\ y - \varepsilon x \\ z \end{pmatrix} \\ &= \Psi + \varepsilon \left(y \frac{d}{dx} - x \frac{d}{dy} \right) \Psi \\ &= \left[1 + \varepsilon \left(y \frac{i}{\hbar} \hat{p}_x - x \frac{i}{\hbar} \hat{p}_y \right) \right] \Psi \\ &= \left[1 - \varepsilon \frac{i}{\hbar} \hat{l}_z \right] \Psi \end{aligned}$$

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile wurde die Funktion Ψ an der Stelle $x' = x + \varepsilon y$ entwickelt, wobei diese Entwicklung nach dem ersten nicht verschwindenden Glied abgebrochen wurde, da ja ε infinitesimal ist. Ebenso mit $y' = y - \varepsilon x$. Insgesamt entnehmen wir aus dieser Rechnung, dass der Operator für diese infinitesimale Rotation geschrieben wird

$$\hat{R}_z(\varepsilon) = \left[1 - \varepsilon \frac{i}{\hbar} \hat{l}_z \right] \quad (3.4.52)$$

Dies entspricht also weitgehend der Darstellung einer infinitesimalen Translation in (3.4.46) mit dem einzigen Unterschied, dass der Generator für die Translation in x -Richtung, \hat{p}_x , hier ersetzt wird durch den Generator einer infinitesimalen Rotation um die z -Achse: die z -Komponente des Drehimpulsoperators \hat{l}_z . Selbstverständlich gilt ähnliches für die Rotationen um die y - und x -Achse mit den Generatoren \hat{l}_y und \hat{l}_x .

Zur Darstellung einer Rotation um einen endlichen Winkel, überlegen wir, dass eine Rotation zunächst um α und dann einen weiteren infinitesimalen Winkel ε dargestellt werden kann durch

$$\hat{R}_z(\alpha + \varepsilon) = \hat{R}_z(\varepsilon)\hat{R}_z(\alpha) = \left[1 - \varepsilon \frac{i}{\hbar} \hat{l}_z \right] \hat{R}_z(\alpha). \quad (3.4.53)$$

Andererseits ergibt sich für die Änderung des Rotationsoperators \hat{R}_z bei einer Vergrößerung des Drehwinkels

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\alpha} \hat{R}_z(\alpha) &= \frac{\hat{R}_z(\alpha + \varepsilon) - \hat{R}_z(\alpha)}{\varepsilon} \\ &= \frac{\left[1 - \varepsilon \frac{i}{\hbar} \hat{l}_z \right] - 1}{\varepsilon} \hat{R}_z(\alpha) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \hat{l}_z \hat{R}_z(\alpha) \end{aligned} \quad (3.4.54)$$

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile wurde (3.4.53) verwandt. Die Differentialgleichung (3.4.54) hat die Lösung

$$\hat{R}_z(\alpha) = \exp\left(-\alpha \frac{i}{\hbar} \hat{l}_z\right). \quad (3.4.55)$$

Auch diese Darstellung für eine Rotation um einen endlichen Winkel entspricht der Darstellung einer Translation in (3.4.47).

Wendet man diesen Operator $\hat{R}_z(\alpha)$ auf einen Zustand an, der Eigenzustand zu den Drehimpulsoperatoren \hat{l}^2 und \hat{l}_z also einen Zustand $|lm\rangle$, wobei l und m die übliche Bezeichnungen für die Eigenwerte zu diesen Operatoren sind, so ergibt sich

$$\hat{R}_z(\alpha)|lm\rangle = \exp\left(-\alpha \frac{i}{\hbar} \hat{l}_z\right)|lm\rangle = e^{-i\alpha m}|lm\rangle. \quad (3.4.56)$$

Der Operator \hat{l}_z wurde also durch den Eigenwert $\hbar m$ ersetzt, sodass die Anwendung des Rotationsoperators lediglich zu einer Multiplikation des Zustandes mit einer komplexen Phase $\exp(-i\alpha m)$ führt.

Eine beliebige Rotation im 3-dimensionalen Raum kann durch 3 Euler Winkel dargestellt werden. Vereinbarungsgemäß sind diese 3 Eulerwinkel so definiert, dass in einem ersten Schritt eine Rotation um die z -Achse mit einem Winkel α erfolgt. Bei dieser Drehung eines Körpers oder eines Zustandes werden die "körperfesten Achse mitgedreht. In einem zweiten Schritt wird eine Drehung um die körperfeste y -Achse mit einem Winkel β durchgeführt, und dann in einem dritten Schritt um die nach dieser zweiten Drehung definierten z -Achse.¹

Damit ergibt sich für eine beliebige Rotation, definiert durch die 3 Eulerwinkel der Drehoperator

$$\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) = \hat{R}_z(\gamma)\hat{R}_y(\beta)\hat{R}_z(\alpha) \quad (3.4.57)$$

Der dazu adjungierte Operator ergibt sich zu

$$\hat{R}^\dagger(\alpha, \beta, \gamma) = \hat{R}_z^\dagger(\alpha)\hat{R}_y^\dagger(\beta)\hat{R}_z^\dagger(\gamma), \quad (3.4.58)$$

und ist wegen

$$\hat{R}_z^\dagger(\gamma)\hat{R}_z(\gamma) = 1,$$

und den entsprechenden Ergebnissen für die verbleibenden Rotationsoperatoren gleich dem Inversen Operator zu $\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma)$, so dass auch der Rotationsoperator unitär ist.

Der Rotationsoperator wirkt natürlich nicht nur auf den Ortsanteil eines Zustandes sondern ganz entsprechend auch für den Spinanteil oder den Gesamtdrehimpuls eines quantenmechanischen Zustandes. In diesem Fall sind die Bahndrehimpulsoperatoren \hat{l}_x , \hat{l}_y und \hat{l}_z als Generatoren für die Drehungen eines Ortsanteils zu ersetzen durch

¹Diese Konvention ist ein wenig anders als die Konvention für Eulerwinkel, die typischerweise in der klassischen Mechanik benutzt wird. In der Literatur zur klassischen Mechanik erfolgt die zweite Drehung in der Regel um die x -Achse.

die entsprechenden Spin- bzw. Gesamtdrehimpulsoperatoren \hat{J}_x, \hat{J}_y und \hat{J}_z . Ausgangspunkt sei ein Eigenzustand zu den Drehimpulsoperatoren \hat{J}^2 und \hat{J}_z , bezeichnet in der üblichen Schreibweise durch $|jm\rangle$. Die Anwendung eines Rotationsoperators auf einen solchen Zustand ergibt

$$\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma)|jm\rangle = \sum_{j', m'} |j'm'\rangle \underbrace{\langle j'm'|\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma)|jm\rangle}_{=\delta_{j'j}D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma)}. \quad (3.4.59)$$

Auf der rechten Seite dieser Gleichung wurde eine eins eingefügt in der Form $1 = \sum_{j'm'} |j'm'\rangle \langle j'm'|$. Da der Rotationsoperator definiert ist durch die generierenden Operatoren \hat{J}_z und \hat{J}_y , die beide mit \hat{J}^2 kommutieren, kommutiert auch \hat{R} mit \hat{J}^2 . Dies bedeutet aber, dass \hat{R} angewandt auf $|jm\rangle$ einen Zustand mit dem gleichen Eigenwert zu \hat{J}^2 liefert, also \hat{R} nur nicht verschwindende Matrixelemente vom Typ der Gleichung (3.4.59) besitzt mit $j' = j$, was durch das Kronecker Symbol $\delta_{j'j}$ in dieser Gleichung zum Ausdruck gebracht wird.

Damit können wir für die allgemeinen Matrixelemente des Rotationsoperators schreiben

$$\begin{aligned} D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma) &= \langle jm'|e^{-i\gamma\hat{J}_z/\hbar}e^{-i\beta\hat{J}_y/\hbar}e^{-i\alpha\hat{J}_z/\hbar}|jm\rangle \\ &= e^{i\gamma m'} \langle jm'|e^{-i\beta\hat{J}_y/\hbar}|jm\rangle e^{-i\alpha m} \\ &= e^{i(\gamma m' - \alpha m)} d_{m'm}^j(\beta) \end{aligned} \quad (3.4.60)$$

In dieser letzten Gleichung wurden die sogenannten **Wigner d-Funktionen** eingeführt, die den nichttrivialen Anteil der Matrixelemente für den Allgemeinen Drehoperator liefern. Diese d-Funktionen sind damit definiert durch

$$d_{m'm}^j(\beta) = \langle jm'|e^{-i\beta\hat{J}_y/\hbar}|jm\rangle \quad (3.4.61)$$

Als ein Beispiel für die Bestimmung dieser d-Funktionen wollen wir den Fall des Spins im Raum der Zustände mit $j = 1/2$ betrachten. Der Rotationsoperator für die Rotation um die y -Achse schreibt sich damit

$$e^{-i\beta\hat{s}_y/\hbar} = e^{-i\beta\sigma_y/2}, \quad (3.4.62)$$

mit der Pauli Spin Matrix (siehe (3.1.10))

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}.$$

Die Matrixmultiplikation zeigt uns, dass

$$\sigma_y^2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = 1 \quad (3.4.63)$$

Entsprechend gilt

$$(-i\sigma_y)^{2n} = (-1)^n \quad \text{und} \quad \sigma_y^{2n+1} = (-1)^n i\sigma_y \quad (3.4.64)$$

Die Reihenentwicklung der Exponentialfunktion in (3.4.62) liefert

$$\begin{aligned} e^{-i\beta\sigma_y/2} &= \mathbf{1} + \left(-i\sigma_y \frac{\beta}{2}\right) + \frac{1}{2!} \left(-i\sigma_y \frac{\beta}{2}\right)^2 + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n!} \left(-i\sigma_y \frac{\beta}{2}\right)^{2n} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)!} \left(-i\sigma_y \frac{\beta}{2}\right)^{2n+1} \\ &\stackrel{(3.4.64)}{=} \mathbf{1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n!} \left(\frac{\beta}{2}\right)^{2n} - i\sigma_y \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)!} \left(\frac{\beta}{2}\right)^{2n+1} \\ &= \mathbf{1} \cos(\beta/2) - i\sigma_y \sin(\beta/2) \\ &= \begin{pmatrix} \cos(\beta/2) & -\sin(\beta/2) \\ \sin(\beta/2) & \cos(\beta/2) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.4.65)$$

Aus der Matrix in der letzten Zeile dieser Gleichung kann man jetzt die entsprechenden d-Funktionen ablesen. So zeigt also das erste Element in der Ersten Zeile die Funktion $d_{m'm}^{1/2}$ für $m' = m = 1/2$ an, während das zweite Element in der ersten Zeile die Funktion für $m' = 1/2$ und $m = -1/2$ anzeigt. Insgesamt haben wir also

$$\begin{aligned} \cos(\beta/2) &= d_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} = d_{\frac{-1}{2}\frac{-1}{2}}^{\frac{1}{2}} \\ \sin(\beta/2) &= d_{\frac{-1}{2}\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} = -d_{\frac{1}{2}\frac{-1}{2}}^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (3.4.66)$$

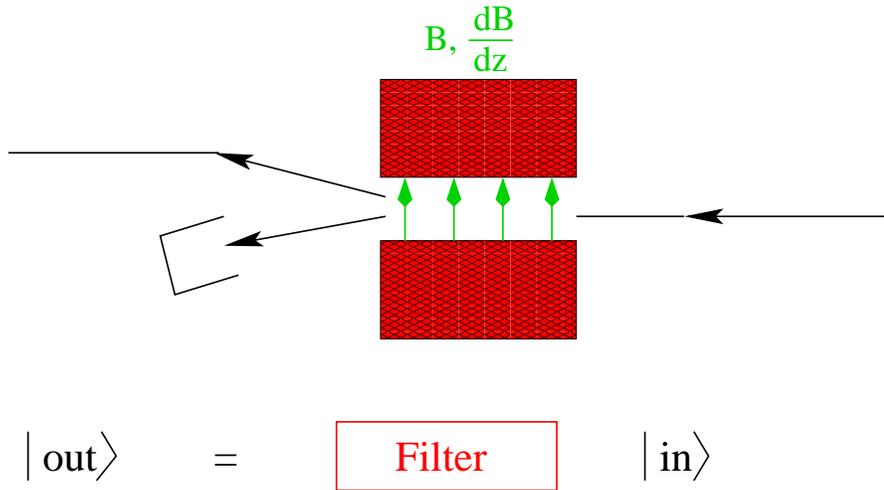


Abbildung 3.2: Stern Gerlach Magnet als Filter für Elektronen mit Spinprojektion $+1/2$

3.5 Spielereien mit dem Stern Gerlach Magneten

In diesem Teilabschnitt sollen einige Gedankenexperimente mit dem Stern-Gerlach Magneten diskutiert werden. An diesem Beispiel soll insbesondere die Rotationen von Zuständen und Operatoren verdeutlicht werden. Dazu betrachten wir einen Experimentaufbau mit einem Stern-Gerlach Magneten, wie er in Abb. 3.2 dargestellt ist.

Der von rechts einlaufende Strahl von Elektronen² ist nicht polarisiert und enthält Elektronen mit einer Spinprojektion parallel ($m_s = 1/2$) und antiparallel ($m_s = -1/2$) zur Richtung des Magnetfeldes, die die z -Achse definiert. Durch das inhomogene Magnetfeld wird der Elektronenstrahl in zwei Teilstrahlen aufgespalten und wir führen den Teilstrahl der Elektronen mit $m_s = -1/2$ in einen Faraday Becher, so dass nur noch Elektronen mit der Spinprojektion $m_s = 1/2$ weitergeführt werden.

Mit dieser Anordnung ist der Stern Gerlach Magnet also ein Spin-Filter oder ein Polarisator für den Elektronenspin in z -Richtung. Wir können diese Funktion des Polarisators in der theoretischen Darstellung durch einen Projektionsoperator \mathcal{P}_z beschreiben in der Form

$$\mathcal{P}_z = |m_s = 1/2\rangle\langle m_s = 1/2|. \quad (3.5.67)$$

Wendet man nämlich diesen Operator auf einen eingehenden Zustand $|in\rangle$ an, so gilt

$$|out\rangle = \mathcal{P}_z|in\rangle = |m_s = 1/2\rangle\langle m_s = 1/2|in\rangle.$$

²Wir wissen natürlich, dass das Stern Gerlach Experiment mit neutralen Atomen wie etwa einem Silberatom durchgeführt wird (siehe auch Abschnitt 3.1). Trotzdem wollen wir an dieser Stelle von Elektronen sprechen, da ja der Spin des Elektrons die entscheidende Rolle spielt.

Der Ergebniszustand $|out\rangle$ ist ein Vektor des Hilbertraumes in Richtung des Basisvektors $|m_s = 1/2\rangle$ mit einer Amplitude, die durch das Skalarprodukt von $|m_s = 1/2\rangle$ mit dem eingehenden Zustand gegeben ist. Stellen wir diesen Operator in der Basis von (3.1.8) dar, so ist der Ket Vektor $|m_s = 1/2\rangle$ durch den Spaltenvektor mit Komponenten 1 und 0 gegeben und der zugehörige Bra Vektor $\langle m_s = 1/2|$ durch den entsprechenden Zeilenvektor (mit komplex konjugierten Elementen, was natürlich in diesem Fall redundant ist), so ergibt sich der Projektionsoperator zu

$$\mathcal{P}_z = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}^* = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.5.68)$$

Wenn man also einen einkommenden Elektronenstrahl hat, bei dem die Elektronen mit der Wahrscheinlichkeitsamplitude α eine positive Spinprojektion besitzt und mit der Amplitude β eine negative (damit der Zustand normiert ist sollte gelten: $\alpha^2 + \beta^2 = 1$) so ist dieser eingehende Strom von Elektronen durch den Vektor

$$|in\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix},$$

beschrieben, und die Anwendung des Stern Gerlach Filters wird durch die Operation

$$\begin{aligned} |out\rangle &= \mathcal{P}_z |in\rangle \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \alpha \\ 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.5.69)$$

mathematisch beschrieben: Der auslaufende Elektronenstrahl besitzt die Wahrscheinlichkeitsamplitude 0 für Elektronen mit Spin $m_s = -1/2$, ist also zu 100 Prozent polarisiert. Wir sehen an diesem Beispiel sehr deutlich, wie die Durchführung eines Experimentes durch die Anwendung eines Operators auf einen Zustand dargestellt wird.

Natürlich ist es nutzlos, den aus dem Stern-Gerlach Filter auslaufenden Teilchenstrahl noch einmal durch einen identischen Filter laufen zu lassen. Mathematisch äußert sich diese Tatsache, dass ein wiederholtes Anwenden des Filters das gleiche Ergebnis erzielt wie ein einmaliges Anwenden darin, dass gilt

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_z^2 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \mathcal{P}_z, \end{aligned} \quad (3.5.70)$$

eine Beziehung, die Projektionsoperatoren definiert.

Natürlich kann man aber auch daran denken, den Stern-Gerlach Filter um 90 Grad um die Richtung des Strahls, die wir als y -Achse identifizieren zu drehen, so dass das Magnetfeld nach der Drehung in x -Richtung zeigt, wir also so einen Filter bezüglich der x -Komponente des Spins erhalten. Wie sieht die mathematische Darstellung eines solchen Filters in x -Richtung aus?

Zur Konstruktion des entsprechenden Operators \mathcal{P}_x vergewissern wir uns, dass der Zustand

$$|m_s^x = 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3.5.71)$$

ein normierter Eigenzustand zum Operator \hat{s}_x mit dem Eigenwert $\hbar/2$ ist. Wir benutzen dazu einfach die Darstellung dieses Operators aus (3.1.10) und berechnen

$$\begin{aligned} \hat{s}_x |m_s^x = 1/2\rangle &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} |m_s^x = 1/2\rangle. \end{aligned}$$

Analog zu (3.5.67) ergibt sich also für

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_x &= |m_s^x = 1/2\rangle \langle m_s^x = 1/2| \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.5.72)$$

Alternativ können wir aber den Eigenzustand von \hat{s}_x auch dadurch generieren, dass wir den entsprechenden Eigenzustand von \hat{s}_z um die y -Achse mit einem Winkel $\varphi = \pi/2$ drehen. Das bedeutet zunächst einmal für einen beliebigen Drehwinkel φ

$$\begin{aligned} \hat{R}_y(\varphi) |m_s = 1/2\rangle &= \exp\left(-i\frac{\varphi}{\hbar}\hat{s}_y\right) |m_s = 1/2\rangle \\ &\stackrel{3.4.65}{=} \begin{pmatrix} \cos(\varphi/2) & -\sin(\varphi/2) \\ \sin(\varphi/2) & \cos(\varphi/2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos(\varphi/2) \\ \sin(\varphi/2) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.5.73)$$

Für den Drehwinkel $\varphi = \pi/2$ ist dieses Ergebnis also genau identisch mit dem von (3.5.71). Wir haben aber hier das weiterführende Ergebnis und nicht nur den Eigenvektor bezüglich der x -Achse sondern einer beliebigen Quantisierungsachse in der $x-z$

Ebene generiert. Damit können wir also den generalisierten Filteroperator bestimmen gemäß

$$\begin{aligned}
 \mathcal{P}(\varphi) &= \hat{R}_y(\varphi) |m_s = 1/2\rangle \langle m_s = 1/2| R_y^\dagger(\varphi) \\
 &= \begin{pmatrix} \cos(\varphi/2) \\ \sin(\varphi/2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\varphi/2) & \sin(\varphi/2) \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} \cos^2(\varphi/2) & \cos(\varphi/2) \sin(\varphi/2) \\ \sin(\varphi/2) \cos(\varphi/2) & \sin^2(\varphi/2) \end{pmatrix} \quad (3.5.74)
 \end{aligned}$$

Damit haben wir aber auch das allgemeine Rezept kennengelernt, wie “ein Operator gedreht wird, bzw. wie sich die Drehung einer Messapparatur, die in der Quantenmechanik durch einen Operator dargestellt wird, auf diesen Operator auswirkt. Jeder Operator kann ja so dargestellt werden, dass man jedem beliebigen Eingangszustand $|i\rangle$ den entsprechenden Ausgangszustand $|\text{out}(i)\rangle$ zuordnet. Bei linearen Operatoren reicht es aus, diese Zuordnung auf die Basiszustände $|i\rangle$ des entsprechenden Hilbertraumes zu beschränken. Damit kann ein solcher Operator also dargestellt werden in der Form

$$\hat{O} = \sum_i |\text{out}(i)\rangle \langle i|. \quad (3.5.75)$$

Führt man eine Drehung durch, deren Wirkung auf die Ket Zustände durch den Rotationsoperator \hat{R} beschrieben wird, $|\phi\rangle \rightarrow \hat{R}|\phi\rangle$ so ergibt sich also für den gedrehten Operator

$$\hat{O}_{\text{Dreh}} = \sum_i \hat{R} |\text{out}(i)\rangle \langle i| \hat{R}^\dagger.$$

Allgemein können wir also schreiben

$$\hat{O}_{\text{Dreh}} = \hat{R} \hat{O} \hat{R}^\dagger = \hat{R} \hat{O} \hat{R}^{-1}. \quad (3.5.76)$$

Dabei haben wir in der zweiten Gleichung ausgenutzt, dass der Rotationsoperator unitär ist, d.h. $\hat{R}^{-1} = \hat{R}^\dagger$.

Zurück zu unseren Spielereien mit den Stern Gerlach Magneten. Was erhalten wir also, wenn wir hinter den ersten Stern-Gerlach Filter in z -Richtung einen zweiten in x -Richtung aufstellen? Mathematisch erhalten wir das Resultat dadurch, dass wir den Operator \mathcal{P}_x auf das Ergebnis von (3.5.69) anwenden also

$$\begin{aligned}
 |\text{out}_2\rangle &= \mathcal{P}_x |\text{out}\rangle \\
 &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ 0 \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} \frac{\alpha}{2} \\ \frac{\alpha}{2} \end{pmatrix}. \quad (3.5.77)
 \end{aligned}$$

Man erhält einen auslaufenden Strahl, dessen Elektronen mit gleicher Wahrscheinlichkeit ihren Spin parallel und antiparallel zur z -Achse orientiert haben.

Dieses Ergebnis ist auf dem ersten Blick überraschend. Naiv würde man sagen, dass der erste Filter nur Elektronen mit positivem s_z durchlässt und der zweite nur solche mit positivem s_x . Der auslaufende Strahl enthielte also nur Elektronen für die s_z und s_x positiv sind. Bei dieser Argumentation ignoriert man aber die Tatsache, dass der Kommutator von \hat{s}_x mit \hat{s}_z ungleich Null ist. Die beiden Observablen s_z und s_x können also nicht gleichzeitig bestimmt sein. In der Tat zerstört der zweite Filter, bei dem die Orientierung des Spins bezüglich der x -Achse ausgewertet wird, das Ergebnis der ersten Polarisation. Ein entsprechendes Experiment würde das Ergebnis von (3.5.77) bestätigen.

3.6 Bellsche Ungleichung

Wenn zwei Teilchen, oder allgemeiner gesprochen 2 Systeme nichts miteinander zu tun haben, also z.B. keine Wechselwirkung zwischen diesen Teilsystemen besteht, dann kann man den Hamiltonoperator als Summe von 2 Hamiltonoperatoren schreiben, bei denen einer dieser Summanden jeweils nur auf die Koordinaten eines der Teilsysteme wirkt. Wir haben bereits im Abschnitt 2.3 gesehen, dass in einem solchen Fall die Lösung der stationären Schrödingergleichung für den Gesamtzustand als ein Produktzustand von Lösungen für das Teilsystem der beiden Untersysteme geschrieben werden kann. Darüber hinaus gibt es aber auch Zustände, die nicht als Produktzustand von 2 voneinander unabhängigen Zuständen geschrieben werden können. In diesem Fall spricht man von **verschränkten Zuständen**.

Als ein Beispiel für einen solchen verschränkten Zustand betrachten wir ein System aus 2 Spin $1/2$ Teilchen, die zu einem Zustand mit dem Gesamtspin $S = 0$ gekoppelt sind. In der Basis der Produktzustände $|++\rangle, |+-\rangle, \dots$, wobei sich das erste Vorzeichen auf die Spinprojektion des ersten Teilchens bezüglich der z -Achse und das zweite Vorzeichen entsprechend die Richtung des zweiten Teilchens bezüglich z angibt, ergibt sich dieser gekoppelte Zustand in der Form

$$|S = 0, M = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|+-\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|-+\rangle. \quad (3.6.78)$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, dass dieser Zustand in der Tat verschränkt ist. Zum Beweis nehmen wir an, dass sich dieser Zustand als Produkt eines Zustandes für das Teilchen 1

$$\alpha|+\rangle + \beta|-\rangle,$$

und für das Teilchen 2

$$\gamma|+\rangle + \delta|-\rangle,$$

schreiben lässt. Dabei sind α, β, γ und δ komplexe Zahlen. Der allgemeine Produktzustand hat also die Form

$$\alpha\gamma|++\rangle + \alpha\delta|+-\rangle + \beta\gamma|-+\rangle + \beta\delta|--\rangle \quad (3.6.79)$$

Soll also der Zustand in (3.6.78) ein Produktzustand sein, so muss z.B. der Koeffizient $\alpha\gamma$ identisch null sein, was ja bedeutet, dass entweder $\alpha = 0$ oder $\gamma = 0$. Wäre aber $\alpha = 0$ dann kann der Koeffizient $\alpha\delta$ nicht den Wert $1/\sqrt{2}$ sein, wie es (3.6.78) erfordert. Wäre aber $\gamma = 0$ so kann $\beta\gamma$ nicht gleich $-1/\sqrt{2}$ sein, wie es in (3.6.78) steht. Durch diesen Widerspruch ist also gezeigt, dass der Zustand in (3.6.78) kein Produktzustand ist, was ja bedeutet, dass er verschränkt ist.

Für den $S = 0$ Zustand ist weiterhin interessant, dass er sich nicht nur in der Basis der Zustände mit Projektion auf die z -Achse mit den Clebsch-Gordan Koeffizienten $1/\sqrt{2}$

und $-1/\sqrt{2}$ darstellt. Man kann sich leicht davon überzeugen, dass auch für die Produktzustände mit definierten Projektionsquantenzahlen der beiden Teilchen bezüglich der x -Achse, also $|++\rangle_x, |+-\rangle_x, \dots$ ergibt

$$|S = 0, M = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|+-\rangle_x - \frac{1}{\sqrt{2}}|-+\rangle_x . \quad (3.6.80)$$

Da für den $S = 0, M = 0$ Zustand alle Raumrichtungen gleichberechtigt sind, gilt dies auch für die y -Achse.

Dieser verschränkte Zustand, man spricht auch von einem **Bell-Zustand** ist aber nicht nur ein theoretisches Konstrukt, sondern lässt sich auch experimentell realisieren. Eine Möglichkeit besteht z.B. darin 2 Protonen zusammenzubringen. Wegen der Spin-Komponente der Wechselwirkung zwischen den Protonen, bevorzugen diese Protonen den Spin Singlett Zustand, als den Zustand, in dem die Nukleonen zu $S = 0$ gekoppelt sind. Auch die Cooper Paare, zu denen sich Elektronen in einem supraleitenden Material verbinden, sind ein solches Spin Singulett. Solche verschränkten Zustände aus massiven Teilchen sind aber experimentell nicht leicht zu realisieren und zu handhaben. Deshalb sind auch die Experimente zu verschränkten Zustände vor allen Dingen mit Photonen, die sich durch die 2 möglichen transversalen Polarisierungen unterscheiden, realisiert worden.

Wir wollen jetzt den Fall betrachten, dass solche Spin 1/2 Teilchen eines Bell-Zustandes in verschiedene Richtungen auseinanderlaufen und das 2 voneinander unabhängige Experimentatoren, Alfred und Berta, die Spinprojektion dieser Teilchen an verschiedenen Orten messen können. Dabei soll Alfred den Spin des Teilchens 1 und Berta den des 2. Teilchens messen.

Dazu wollen wir 3 mögliche Szenarien betrachten:

1. Alfred macht gar keine Messung. Da die Wahrscheinlichkeitsamplitude der Komponente $|+-\rangle$ in (3.6.78) gleich $-1/\sqrt{2}$ ist, die Wahrscheinlichkeit dieser Komponente also 1/2, misst Berta also mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 Prozent eine negative Spinprojektion in z -Richtung für den Spin des Teilchens 2.
2. Alfred macht eine Messung der z -Komponente des Spins 1 und findet eine positive Spinprojektion. Durch die Messung von Alfred kollabiert der Bell-Zustand (3.6.78) instantan auf die Komponenten $|+-\rangle$ und Berta misst mit einer Wahrscheinlichkeit von 100 Prozent eine negative Spinprojektion für Spin 2. Dies allein ist nicht sehr aufregend, denn entsprechende Beispiele kennen wir auch im nicht-quantenmechanischen Umfeld: Jemand hat ein Paar Handschuhe und steckt jeweils einen Handschuh in einen Umschlag, die getrennt an Alfred und Berta versandt werden. Berta bekommt mit 50 Prozent Wahrscheinlichkeit den Handschuh für die linke Hand. Macht aber Alfred seinen Umschlag auf und findet den rechten Handschuh, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass Berta den linken bekommen hat gleich 100 Prozent.

3. Die Spins in der Quantenmechanik erlauben aber noch ein weiteres Experiment: Alfred misst die x -Komponente des Spins 1 und findet eine positive Spinprojektion. In diesem Fall kollabiert also der $|S = 0, M = 0\rangle$ Zustand von (3.6.80) in die Komponente $|+-\rangle_x$. Aus (3.5.71) wissen wir, dass

$$|+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|-\rangle \quad \text{und} \quad |-\rangle_x = -\frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|-\rangle$$

so dass

$$|+-\rangle_x = -\frac{1}{2}|++\rangle + \frac{1}{2}|+-\rangle - \frac{1}{2}|-+\rangle + \frac{1}{2}|--\rangle.$$

Misst also Berta wieder die z -Komponente der Spin Projektion, so sagt die Quantenmechanik voraus, dass die Wahrscheinlichkeit, eine negative Spinprojektion zu erhalten, sich aus der vorstehenden Darstellung des Zustandes ergibt als Summe der Quadrate der Amplituden mit einer negativen Komponente für Spin 2, also:

$$\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{2}.$$

Vergleicht man die Szenarien 2 und 3 so stellt man fest, dass Bertas Experiment nicht nur von Alfreds Ergebnis sondern auch von der Orientierung seiner Messapparatur abhängt. Insbesondere erhebt sich auch noch der Verdacht, dass durch die Messung von Alfred instantan, also ohne Zeitverzögerung die Information über das Ergebnis zu Bertas Labor übertragen wird, was im Widerspruch zur Relativitätstheorie steht, wonach ja Information maximal mit Lichtgeschwindigkeit transferiert werden kann.³ Deshalb haben Physiker wie z.B. Einstein, Podolski und Rosen (im folgenden abgekürzt EPR) gefolgert, dass die Information, die im Rahmen einer quantenmechanischen Beschreibung verarbeitet wird, nicht die vollständige Information über den wirklichen physikalischen Zustand enthält. Neben der Information im Zustand der Quantenmechanik gibt es noch **verborgene Parameter**, über die die Quantenmechanik keine Aussage machen kann.

Im Beispiel des verschränkten Systems aus 2 Spins, ist also der wirkliche Zustand sowohl durch die x -Komponente, als auch die z -Komponente des ersten Spins festgelegt. Es gibt also die 4 Kombinationsmöglichkeiten, die in der Tabelle 3.2 aufgelistet sind, wobei die entsprechenden Spinprojektionen des 2. Spins in einem Spin Singulett durch die Forderung $s_1 + s_2 = 0$, wie in der Tabelle aufgeführt, festgelegt. Messen kann man bei einem Teilchen jeweils nur eine der Komponenten s_x oder s_z , die andere bleibt verborgen. Misst also Alfred für das Teilchen 1 $s_z = +$, so liegt in der EPR Interpretation

³Für 2 Raum-Zeitpunkte A und B, deren räumlicher Abstand $(\Delta x)^2$ größer als der zeitliche $(c\Delta t)^2$ ist, kann man mit einer Lorentztransformation Koordinatensysteme finden, in denen A vor B und solche in denen B vor A liegt. Könnte also Information zwischen A und B (mit einer Geschwindigkeit $v > c$ ausgetauscht werden, so können Ursache und Wirkung ausgetauscht werden.

Fall	Spin 1		Spin 2	
	s_x	s_z	s_x	s_z
1	+	+	-	-
2	+	-	-	+
3	-	+	+	-
4	-	-	+	+

Tabelle 3.2: Kombinationsmöglichkeiten für die Spinprojektionen von 2 Spins in einem Spin Singulett Zustand, unter der EPR Annahme, dass sowohl die x als auch die z Komponente festgelegt sind

Fall	Spin 1			Spin 2		
	s_a	s_b	s_c	s_a	s_b	s_c
1	+	+	+	-	-	-
2	+	+	-	-	-	+
3	+	-	+	-	+	-
4	+	-	-	-	+	+
5	-	+	+	+	-	-
6	-	+	-	+	-	+
7	-	-	+	+	+	-
8	-	-	-	+	+	+

Tabelle 3.3: Kombinationsmöglichkeiten für die Spinprojektionen von 2 Spins in einem Spin Singulett Zustand, unter der EPR Annahme, dass Spinprojektion in Richtungen $\vec{a}(s_a)$, $\vec{b}(s_b)$ oder $\vec{c}(s_c)$ gemessen werden können.

entweder Fall 1 oder Fall 3 vor. Eine Messung von Berta liefert also für s_z des Spins 2 zu 100 Prozent den Wert $s_z = -$. Misst aber Alfred $s_x = +$, so liegen entweder Fall 1 oder Fall 2 vor. Nehmen wir an, dass alle Fälle mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten, so misst Berta mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 Prozent $s_z = -$.

Bei diesem Beispiel liefert also die Quantenmechanik und EPR das gleiche Ergebnis. Im folgenden werden wir jedoch einen Fall konstruieren, für den Quantenmechanik und EPR unterschiedliche Ergebnisse erzeugen, sodass ein Experiment wenigstens eine der 2 Deutungen falsifizieren kann. Dazu betrachten wir wiederum ein System aus 2 Spins, die ein Spin Singulett bilden und stellen uns vor, dass Alfred und Berta ihre Spinanalyse in 3 unterschiedliche Richtungen \vec{a} , \vec{b} oder \vec{c} durchführen können. In der Tabelle 3.3 sind die 8 Kombinationsmöglichkeiten für die Spinprojektionen s_a , s_b und s_c , die Alfred für den Spin 1 erhalten könnte. Die entsprechende Komponente für Spin 2, gemessen von Berta, hat dann das entgegengesetzte Vorzeichen (ganz analog zu Tabelle 3.2).

Im folgenden soll N_i die Zahl der Fälle bezeichnen, für die in einer Messreihe der Fall

i aus der Tabelle 3.3 realisiert ist. So soll also in N_3 Fällen für Spin 1 $s_a = +$, $s_b = -$, $s_c = +$ realisiert sein. Die N_i sind natürlich alle positiv, so dass gilt

$$N_3 + N_4 \leq (N_3 + N_7) + (N_2 + N_4) \quad (3.6.81)$$

Nun sind die Fälle 3 und 4 gerade die Fälle, bei denen Alfred eine positive Spinprojektion in Richtung \vec{a} und Berta eine positive Spinprojektion in Richtung \vec{b} messen würde. Bezeichnen wir die Wahrscheinlichkeit für diese Fälle mit $P(a+, b+)$ so ist diese Wahrscheinlichkeit gleich der Zahl der Fälle $N_3 + N_4$ geteilt durch die Gesamtzahl aller Fälle

$$P(a+, b+) = \frac{N_3 + N_4}{\sum_{i=1}^8 N_i}. \quad (3.6.82)$$

Analog sind die Fälle 2 und 4 die, für die gilt: Alfred misst $+$ in Richtung \vec{a} Berta $+$ in Richtung \vec{c} , und die Fälle 3 und 7 die, bei denen Alfred $+$ in Richtung \vec{c} und Berta $+$ in Richtung \vec{b} . Damit bedeutet (3.6.81) aber auch

$$P(a+, b+) \leq P(a+, c+) + P(c+, b+) \quad (3.6.83)$$

Diese Gleichung bezeichnet man auch als Bell'sche Ungleichung, die für beliebige Raumrichtungen erfüllt sein muss, wenn die EPR Interpretation der verborgenen Parameter gültig ist.

Was sagt die Quantenmechanik für dieses Szenario voraus? Dazu berechnen wir in einem ersten Schritt die Wahrscheinlichkeit $P(a+, b+)$ für den Fall, dass \vec{a} der z -Achse entspricht und \vec{b} in der zx -Ebene liegt, also aus der z -Achse durch eine Rotation um die y -Achse erzeugt werden kann. Misst Alfred also $a+$, so ist der Fall durch den Spinor des Teilchen 1

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

realisiert. Wenn nun auch \vec{b} in Richtung der z -Achse zeigt, so entspricht die Messapparatur von Berta, die die Wahrscheinlichkeit messen soll, dass Teilchen 2 in Richtung \vec{b} positive Spinprojektion zeigt, einem Filter für das Teilchen 1 mit negativer Projektion, also

$$\hat{O}_{z+2} = |1-\rangle\langle 1-| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.6.84)$$

Damit ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit

$$\begin{aligned} P(z+, z+) &= \langle + | \hat{O}_{z+2} | + \rangle \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3.6.85)$$

Das ist natürlich auch klar, der Fall, dass beide Teilchen $s_z = +$ haben, widerspricht dem Spin Singulett Zustand.

Im vorhergehenden Abschnitt 3.5 haben wir gelernt, wie man einen Apparat oder Operator, der auf Spin $1/2$ Zustände wirkt um die y -Achse dreht. Danach gilt also für Bertas Messapparatur zur Bestimmung einer positiven Spinprojektion in Richtung \vec{b} nach (3.5.76)

$$\hat{O}_{b+2} = \hat{R}\hat{O}_{z+2}\hat{R}^\dagger,$$

mit

$$\hat{R} = \begin{pmatrix} \cos(\varphi/2) & -\sin(\varphi/2) \\ \sin(\varphi/2) & \cos(\varphi/2) \end{pmatrix},$$

wobei φ den Winkel zwischen der z -Achse und \vec{b} bezeichnet. Angewandt auf \hat{O}_{z+2} aus ergibt sich damit

$$\hat{O}_{b+2} = \begin{pmatrix} \sin^2(\varphi/2) & -\sin(\varphi/2)\cos(\varphi/2) \\ -\sin(\varphi/2)\cos(\varphi/2) & \cos^2(\varphi/2) \end{pmatrix},$$

sodass sich wie in (3.6.85) für die Wahrscheinlichkeit

$$P(z+, b+) = \langle + | \hat{O}_{b+2} | + \rangle = \sin^2(\varphi/2) \quad (3.6.86)$$

ergibt. Ein entsprechendes Ergebnis erhält man natürlich für $P(a+, b+)$ für beliebige Achsen \vec{a} und \vec{b} mit entsprechendem Winkel φ zwischen den beiden Achsen. Wählt man also z.B. die Achsen so, dass

$$\varphi_{ab} = \frac{\pi}{2} \quad \text{und} \quad \varphi_{ac} = \varphi_{cb} = \frac{\pi}{4}$$

so sagt die Quantenmechanik voraus

$$P(a+, b+) = \sin^2(\pi/4) = 0.5 \quad P(a+, c+) = P(c+, b+) = \sin^2(\pi/8) = 0.1786.$$

Dieser Ergebnis widerspricht aber der EPR Voraussage in der Bell'schen Ungleichung (3.6.83). Die Experimente bestätigen die Vorhersage der Quantenmechanik.

3.7 Quanteninformation und Quantencomputing

Die Basisinheit für die Speicherung von Information auf einem normalen digitalen Computer ist ein Bit, also eine Informationseinheit, die genau 2 Werte z.B. 0 oder 1 annehmen kann. Zur Speicherung von komplexeren Zeichen und Informationseinheiten benötigt man "Worte, die aus mehreren Bits zusammengesetzt sind, Ein solches Wort aus n Bits erlaubt die Speicherung von 2^n unterschiedlichen Informationen.

Die physikalische Speicherung des Informationsgehalts eines Bits erfordert eine Datenzelle, die genau 2 unterschiedliche Einstellungen zulässt. Dies ist z.B. die Magnetisierung einer ferromagnetischen Zelle mit 2 Einstellrichtungen der Magnetisierung: parallel oder antiparallel zu einer vorgegebenen Ausleserichtung. Auf elementarer Ebene könnte ein solches magnetisches Dipolmoment durch die Projektion eines Spins vom Betrag $1/2$ in Richtung einer z -Achse realisiert werden mit den beiden Einstellrichtung $+$ und $-$, die man dann mit den digitalen Werten eines Bits, 0 oder 1, identifizieren könnte. Ein solches elementares Spinsystem wird aber in der Regel mit den Methoden der Quantenmechanik zu behandeln sein. Dies bedeutet, dass ein solcher elementarer Zustand, vor jeder Messung der z Komponente durch einen quantenmechanischen Zustandsvektor der Form

$$|\Psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle \equiv \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (3.7.87)$$

dargestellt wird. Dabei sind α und β komplexe Zahlen mit der Nebenbedingung für den normierten Zustand

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad (3.7.88)$$

Diese Normierungsbedingung kann so gewährleistet sein, dass für die Beträge dieser beiden Zahlen gilt

$$|\alpha| = \cos \frac{\vartheta}{2} \quad \text{und} \quad |\beta| = \sin \frac{\vartheta}{2},$$

mit einem beliebigen Winkel ϑ aus dem Intervall $[0, \pi]$, sodass $|\alpha|$ und $|\beta|$ positiv definiert sind. Nachdem so die Beträge der komplexen Zahlen α und β festgelegt sind, ergeben sich ja die allgemeinen komplexen Zahlen aus dem Betrag der Zahl multipliziert mit einer komplexen Phase vom Betrag 1, also

$$\alpha = e^{i\varphi_1} \cos \frac{\vartheta}{2} \quad \text{und} \quad \beta = e^{i\varphi_2} \sin \frac{\vartheta}{2}.$$

Damit ist also der Zustandsvektor aus (3.7.87) gegeben durch

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= e^{i\varphi_1} \cos \frac{\vartheta}{2} |0\rangle + e^{i\varphi_2} \sin \frac{\vartheta}{2} |1\rangle \\ &= e^{i\varphi_1} \left[\cos \frac{\vartheta}{2} |0\rangle + e^{i(\varphi_2 - \varphi_1)} \sin \frac{\vartheta}{2} |1\rangle \right]. \end{aligned} \quad (3.7.89)$$

Die globale Phase des Zustandes $|\Psi\rangle$ ($\exp(i\varphi_1)$) ist redundant, da sie durch keine Messung bestimmt werden könnte. Der Informationsinhalt des Zustandes $|\Psi\rangle$, den man als ein **Qubit** bezeichnet ist also durch den Informationsgehalt von 2 Winkeln ϑ (aus dem Intervall $[0, \pi]$) und $\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ (aus dem Intervall $[0, 2\pi]$) gegeben und entspricht somit der Position auf der Oberfläche einer Einheitskugel, wenn man diese beiden Winkel als die Kugelkoordinaten für diesen Punkt interpretiert⁴.

Die Möglichkeit ein solches Qubit physikalisch zu realisieren ist, wie wir bereits diskutiert haben, durch den Spin $1/2$ eines quantenmechanisch zu behandelnden Teilchens gegeben. Andere Realisierung sind Quantensysteme mit 2 Energieniveaus oder die 2 möglichen transversalen Polarisierungen eines Photons.

Naiv könnte man nun annehmen, dass, ganz analog zum Informationsgehalt von 2 Bits, sich der Informationsinhalt von 2 Qubits aus dem Produkt der Information von 2 unabhängigen Qubits ergeben würde, also durch 2 Punkte auf einer Kugeloberfläche gegebene ist. Dies entspricht allen Produktzuständen aus 2 unabhängigen Quantenbits. Nun haben wir aber bereits gesehen, dass es verschränkte Zustände gibt, also Zustände, die sich nicht als Produkt zweier unabhängiger Zustände schreiben lassen. Allgemein ist also ein Register oder ein Wort aus n Qubits gegeben in der Form

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^{2^n} c_i |i\rangle .$$

Dabei bezeichnet $|i\rangle$ eines der 2^n Basiszustände des Hilbertraumes der n Qubit Zustände. Diese Basiszustände können z.B. als die Produktzustände gewählt werden. Die Koeffizienten c_i sind wieder komplexe Zahlen, mit der Normierungsbedingung, dass die Betragsquadrate dieser c_i sich zu 1 aufaddieren. Zustände $|\Psi\rangle$, die nicht als Produktzustand dargestellt werden können bezeichnet man als verschränkte Zustände.

Man sieht an diesen Überlegungen, dass ein Wort aus Qubits sehr viel mehr Information enthält als ein Wort entsprechender Länge, d.h. mit einer entsprechenden Anzahl von Bits, aus klassischen Bits. Ein großer Teil dieser Information in einem Qubit geht aber verloren, wenn man eine Messung an dem System durchführt. Eine solche Messung reuziert ja den quantenmechanischen Zustand auf einen Eigenzustand.

Eine Messung kann gezielt durchgeführt werden. Eine solche Messung oder Wechselwirkung mit der Umgebung kann aber auch erfolgen, ohne dass der Experimentator dies will. In diesem Fall wird also die Phasenkohärenz des quantenmechanischen Zustandes ungewollt vernichtet und die prinzipielle Informationsgehalt des Qubits geht verloren. Genau darin liegt das Grundproblem einer Realisierung eines Quantencomputers: Es muss gewährleistet sein, dass die Verarbeitung der Quanteninformation in

⁴Das Thema Quanteninformation und Quantencomputing wird in diesem Abschnitt nur sehr rudimentär behandelt werden. Für eine etwas ausführlichere Behandlung sei auf das Buch *Quanteninformation* von Dagmar Bruß in der Reihe Fischer Kompakt hingewiesen. Mehr Details finden sich z.B. in der Monographie *Quantum Computing and Quantum Information* von M. Nielsen und U.L. Chuang

einer Weise erfolgt, die jede Wechselwirkung mit der Umgebung, die die Kohärenz des Quantenzustandes zerstören würde, unterbindet.

Wir wollen uns aber in diesem Abschnitt nicht mit den praktischen Problemen einer Realisierung eines Quantencomputers beschäftigen, sondern rein theoretisch einige Möglichkeiten eines solchen Systems aufzeigen. Dazu gehen wir zunächst einmal auf die Frage ein, wie denn der Informationsinhalt eines Qubits verarbeitet werden kann.

Dies geschieht durch eine beliebige Änderung eines Eingangs-Qubits in einen Ausgangs-Qubit, also z.B. eines Spin 1/2 Zustandes vom Typ (3.7.87) in einen entsprechenden Ausgangszustand

$$|\Psi_{out}\rangle = \hat{U}|\Psi_{in}\rangle .$$

Diese Transformation, dargestellt durch den Operator \hat{U} , soll natürlich die Normierung des Zustandes erhalten

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{out} | \Psi_{out} \rangle &= \langle \Psi_{in} | \hat{U}^\dagger \hat{U} | \Psi_{in} \rangle \\ &= \langle \Psi_{in} | \Psi_{in} \rangle , \end{aligned}$$

was ja bedeutet, dass $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$ also \hat{U} eine unitäre Transformation ist. Beispiele für solche unitäre Transformationen im Fall eines 1 Qubit Systems sind die Pauli Spin Matrizen, also z.B.

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{oder} \quad \hat{Z} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.7.90)$$

Der Operator \hat{X} , angewandt den Basiszustand $|0\rangle$ liefert

$$\hat{X}|0\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \equiv |1\rangle ,$$

Entsprechend gilt $\hat{X}|1\rangle = |0\rangle$, d.h. der Operator \hat{X} angewandt auf die Bit Zustände, entspricht dem Operator *NOT* der klassischen Informationsverarbeitung. Ein weiteres Beispiel für einen unitären Operator im 1 Qubit Raum ist der sogenannte **Hadamard Operator**

$$\hat{H} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} . \quad (3.7.91)$$

Der allgemeine unitäre Operator in dem 1 Qubit Raum kann durch eine Rotation des Zustandes und eine zusätzliche Multiplikation mit einer Phase δ dargestellt werden. Da eine Rotation durch 3 Eulerwinkel definiert ist, kann also eine solche unitäre Transformation durch insgesamt 4 Winkel dargestellt werden.

Eine Basis für den Raum der 2 Qubit Zustände ist definiert durch die 4 Produktzustände $|00\rangle$, $|01\rangle$, $|10\rangle$ und $|11\rangle$. Wir identifizieren diese 4 Basiszustände mit

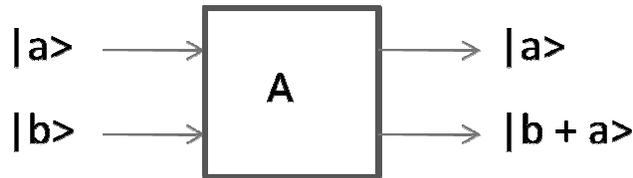


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Wirkungsweise des Operators \hat{A} aus (3.7.93). Dabei hat das erste Bit den Wert a und das zweite Bit vor der Anwendung von \hat{A} den Wert b .

den Spaltenvektoren $(1, 0, 0, 0)^t$, $(0, 1, 0, 0)^t$ usw. Die 4 Matrix

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.7.92)$$

definiert offensichtlich eine unitäre Transformation: Die adjungierte Matrix, das ist in diesem Fall die identische Matrix, ist auch die zu \hat{A} inverse Matrix. Übersetzt in die Darstellung der 2 Qubit Produktzustände bewirkt \hat{A} die folgende Operation

$$\begin{aligned} \hat{A}|00\rangle &= |00\rangle \\ \hat{A}|01\rangle &= |01\rangle \\ \hat{A}|10\rangle &= |11\rangle \\ \hat{A}|11\rangle &= |10\rangle \end{aligned} \quad (3.7.93)$$

Durch die Anwendung auf die 2 Bit Zustände wird also das erste Bit nicht verändert und in dem 2. Bit die Summe aus dem ersten und dem 2. Bit erzeugt. Dabei ist natürlich zu beachten dass in der vierten Zeile von (3.7.93) die Summe von 1 plus 1 natürlich den Bitwert 0 ergibt. Schematisch wird diese Wirkweise des Operators auch in Abb. 3.3 dargestellt.

Dieses Beispiel eines 2 Qubit Wortes soll jetzt generalisiert werden auf den Fall eines Quantensystems, dass n plus k Qubits verarbeiten kann. Dabei sollen die ersten n Qubits den Eingangszustand charakterisieren und im folgenden unverändert erhalten bleiben, wie dies ja auch für das erste Qubit bei dem Beispiel des Operators \hat{A} der Fall war. Das Ergebnis einer Rechenoperation angewandt auf den Inputzustand soll dann in den letzten k Qubits gespeichert sein. Für jeden Basiszustand $|i\rangle$ der möglichen Inputzustände, dargestellt durch n Qubits erzeugt also die Anwendung der Rechenoperation ein Ergebnis $f(i)$ dargestellt durch k Qubits

$$\hat{U} \left| \underbrace{i}_{n \text{ Bit}}, \underbrace{?}_{k \text{ Bit}} \right\rangle = \left| \underbrace{i}_{n \text{ Bit}}, \underbrace{f(i)}_{k \text{ Bit}} \right\rangle \quad (3.7.94)$$

Dabei deutet das ? Im Eingangszustand an, dass die Belegung dieser k Bits vor Ausführung der Operation \hat{U} irrelevant sein soll. Ist nun der Eingangszustand eine Überlagerung von Basiszuständen in der Form

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i | \underbrace{i}_{n \text{ Bit}}, \underbrace{?}_{k \text{ Bit}} \rangle,$$

so ergibt die Anwendung des Operators \hat{U} einen Ausgangszustand

$$\hat{U}|\Psi\rangle = \sum_i c_i |i, f(i)\rangle,$$

in der durch eine Rechenoperation \hat{U} die Ergebnisse $f(i)$ für alle Basiszustände generiert sind. Man kann in folgenden Schritten dann die Ergebnisse für einzelne Anfangszustände $|i\rangle$ durch entsprechende Filter herausprojizieren. Man sieht, dass diese Art der Quanteninformationsverarbeitung zu einer großen Parallelisierung führt. Durch entsprechende Algorithmen können bestimmte Probleme, wie etwa die Primzahlzerlegung von großen Zahlen, die auf herkömmlichen Rechnern einen großen Aufwand erfordern, effizient gelöst werden (Shor Algorithmus).

Mit der Darstellung (3.7.94) für die Verarbeitung von Quanteninformationen nach sind wir auch in der Lage bestimmte Eigenschaften der Quanteninformationsverarbeitung zu beweisen. Als erstes Beispiel wollen wir uns dem **“No-Clone Theorem** zuwenden, nach dem es nicht möglich ist, eine Kopie eines Quantenzustandes zu machen. So kann man ja nicht einfach den Zustand vermessen und die Messergebnisse in einer Kopie abspeichern. Durch die Messung wird der Originalzustand auf einen Eigenzustand des Messoperators reduziert. Dadurch wird in der Regel das Original zerstört und das Ziel eine Kopie des Originals zu machen, bei der das Original erhalten bleibt, ist gescheitert.

Den Beweis des No-Clone Theorems können wir am Beispiel des Versuches eine Quantenbit zu übertragen. Ausgangspunkt unserer Operation ist der Anfangszustand

$$|\Psi\rangle = c_0|0, ?\rangle + c_1|1, ?\rangle,$$

Die Operation \hat{U} sollte den Zustand mit einer 0 im ersten Bit überführen in einen Zustand, bei dem diese 0 erhalten bleibt und auch der zweite Zustand diese 0 = $f(0)$ aufgeprägt erhält. Der Kopieroperator sollte also leisten

$$\hat{U}|\Psi\rangle = c_0|0, 0\rangle + c_1|1, 1\rangle.$$

Damit dieser Endzustand aber in ein Original und eine Kopie getrennt werden kann, müsste dieser Zustand faktorisiert werden können. Man kann sich aber leicht davon überzeugen, dass die rechte Seite der vorstehenden Gleichung im Allgemeinen ein verschränkter Zustand ist, sodass diese Faktorisierung unmöglich ist.

Dieses No-Clone Theorem besagt also, dass es unmöglich ist einen Quantenzustand zu kopieren, ohne ihn dabei zu zerstören. Andererseits kann man aber durchaus die

Information eines Quantenzustandes $|m\rangle$ (m steht für Message) abhörsicher von einem Ort zu einem anderen transportieren. Wir wollen zeigen, wie die Information über den 1-Qubit Quantenzustand

$$|m\rangle = c_0|0\rangle + c_1|1\rangle, \quad (3.7.95)$$

die zu Beginn der Prozedur bei Albert vorliegen soll, am Ende der Prozedur bei Berta vorliegen kann. Dazu nehmen wir an, dass Albert und Berta im Besitz je eines Qubits des verschränkten Zustandes

$$|\Phi^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|00\rangle + |11\rangle] \quad (3.7.96)$$

sind. Das erste Qubit des verschränkten Zustandes soll bei Albert bleiben, die zweite geht an Berta. Diese Informationsübertragung ist für einen möglichen Spion ohne jede Information, der Zustand $|\Phi^+\rangle$ ist ja bekannt. Insgesamt haben wir also einen 3 Qubit Zustand der Form

$$\begin{aligned} |\Psi_0\rangle &= |m\rangle \times |\Phi^+\rangle \\ &= \frac{c_0}{\sqrt{2}}[|000\rangle + |011\rangle] + \frac{c_1}{\sqrt{2}}[|100\rangle + |111\rangle] \end{aligned} \quad (3.7.97)$$

Auf die ersten beiden Bits, die sich ja bei Albert befinden, werde der Operator \hat{A} aus Gl.(3.7.92) bzw. (3.7.93) angewandt. Dies liefert

$$|\Psi_1\rangle = \hat{A}|\Psi_0\rangle = \frac{c_0}{\sqrt{2}}[|000\rangle + |011\rangle] + \frac{c_1}{\sqrt{2}}[|110\rangle + |101\rangle].$$

In einem zweiten Schritt wendet Albert den Hadamard Operator aus (3.7.91) auf das erste Bit an. Dies führt zu

$$\begin{aligned} |\Psi_2\rangle &= \hat{H}|\Psi_1\rangle \\ &= \frac{c_0}{2}[|000\rangle + |100\rangle + |011\rangle + |111\rangle] + \frac{c_1}{2}[|010\rangle + |110\rangle + |001\rangle + |101\rangle] \\ &= \frac{1}{2}\left[|00\rangle \times (c_0|0\rangle + c_1|1\rangle) + |01\rangle \times (c_0|1\rangle + c_1|0\rangle) + \right. \\ &\quad \left. |10\rangle \times (c_0|0\rangle - c_1|1\rangle) + |11\rangle \times (c_0|1\rangle - c_1|0\rangle)\right]. \end{aligned} \quad (3.7.98)$$

In der letzten Zeile dieser Gleichung wurde der Zustand $|\Psi_2\rangle$ umgeschrieben in ein jeweiliges Produkt aus einem Ket für die Bits 1 und 2, die ja Albert zur Verfügung stehen und dem jeweiligen Bit 3, das bei Berta lokalisiert ist.

Albert führt im nächsten Schritt eine Messung an seinen 2 Bits durch, die den Gesamtzustand auf den entsprechenden Eigenzustand dieser Messung reduziert. Das Ergebnis dieser Messung übermittelt Albert dann auf konventionellem Weg an Berta. Dabei müssen wir die folgenden Fälle unterscheiden

1. Albert misst für seine Bits das Ergebnis $|00\rangle$: Dies bedeutet, dass der Gesamtzustand kollabiert auf die Komponente

$$|00\rangle \times (c_0|0\rangle + c_1|1\rangle)$$

Teilt Albert dieses Ergebnis seiner Partnerin mit, so weiss diese, dass ihr Bit den Zustand $c_0|0\rangle + c_1|1\rangle$ enthält, also genau den Zustand, der übermittelt werden sollte.

2. Albert misst $|01\rangle$: In diesem Fall hat Berta in ihrem Bit den Zustand $c_0|1\rangle + c_1|0\rangle$ vorliegen. Durch Anwenden des Operator \hat{X} aus (3.7.90) erhält sie daraus den Zustand $|m\rangle$, der übertragen werden sollte.
3. Albert misst $|10\rangle$: In diesem Fall muss Berta den Operator \hat{Z} aus (3.7.90) anwenden um den Zustand $|m\rangle$ zu bekommen.
4. Albert misst $|11\rangle$: In diesem Fall muss Berta den Operator \hat{X} und dann den Operator \hat{Z} aus (3.7.90) anwenden um den Zustand $|m\rangle$ zu bekommen.

Insgesamt wurde also durch die hier beschriebene Prozedur der Quantenzustand $|m\rangle$ von Albert an Berta übertragen. Zu beachten ist dabei:

- Diese Übertragung der Quanteninformation von A nach B widerspricht nicht dem No-Clone Theorem. Berta hat keine Kopie erhalten, denn das Original bei Albert geht durch die Prozedur in irreversibler Form verloren.
- Die Prozedur ist abhörsicher, denn sowohl die Übertragung der Bits aus dem verschränkten Zustand $|\Phi^+\rangle$ von A nach B, als auch die Information über Alberts Messergebnis im Schritt 3 sind für einen "Spion" nicht ausreichend, den Originalzustand $|m\rangle$ zu rekonstruieren.
- Durch die Messung von Albert im Schritt 3 kollabiert der Gesamtzustand instantan in eine der 4 Komponenten von $|\Psi_2\rangle$ in der letzten Zeile von (3.7.98). Dies widerspricht nicht dem Postulat der Relativitätstheorie, dass Informationen maximal mit Lichtgeschwindigkeit übertragen werden können. Die Informationsübertragung erfordert ja auch hier die Übermittlung des Messergebnisses von A nach B, die mit konventionellen Mitteln also nicht instantan erfolgt.

Kapitel 4

Quantendynamik und Störungstheorie

4.1 Stationäre Störungstheorie ohne Entartung

Als Beispiel für die Anwendung der Störungstheorie betrachten wir den Fall eines Wasserstoffatoms in einem schwachen Magnetfeld \vec{B} . Die Lösung der stationären Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom ohne Magnetfeld haben wir bereits ausführlich behandelt. Wir kennen also die Eigenwerte und Eigenzustände dieses Problems und wollen im folgenden die entsprechende Eigenwertgleichung

$$\hat{H}_0|\Phi_i\rangle = \varepsilon_i|\Phi_i\rangle \quad (4.1.1)$$

als gelöst voraussetzen. Dabei bezeichnet \hat{H}_0 den Hamiltonoperator des Wasserstoffatoms ohne die Störung durch das Magnetfeld, wir bezeichnen deshalb H_0 auch als den ungestörten Hamiltonoperator. Der Hamiltonoperator mit eingeschaltetem Magnetfeld ist dann gegeben durch

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \hat{H}_0 - \vec{\mu}\vec{B}. \quad (4.1.2)$$

Hinzu kommt also die Störung durch das Magnetfeld \hat{V} , die in diesem Fall durch $\hat{V} = -\vec{\mu}\vec{B}$, also durch das Skalarprodukt des magnetischen Dipolmomentes des Wasserstoffatoms $\vec{\mu}$ mit dem externen Magnetfeld \vec{B} gegeben ist. Ziel ist es, eine gute Näherung der stationären Schrödingergleichung

$$\hat{H}|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \quad (4.1.3)$$

zu finden, die insbesondere für schwache Störungen (was das genau bedeutet werden wir weiter unten definieren) zuverlässige Ergebnisse liefert.

Um diesen Begriff "schwache Störung zu kontrollieren wird der Hamiltonoperator aus (4.1.2) verallgemeinert zu der Form

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

Der Parameter λ in dieser Definition ist wie gesagt ein Kontrollparameter für die Variation der Stärke der Störung. Alle Werte von λ aus dem Intervall $[0, 1]$ sind dabei zugelassen. Von besonderem Interesse sind natürlich die Grenzfälle $\lambda = 0$, der dem ungestörten Fall $H = H_0$ entspricht, und $\lambda = 1$ für die volle Störung.

Untersucht man jetzt Lösungen der stationären Schrödingergleichung

$$\hat{H}(\lambda)|\Psi_i(\lambda)\rangle = E_i(\lambda)|\Psi_i(\lambda)\rangle \quad (4.1.4)$$

für all diese möglichen Werte von λ , so kann man davon ausgehen, dass die Eigenwerte des Hamiltonoperators, die Energien E_i stetig vom Wert des Parameters λ abhängen werden. Diese Abhängigkeit kann man in einer Taylorreihe entwickeln und erhält somit

$$E_i(\lambda) = E_{i0} + \lambda E_{i1} + \lambda^2 E_{i2} + \lambda^3 E_{i3} + \dots \quad (4.1.5)$$

Im Grenzfall $\lambda = 0$ reduziert sich die Lösung auf das ungestörte Problem (4.1.1), sodass sich

$$E_i(\lambda = 0) = E_{i0} = \varepsilon_i$$

ergibt. Analog zu (4.1.5) erwartet man auch eine Entwicklung für die Eigenzustände von $\hat{H}(\lambda)$ in der Form

$$|\Psi_i(\lambda)\rangle = |\Psi_{i0}\rangle + \lambda|\Psi_{i1}\rangle + \lambda^2|\Psi_{i2}\rangle + \lambda^3|\Psi_{i3}\rangle + \dots \quad (4.1.6)$$

Auch hier erhalten wir für $\lambda = 0$ die ungestörte Lösung in der Form

$$|\Psi(\lambda = 0)\rangle = |\Psi_{i0}\rangle = |\Phi_i\rangle .$$

Die Korrekturen zu dieser ungestörten Lösung, $|\Psi_{in}\rangle$ können in der Basis der Eigenfunktionen für den ungestörten Hamiltonoperator (4.1.1) entwickelt werden

$$|\Psi_{in}\rangle = \sum_j |\Phi_j\rangle \underbrace{\langle \Phi_j | \Psi_{in} \rangle}_{=c_{jin}} . \quad (4.1.7)$$

Dabei ist es natürlich plausibel, dass diese Korrekturen echte Änderungen des Zustandes sind, also orthogonal zur ungestörten Lösung $|\Phi_i\rangle$ sind. Es gilt also

$$\langle \Phi_i | \Psi_{in} \rangle = c_{iin} = 0 \quad (4.1.8)$$

was gleichbedeutend damit ist, dass die Summation über den Index j in (4.1.7) auf die Term $j \neq i$ eingeschränkt werden kann. Setzt man jetzt (4.1.5) und (4.1.6) in (4.1.4) ergibt sich

$$(H_0 + \lambda V) \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n |\Psi_{in}\rangle \right\} = \left[\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_{ik} \right] \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n |\Psi_{in}\rangle \right\} . \quad (4.1.9)$$

Die Terme dieser Gleichung kann man sich nun auf der linken wie auf der rechten Seite dieser Gleichung geordnet nach Potenzen von λ vorstellen. Da die Gleichung für alle Werte von λ gelten soll, müssen die Terme, die auf der linken Seite mit der Potenz λ^n verknüpft sind, denen entsprechen, die auf der rechten Seite bei der Potenz λ^n stehen. So gilt also z.B. für die Terme bei λ^0

$$\hat{H}_0|\Psi_{i0}\rangle = E_{i0}|\Psi_{i0}\rangle .$$

Mit $\Psi_{i0} = \Phi_i$ und $E_{i0} = \varepsilon_i$ (s.o.) entspricht dies also der ungestörten Schrödingergleichung aus (4.1.1). Alle Terme proportional λ^1 aus (4.1.9) liefern

$$\hat{H}_0|\Psi_{i1}\rangle + V|\Phi_i\rangle = \varepsilon_i|\Psi_{i1}\rangle + E_{i1}|\Phi_i\rangle \quad (4.1.10)$$

Allgemein gilt für die Terme, die mit λ^n ($n \geq 2$) verbunden sind

$$\hat{H}_0|\Psi_{in}\rangle + \hat{V}|\Psi_{in-1}\rangle = \varepsilon_i|\Psi_{in}\rangle + E_{in}|\Phi_i\rangle + \sum_{j=1}^{n-1} E_{ij}|\Psi_{in-j}\rangle \quad (4.1.11)$$

Bei einer Störungsrechnung bis zur Ordnung n werden all diese Gleichung berücksichtigt bis zur Ordnung λ^n .

Zunächst werden wir die Störungsrechnung erster Ordnung behandeln und multiplizieren dazu die Gleichung (4.1.10) von links mit dem Bra-Zustand $\langle \Phi_i |$ und erhalten so

$$\langle \Phi_i | \hat{H}_0 | \Psi_{i1} \rangle + \langle \Phi_i | \hat{V} | \Phi_i \rangle = \varepsilon_i \underbrace{\langle \Phi_i | \Psi_{i1} \rangle}_{= \text{siehe (4.1.8)}} + E_{i1} \underbrace{\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle}_{=1} \quad (4.1.12)$$

Durch die Anwendung des selbstadjungierten Hamiltonoperators \hat{H}_0 auf den Bra-Zustand $\langle \Phi |$ erhalten wir nach (4.1.1) für den ersten Term in dieser Gleichung

$$\langle \Phi_i | \hat{H}_0 | \Psi_{i1} \rangle = \varepsilon_i \langle \Phi_i | \Psi_{i1} \rangle \stackrel{(4.1.8)}{=} 0 .$$

Damit ergibt sich aus (4.1.12) für die Energiekorrektur in erster Ordnung Störungstheorie

$$E_{i1} = \langle \Phi_i | \hat{V} | \Phi_i \rangle \quad (4.1.13)$$

Diese Korrektur ist also gegeben durch den Erwartungswert des Störoperators \hat{V} berechnet für die ungestörte Lösung $|\Phi_i\rangle$.

Für die weitere Auswertung der Korrekturen von der Ordnung λ^1 multiplizieren wir die Gleichung (4.1.10) von links mit dem Bra-Zustand $\langle \Phi_j |$ mit $j \neq i$ und erhalten

$$\underbrace{\langle \Phi_j | \hat{H}_0 | \Psi_{i1} \rangle}_{=\varepsilon_j \langle \Phi_j | \Psi_{i1} \rangle} + \langle \Phi_j | \hat{V} | \Phi_i \rangle = \varepsilon_i \langle \Phi_j | \Psi_{i1} \rangle + E_{i1} \underbrace{\langle \Phi_j | \Phi_i \rangle}_{=0}$$

bzw. aufgelöst nach

$$c_{ji1} = \langle \Phi_j | \Psi_{i1} \rangle = \frac{\langle \Phi_j | \hat{V} | \Phi_i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}. \quad (4.1.14)$$

Da diese Gleichung für alle $j \neq i$ gilt erhalten wir mit (4.1.7) eine vollständige Darstellung der Korrektur $|\Psi_{i1}\rangle$.

Zur Bestimmung der Korrekturen in zweiter Ordnung Störungstheorie betrachten wir Gl.(4.1.11) für $n = 2$ und multiplizieren sie in einem ersten Schritt wiederum von links mit dem Bra-Zustand $\langle \Phi_i |$. Daraus ergibt sich analog zu (4.1.12)

$$\begin{aligned} E_{i2} &= \langle \Phi_i | \hat{V} | \Psi_{i1} \rangle \\ &= \sum_{j \neq i} \langle \Phi_i | \hat{V} | \Phi_j \rangle \langle \Phi_j | \Psi_{i1} \rangle \\ &= \sum_{j \neq i} \langle \Phi_i | \hat{V} | \Phi_j \rangle \frac{\langle \Phi_j | \hat{V} | \Phi_i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \end{aligned} \quad (4.1.15)$$

Bei dem Übergang zur dritten Zeile in dieser Gleichung wurde die Darstellung der Störungskorrektur erster Ordnung $|\Psi_1\rangle$ aus (4.1.7) mit den Koeffizienten aus (4.1.14).

In einem zweiten Schritt multiplizieren wir die Gleichung (4.1.11) für $n = 2$ von links mit dem Bra-Zustand $\langle \Phi_j |$ für $j \neq i$. Dies führt nach wenigen Schritten zu

$$\langle \Phi_j | \Psi_{i2} \rangle = \frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \left\{ \langle \Phi_j | \hat{V} | \Psi_{i1} \rangle - E_{i1} \langle \Phi_j | \Psi_{i1} \rangle \right\}.$$

Ersetzt man in dieser Gleichung E_{i1} nach (4.1.13) und $|\Psi_{i1}\rangle$ gemäß (4.1.14), so ergibt sich für die Entwicklungskoeffizienten der Störungskorrektur in 2. Ordnung $c_{ji2} = \langle \Phi_j | \Psi_{i2} \rangle$

$$c_{ji2} = \frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \left\{ \sum_{k \neq i} \langle \Phi_j | \hat{V} | \Phi_k \rangle \frac{\langle \Phi_k | \hat{V} | \Phi_i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_k} - \langle \Phi_i | \hat{V} | \Phi_i \rangle \frac{\langle \Phi_j | \hat{V} | \Phi_i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \right\}. \quad (4.1.16)$$

Die Energiekorrekturen E_{in} und Zustandskorrekturen $|\Psi_{in}\rangle$ in Störungstheorie n -ter Ordnung ergeben sich entsprechend durch die Nutzung der Gleichung (4.1.11) für das entsprechende n .

Zur Zusammenfassung der Ergebnisse seien die folgenden Punkte herausgehoben

- Aus (4.1.14) und (4.1.16), entsprechendes gilt für die Terme höherer Ordnung n , sieht man, dass die Korrekturen zu den Eigenzuständen in der Störungstheorie der Ordnung n , $|\Psi_{in}\rangle$ Terme vom Typ

$$|\Psi_{in}\rangle \propto \left(\frac{\langle \hat{V} \rangle}{\Delta\varepsilon} \right)^n,$$

enthalten. Dabei steht $\langle \hat{V} \rangle$ für Matrixelemente der Störung berechnet zwischen den Eigenzuständen des ungestörten Hamilton Operators $|\Phi_j \rangle$ und $\Delta\varepsilon$ sind Differenzen von Eigenwerten dieses Operators \hat{H}_0 . Die Störungstheorie als Potenzreihenentwicklung sollte also konvergieren, wenn gilt

$$|\langle \hat{V} \rangle| \ll |\Delta\varepsilon|.$$

Damit ist auch definiert, was unter einer schwachen Störung zu verstehen ist, eine Frage, die ja zu Beginn dieses Abschnittes aufgeworfen wurde.

- Entsprechendes gilt auch für die Energiekorrekturen, die, wie man an den Beispielen (4.1.13) und (4.1.15) sehen kann, charakterisiert sind durch

$$E_{in} \propto \langle \hat{V} \rangle \left(\frac{\langle \hat{V} \rangle}{\Delta\varepsilon} \right)^{n-1}.$$

- Diese Überlegungen zeigen, dass die Störungstheorie in der bisher skizzierten Form nur dann anwendbar ist, wenn $\Delta\varepsilon \neq 0$, d.h. die Energiezustände des ungestörten Hamiltonoperators nicht entartet sind. Da dies im Allgemeinen nicht der Fall ist, werden wir im nächsten Abschnitt die Störungstheorie mit Entartung behandeln.

4.2 Stationäre Störungstheorie mit Entartung

Die Behandlung von Störungen, wie wir sie im vorhergehenden Abschnitt dargestellt haben, ist nicht anwendbar, wenn Eigenzustände des ungestörten Hamiltonoperators \hat{H}_0 entartet sind. Genau dieser Fall soll in diesem Abschnitt aufgegriffen werden. Dabei erhalten wir einen alternativen Zugang zur Störungsentwicklung, der auch für den Fall ohne Entartung eine andere Sichtweise ermöglicht.

Ausgangspunkt ist also ein Hamiltonoperator \hat{H}_0 der zu einem Eigenwert ε_i unterschiedliche, d.h. zueinander orthogonale Eigenzustände $|\Phi_{ik}\rangle$ besitzt

$$\hat{H}_0|\Phi_{ik}\rangle = \varepsilon_i|\Phi_{ik}\rangle, \quad \text{für } k = 1, \dots, m_i.$$

Die Anzahl dieser zueinander orthogonalen Eigenzustände, m_i , nennt man den Entartungsgrad des Eigenwertes ε_i . Diese entarteten Zustände spannen einen Unterraum des gesamten Hilbertraumes auf. Wir wollen uns im folgenden auf den Energieeigenwert ε_0 mit einem Entartungsgrad m beschränken und bezeichnen den Unterraum, der durch die Zustände $|\Phi_{0k}\rangle$ aufgespannt wird als **Modellraum**. Wir definieren die Operatoren

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= \sum_{k=1}^m |\Phi_{0k}\rangle\langle\Phi_{0k}| \\ \mathcal{Q} &= \sum_{j \neq 0, k} |\Phi_{jk}\rangle\langle\Phi_{jk}| \end{aligned} \quad (4.2.17)$$

Wie man sich leicht überzeugen kann haben diese Operatoren die Eigenschaft

$$\mathcal{P}^2 = \mathcal{P} \quad \text{und} \quad \mathcal{Q}^2 = \mathcal{Q}. \quad (4.2.18)$$

Man bezeichnet sie deshalb als Projektionsoperatoren. Der Operator \mathcal{P} projiziert aus einem beliebigen Zustand des Hilbertraumes die Komponente heraus, die im Modellraum liegt, während \mathcal{Q} die Komponente herausprojiziert, die im Komplement des Modellraumes liegt. Es gilt also

$$\mathcal{P} + \mathcal{Q} = 1, \quad (4.2.19)$$

wie man auch leicht aus der Definition in (4.2.17) entnehmen kann: Ergibt doch die Summe gerade die Vollständigkeitsrelation für die Basis der Eigenzustände zu \hat{H}_0 . Aus der Projektionseigenschaft dieser Operatoren ist aber auch klar, dass die Zustände im Modellraum Eigenzustände zu \mathcal{P} mit dem Eigenwert 1 sind, während solche, die ausschliesslich im Komplement des Modellraumes liegen Eigenzustände zu \mathcal{P} mit Eigenwert 0 sind. \mathcal{Q} hat entsprechende Eigenzustände allerdings mit den Eigenwerten 0 für den Modellraum und 1 für das Komplement. Damit ist deutlich, dass \mathcal{P} und \hat{H}_0 ein gemeinsames Eigenfunktionssystem besitzen. Entsprechendes gilt für \mathcal{Q} . Hieraus ergibt sich aber auch für die Kommutatoren (siehe Abschnitt 1.4)

$$[\hat{H}_0, \mathcal{P}] = [\hat{H}_0, \mathcal{Q}] = 0. \quad (4.2.20)$$

Andererseits gilt für die Operatoren \mathcal{P} und \mathcal{Q}

$$\mathcal{P}\mathcal{Q} = \mathcal{Q}\mathcal{P} = 0. \quad (4.2.21)$$

In der Basis seiner Eigenzustände wird der Hamiltonoperator \hat{H}_0 natürlich durch eine Diagonalmatrix dargestellt. Dabei sind die ersten m Diagonalelemente, die sich gerade auf die Zustände des Modellraums beziehen, alle identisch und nehmen den Wert ε_0 an. Der Operator der Störung wird im Allgemeinen in dieser Basis nichtdiagonale Elemente besitzen und zwar sowohl innerhalb des Modellraumes

$$\langle \Phi_{0k} | \hat{V} | \Phi_{0l} \rangle \neq 0,$$

als auch im Komplement des Modellraumes

$$\langle \Phi_{ik} | \hat{V} | \Phi_{jl} \rangle \neq 0, \quad \text{für } i \neq 0 \quad \text{und } j \neq 0$$

als auch in dem Bereich, der Modellraum und Komplement verbindet

$$\langle \Phi_{ik} | \hat{V} | \Phi_{0l} \rangle \neq 0, \quad \text{für } i \neq 0.$$

Dies bedeutet, dass man zur Lösung des Eigenwertproblem für den gesamten Hamiltonoperator $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ die gesamte Matrix für den Modellraum plus Komplement diagonalisieren müsste. Diese Matrix kann von der Dimension unendlich sein, und wir nehmen an, dass eine solche direkte Bestimmung der Eigenwerte und -zustände von \hat{H}

$$\hat{H}|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha|\Psi_\alpha\rangle \quad (4.2.22)$$

nicht möglich ist.

Das Ziel ist es im folgenden einen effektiven Hamiltonoperator \hat{H}_{eff} zu bestimmen, für den eine Diagonalisation im m -dimensionalen Modellraum ausreicht, um m dieser Eigenwerte E_α exakt zu bestimmen. Wir fordern für diesen Operator \hat{H}_{eff} also

$$\mathcal{P}\hat{H}_{eff}\mathcal{P}|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha\mathcal{P}|\Psi_\alpha\rangle, \quad \alpha = 1 \dots m \quad (4.2.23)$$

Die Eigenzustände dieses effektiven Operators \hat{H}_{eff} sind also die Projektionen der Eigenzustände von \hat{H} auf den Modellraum.

Ausgangspunkt für die Herleitung von \hat{H}_{eff} ist die Eigenwertgleichung (4.2.22), in die wir zwischen \hat{H} und $|\Psi_\alpha\rangle$ eine $1 = \mathcal{P} + \mathcal{Q}$ (siehe 4.2.19) einfügen

$$\hat{H}(\mathcal{P} + \mathcal{Q})|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha|\Psi_\alpha\rangle.$$

Multipliziert man diese Gleichung von links mit den Projektionsoperatoren \mathcal{P} bzw. \mathcal{Q} so ergibt sich

$$\mathcal{P}\hat{H}\mathcal{P}|\Psi_\alpha\rangle + \mathcal{P}\hat{H}\mathcal{Q}|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha\mathcal{P}|\Psi_\alpha\rangle \quad (4.2.24)$$

$$\mathcal{Q}\hat{H}\mathcal{P}|\Psi_\alpha\rangle + \mathcal{Q}\hat{H}\mathcal{Q}|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha\mathcal{Q}|\Psi_\alpha\rangle \quad (4.2.25)$$

Die zweite dieser Gleichungen wird aufgelöst nach

$$\{E_\alpha - \mathcal{Q}\hat{H}\mathcal{Q}\} \mathcal{Q}|\Psi_\alpha\rangle = \mathcal{Q}\hat{H}\mathcal{P}|\Psi_\alpha\rangle,$$

und man erhält nach der Multiplikation dieser Gleichung von links mit dem zu $\{E_\alpha - \mathcal{Q}\hat{H}\mathcal{Q}\}$ inversen Operator

$$\mathcal{Q}|\Psi_\alpha\rangle = \frac{1}{E_\alpha - \mathcal{Q}\hat{H}\mathcal{Q}} \mathcal{Q}\hat{H}\mathcal{P}|\Psi_\alpha\rangle \quad (4.2.26)$$

Da der Operator \hat{H}_0 mit \mathcal{P} kommutiert, also

$$\mathcal{Q}\hat{H}_0\mathcal{P} = \mathcal{Q}\mathcal{P}\hat{H}_0 \stackrel{4.2.21}{=} 0,$$

gilt

$$\mathcal{Q}\hat{H}\mathcal{P} = \mathcal{Q}\hat{V}\mathcal{P}.$$

Analog gilt auch $\mathcal{P}\hat{H}\mathcal{Q} = \mathcal{P}\hat{V}\mathcal{Q}$. Fügt man mit dieser Reduzierung den Ausdruck für $\mathcal{Q}|\Psi_\alpha\rangle$ aus (4.2.26) in (4.2.24) ein, so ergibt sich

$$\mathcal{P}\hat{H}\mathcal{P}|\Psi_\alpha\rangle + \mathcal{P}\hat{V} \frac{\mathcal{Q}}{E_\alpha - \mathcal{Q}\hat{H}\mathcal{Q}} \hat{V}\mathcal{P}|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha \mathcal{P}|\Psi_\alpha\rangle. \quad (4.2.27)$$

Das ist aber genau eine Eigenwertgleichung vom Typ (4.2.23) mit dem effektiven Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}_0 + \hat{V} + \hat{V} \frac{\mathcal{Q}}{E_\alpha - \mathcal{Q}\hat{H}\mathcal{Q}} \hat{V} \quad (4.2.28)$$

Dieser Ausdruck kann umgeschrieben werden durch die Operatoridentität

$$\frac{1}{\hat{A} - \hat{B}} = \frac{1}{\hat{A}} + \frac{1}{\hat{A}} + \frac{1}{\hat{A}} \hat{B} \frac{1}{\hat{A}} + \frac{1}{\hat{A}} \hat{B} \frac{1}{\hat{A}} \hat{B} \frac{1}{\hat{A}} + \dots$$

Identifizieren wir $\hat{A} = E - \hat{H}_0$ und $\hat{B} = \hat{V}$ so ergibt sich aus (4.2.28)

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}_0 + \hat{V} + \hat{V} \frac{\mathcal{Q}}{E_\alpha - \mathcal{Q}\hat{H}_0\mathcal{Q}} \hat{V} + \hat{V} \frac{\mathcal{Q}}{E_\alpha - \mathcal{Q}\hat{H}_0\mathcal{Q}} \hat{V} \frac{\mathcal{Q}}{E_\alpha - \mathcal{Q}\hat{H}_0\mathcal{Q}} \hat{V} + \dots \quad (4.2.29)$$

oder anders dargestellt

$$\begin{aligned} \hat{H}_{eff} &= \hat{H}_0 + \hat{V}_{eff}, \quad \text{mit} \\ \hat{V}_{eff} &= \hat{V} + \hat{V} \frac{\mathcal{Q}}{E_\alpha - \mathcal{Q}\hat{H}_0\mathcal{Q}} \hat{V}_{eff}. \end{aligned} \quad (4.2.30)$$

Aus der Darstellung in (4.2.29) wird deutlich, dass es sich hier um eine Entwicklung des effektiven Hamiltonoperators \hat{H}_{eff} nach Potenzen der Störung \hat{V} handelt.

In der Störungstheorie erster Ordnung beschränkt man sich demnach auf den Beitrag der ersten Ordnung in \hat{V} und approximiert

$$\hat{H}_{eff}^{(1)} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (4.2.31)$$

Das Ergebnis für die Energien und Zustände in dieser Ordnung ergibt sich also durch die Diagonalisation dieses Hamiltonoperators $\hat{H}_{eff}^{(1)}$ im Modellraum, also im Raum der entarteten Zustände. Im Grenzfall, dass der Modellraum aus genau einem Zustand besteht, entspricht dieses Ergebnis der Entwicklung der Störungstheorie ohne Entartung, bei der ja das Ergebnis für die Energie in der ersten Ordnung durch die Berechnung des Erwartungswertes gegeben war (siehe (4.1.13)).

Der effektive Hamiltonoperator in der Störungstheorie zweiter Ordnung ergibt sich unter Berücksichtigung der Definition des Projektionsoperators \mathcal{Q} in (4.2.17) aus (4.2.29) zu

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}_0 + \hat{V} + \sum_{j \neq 0, k} \hat{V} |\Phi_{jk}\rangle \frac{1}{E - \varepsilon_j} \langle \Phi_{jk} | \hat{V} \quad (4.2.32)$$

Man beachte, dass der Energienenner in diesem Ausdruck als Differenz der zu berechnenden Energie E und der ungestörten Energie ε_j definiert ist. Dies bedeutet, dass der effektive Hamiltonoperator von der zu berechnenden Energie abhängt. Man spricht bei dieser Entwicklung von der **Brillouin - Wigner** Störungstheorie. Die Lösung der Eigenwertgleichung (4.2.23) erfolgt typischerweise in einem iterativen Verfahren: Man nimmt einen Wert für die zu berechnende Energie E an, konstruiert H_{eff} und löst das Eigenwertproblem im Modellraum. Für eine der resultierenden Eigenwerte E_α bestimmt man das $H_{eff}(E = E_\alpha)$ neu und löst in einem zweiten Iterationsschritt das Eigenwertproblem für dieses leicht veränderte H_{eff} . Dieses Verfahren muss dann iteriert werden bis der berechnete Eigenwert mit dem Eigenwert zur Bestimmung von H_{eff} übereinstimmt.

Wenn der Modellraum mehrdimensional ist, muss dieses Verfahren für jeden Eigenwert wiederholt werden. In diesem Fall sind also die Ergebnisse E_α Eigenwerte jeweils unterschiedlicher Hamiltonoperatoren $H_{eff}(E_\alpha)$. Dies bedeutet, dass die Eigenzustände $\mathcal{P}|\Psi_\alpha\rangle$ der Eigenwertgleichungen (4.2.23) in der Regel nicht orthogonal sind. Dieses Ergebnis ist aber nicht erstaunlich. Denn bei orthogonalen Eigenzuständen $|\Psi_\alpha\rangle$ des ursprünglichen Hamiltonoperators \hat{H} (die ja im gesamten Hilbertraum definiert sind) ist nicht gewährleistet, dass die Projektionen dieser $|\Psi_\alpha\rangle$ auf den Modellraum (und dass sind ja gerade die Eigenzustände zu H_{eff}) orthogonal sind.

Im Vergleich dazu ist der Energienenner im Ausdruck (4.1.15) aus der Störungsentwicklung ohne Entartung definiert als Differenz von ungestörter Energie ε_j . In diesem Fall spricht man von der **Rayleigh - Schrödinger** Störungstheorie. Die Frage welche Störungsentwicklung, Brillouin-Wigner oder Rayleigh-Schrödinger, rascher konvergiert, hängt vom betrachteten Problem ab.¹

¹In der Vielteilchentheorie bevorzugt man häufig die Rayleigh - Schrödinger Entwicklung, da hier

4.2.1 Stark Effekt

Als erste Anwendung der Störungstheorie betrachten wir das Spektrum des Wasserstoffatoms in einem externen elektrischen Feld. Dieser Aufbau wurde experimentell im Jahre 1908 zuerst von Johannes Stark² untersucht, sodass dieser Effekt in der Literatur mit dem Namen Stark Effekt bezeichnet wird.

Der Hamiltonoperator für dieses System hat also die Gestalt

$$\underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2M} - \frac{e^2}{r}}_{=\hat{H}_0} + \underbrace{-e\vec{E}\vec{r}}_{=\hat{V}}. \quad (4.2.33)$$

Dabei bezeichnet M die reduzierte Masse und e die Ladung des Elektrons. Effekte des Spins und der Spin-Bahn Wechselwirkung werden hier vernachlässigt, so dass wir die Eigenzustände des ungestörten Hamiltonoperators \hat{H}_0 wie im Abschnitt 2.4 durch die Quantenzahlen n , l und m charakterisieren können.

Der Störoperator \hat{V} enthält die Arbeit, die aufgebracht werden muss, um ein Elektron im Kraftfeld eines homogenen elektrischen Feldes \vec{E} vom Koordinatenursprung zur aktuellen Position \vec{r} zu bewegen. Legt man das Koordinatensystem so, dass \vec{E} in z -Richtung weist, so wird die Störung in der Ortsdarstellung zu

$$\hat{V} = |e||\vec{E}|z = |e||\vec{E}|r \cos \vartheta,$$

wobei wir in der 2. Gleichung die z -Koordinate durch Kugelkoordinaten r und ϑ ausgedrückt haben. Zur Anwendung der Störungstheorie benötigt man die Matrixelemente des Störoperators \hat{V} in der Basis der ungestörten Zustände, also in unserem Fall

$$\langle nlm|\hat{V}|n'l'm' \rangle = |eE| \langle nlm|r \cos \vartheta|n'l'm' \rangle.$$

In der Ortsdarstellung der Eigenzustände des ungestörten Wasserstoffatoms erhält man diese Matrixelemente durch das Integral

$$\langle nlm|\hat{V}|n'l'm' \rangle = |eE| \int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r)r R_{n'l'}(r) \int_{-1}^{+1} d \cos \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{lm}^* \cos \vartheta Y_{l'm'}. \quad (4.2.34)$$

Der Azimutwinkel φ taucht bei diesem Integranden nur in den Kugelflächenfunktionen Y_{lm} und $Y_{l'm}^*$ auf. Die Orthogonalität dieser Kugelflächenfunktionen liefert

$$\langle nlm|\hat{V}|n'l'm' \rangle = \langle nlm|\hat{V}|n'l'm \rangle \delta_{mm'}.$$

im Gegensatz zu Brillouin - Wigner Entwicklung keine unverbundenen Terme, sogenannte “unlinked diagrams, auftauchen.

²Johannes Stark, 1874 - 1957, erhielt im Jahre 1919 den Nobelpreis für seine Untersuchungen von atomaren Spektrallinien in elektrischen Feldern. Er unterstützte den Nationalsozialismus aktiv und wurde so 1934 zum Präsidenten der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft*, dem Vorläufer der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*

Darüber hinaus definieren die Kugelflächenfunktionen die Parität der Zustände. Bezogen auf die Integration über die Variable $x = \cos \vartheta$ bedeutet dies

$$Y_{lm}(-x) = (-1)^l Y_{lm}(x).$$

Insgesamt gilt also für den Integranden

$$(-x)Y_{l'm}^*(-x)Y_{lm}(-x) = (-1)^{l+l'+1} xY_{l'm}^*(x)Y_{lm}(x).$$

Dies bedeutet, dass das Integral über die Variable $x = \cos \vartheta$ in (4.2.34) nur dann von null verschieden ist, wenn $l + l' + 1$ eine gerade Zahl ist. Insgesamt gilt also

$$\langle nlm | \hat{V} | n'l'm' \rangle \neq 0 \quad \text{für} \quad \begin{cases} m' = m \\ l + l' \text{ ungerade} \end{cases} \quad (4.2.35)$$

Der Grundzustand des Wasserstoffatoms ist nicht entartet und ist definiert durch die Quantenzahlen $|nlm\rangle = |000\rangle$. In diesem eindimensionalen Modellraum ist also die Bedingung der Gleichung (4.2.35) $l + l'$ ungerade nicht zu erfüllen, so dass alle Matrixelemente von \hat{V} zwischen den Zuständen dieses Modellraumes identisch null sind. Damit ist die Energiekorrektur für den Grundzustand in erster Ordnung Störungstheorie identisch null.

Für die erste Anregungsenergie gibt es im Fall des Wasserstoffatoms (unter Vernachlässigung des Spinfreiheitsgrades) 4 entartete Zustände, nämlich $|nlm\rangle = |100\rangle$, $|010\rangle$, $|011\rangle$ und $|01-1\rangle$. Nach den Auswahlregeln (4.2.35) ist daher nur ein Matrixelement zwischen diesen Basiszuständen von Null verschieden, nämlich

$$\langle 100 | \hat{V} | 010 \rangle = \langle 010 | \hat{V} | 100 \rangle = W.$$

Damit hat also die Matrix von \hat{H}_{eff} in diesem Teilraum die Gestalt

$$\langle \hat{H}_{eff} \rangle = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & W & 0 & 0 \\ W & \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_1 \end{pmatrix} \begin{matrix} |100\rangle \\ |010\rangle \\ |011\rangle \\ |01-1\rangle \end{matrix}$$

Die Diagonalisation dieser Matrix liefert die beiden Eigenzustände $|011\rangle$ und $|01-1\rangle$ mit dem ungestörten Eigenwert ε_1 . Die beiden anderen Eigenwerte sind gegeben durch $\varepsilon_1 + W$ und $\varepsilon_1 - W$. Da der Wert des Matrixelementes W proportional zu der elektrischen Feldstärke E anwächst, beobachtet man also für die Übergänge zwischen dem Grundzustand und diesen angeregten Zuständen Energiedifferenzen, die linear mit E wachsen bzw. kleiner werden. Dementsprechend ändern sich auch die Frequenzen der Photonen, die bei diesen Übergängen absorbiert oder emittiert werden linear mit E . Diese lineare Abhängigkeit bezeichnet man als den linearen Starkeffekt im Wasserstoffatom.

Bei Atomen mit höherer Kernladungszahl ist die Entartung zwischen den Zuständen $|100\rangle$ und $|010\rangle$ aufgehoben. In diesem Fall gibt es also auch für die angeregten Zustände keine von null verschiedene Matrixelemente der Störung \hat{V} zwischen entarteten Zuständen. Deshalb erhält man im allgemeinen Fall von Atomen in elektrischen Feldern Korrekturen zur berechneten Energie erst ab der zweiten Ordnung Störungstheorie. Dies bedeutet aber, dass Energiekorrekturen zumindest von der Ordnung \hat{V}^2 und damit auch quadratisch in der Feldstärke E sind. Man spricht deshalb hier vom quadratischen Stark Effekt.

4.2.2 Zeemann und Paschen Back Effekt

Bei der Wechselwirkung von Atomen mit einem externen Magnetfeld muss natürlich der Spin der Elektronen berücksichtigt werden. Außerdem sind magnetische Effekte in der Regel klein, sodass auch die Spin-Bahn Wechselwirkung zu berücksichtigen ist. Der Hamiltonoperator für das Wasserstoffatom in einem homogenen Magnetfeld der Stärke B in z -Richtung hat die folgenden Beiträge

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2M} - \frac{e^2}{r} + V_{ls}(r)\vec{l} \cdot \vec{s} - \underbrace{\frac{\mu_B}{\hbar} B (\hat{l}_z + 2\hat{s}_z)}_{=V_B} \quad (4.2.36)$$

Die Frage welche dieser Terme zum ungestörten Hamiltonoperator \hat{H}_0 und welche als Störung \hat{V} anzusehen sind, hängt von der Stärke des Magnetfeldes ab. Hier wollen wir 3 Fälle unterscheiden:

- Für schwache Magnetfelder gilt $V_B \ll V_{ls}$ wird man die Spin-Bahnwechselwirkung zum ungestörten Hamiltonoperator hinzurechnen, sodass

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2M} - \frac{e^2}{r} + V_{ls}(r)\vec{l} \cdot \vec{s}$$

und die ungestörten Zustände durch die Quantenzahlen $|nljm = j\rangle$ klassifiziert sind. In diesem Fall gilt es also Matrixelemente der Störung

$$\hat{V} = -\frac{\mu_B}{\hbar} B (\hat{l}_z + 2\hat{s}_z)$$

zwischen diesen ungestörten zu einem Gesamtdrehimpuls j gekoppelten Zuständen zu berechnen. Man spricht dann vom Zeemann Effekt³.

³benannt nach Pieter Zeemann (1865-1941), der diesen Effekt 1896 erstmals beobachtete und im Jahr 1902 dafür den Nobelpreis erhielt

- Im Fall starker Magnetfelder mit $V_B \gg V_{ls}$, das gilt für Magnetfelder von der Größe 1 Tesla, wird man die Wechselwirkung mit dem Magnetfeld zum ungestörten Hamiltonoperator schlagen

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2M} - \frac{e^2}{r} - \frac{\mu_B}{\hbar} B (\hat{l}_z + 2\hat{s}_z)$$

In diesem Fall sind die ungekoppelten Zustände $|nlm, m_s\rangle$ mit den Spinprojektionen m_s die Eigenzustände zu $|H_0$ und der Spin-Bahnterm ist als Störung zu behandeln. Dazu ist zu beachten, dass die ungekoppelten Zustände nicht nur Eigenzustände zum Operator kinetische Energie plus Coulomb Potential des Kern sind sondern auch zum Operator \hat{V}_B , gilt doch

$$-\frac{\mu_B}{\hbar} B (\hat{l}_z + 2\hat{s}_z) |nlm, m_s\rangle = -\mu_B B (m + 2m_s) |nlm, m_s\rangle .$$

Man bezeichnet diesen Grenzfall, $V_B \gg V_{ls}$, als den Paschen-Back Effekt⁴

- Der Zwischenbereich, in dem V_B von der gleichen Größenordnung wie V_{ls} ist, bearbeitet man am besten so, dass

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2M} - \frac{e^2}{r} \quad \text{und} \quad \hat{V} = V_{ls}(r) \vec{l} \cdot \vec{s} + \hat{V}_B ,$$

gewählt wird. Dazu kann sowohl die ungekoppelte, als auch die gekoppelte Basis, als Basis der Eigenzustände zu \hat{H}_0 gewählt werden.

⁴Friedrich Paschen (1865 - 1947) und Ernst Back (1881 - 1959) haben diesen Effekt im Jahre 1912 an der Universität Tübingen untersucht. Der dabei verwendete Magnet befindet sich heute im 4. Stock des Gebäudes D im Institutsbereich *Auf der Morgenstelle*

4.3 Zeitliche Entwicklung im Schrödingerbild

In der Klassischen Mechanik wird die zeitliche Entwicklung eines Systems durch Bewegungsgleichungen beschrieben. Im Fall der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen sind dies Differentialgleichung zu Bestimmung der zeitlichen Entwicklung der generalisierten Koordinaten $q(t)$ und Impulse $p(t)$. Um die Entwicklung des Systems eindeutig zu beschreiben benötigt man außerdem den Startpunkt, d.h. den Wert dieser generalisierten Koordinaten und Impulse zur Zeit $t = t_0$. Damit ist dann die Trajektorie des Systems im Phasenraum eindeutig festgelegt.

In der Quantenmechanik, so wie wir sie bisher betrachtet haben d.h. im Schrödingerbild wird die zeitliche Entwicklung des Systems durch die zeitliche Entwicklung des Quantenzustandes $|\Psi(t)\rangle$ beschrieben. Auch in diesem Fall starten wir mit dem Quantenzustand zu einem gewissen Zeitpunkt t_0 . Zur Darstellung dieses Zustandes ziehen wir eine geeignete Basis des Hilbertraumes $|\alpha\rangle$ heran und charakterisieren den Zustand in der Form

$$|\Psi(t_0)\rangle = \underbrace{\sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|}_{=1} |\Psi(t_0)\rangle ,$$

durch die Entwicklungskoeffizienten $\langle \alpha | \Psi(t_0) \rangle$. Uns interessiert nun die zeitliche Entwicklung dieses Zustandes von der Startzeit t_0 zu einer aktuellen Zeit. Diese Entwicklung wird durch den Zeitentwicklungsoperator $U(t, t_0)$ dargestellt, der also angewandt auf einen beliebigen Startzustand $|\Psi(t_0)\rangle$ den sich daraus entwickelnden Zustand $|\Psi(t)\rangle$ generiert, also

$$|\Psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle . \quad (4.3.37)$$

Zunächst sollen einige Eigenschaften dieses Zeitentwicklungsoperators zusammengefasst werden

1. Während der Entwicklung des Zustandes soll die Norm erhalten bleiben. Dies bedeutet

$$\begin{aligned} \langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle &= \langle \Psi(t_0) | U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) | \Psi(t_0) \rangle \\ &= \langle \Psi(t_0) | \Psi(t_0) \rangle . \end{aligned}$$

Da dies für alle Zustände gelten soll muss

$$U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) = 1 \quad (4.3.38)$$

also U ein unitärer Operator sein.

2. Ist die Endzeit t identisch mit der Startzeit, so darf der Operator U den Zustand nicht verändern. Es muss also gelten

$$\lim_{t \rightarrow t_0} U(t, t_0) = 1 \quad (4.3.39)$$

3. Eine Zeitentwicklung von t_0 bis t_2 kann in zwei Schritten über eine Zwischenzeit t_1 mit $t_0 \leq t_1 \leq t_2$ erfolgen. Es gilt demnach

$$U(t_2, t_0) = U(t_2, t_1)U(t_1, t_0). \quad (4.3.40)$$

Wir wollen uns im folgenden davon überzeugen, dass für einen infinitesimalen Zeitschritt, also für eine Zeitentwicklung $t_0 \rightarrow t_0 + dt$, wobei dt infinitesimal klein ist, der Zeitentwicklungsoperator dargestellt werden kann durch

$$U(t_0 + dt, t_0) = 1 - i\hat{\Omega}dt, \quad \text{mit} \quad \hat{\Omega}^\dagger = \hat{\Omega}, \quad (4.3.41)$$

wobei der Operator $\hat{\Omega}$ also hermitesch ist. Zum Beweis dieser Darstellung starten wir mit der Entwicklung des Operators $U(t_0 + dt, t_0)$ in einer Potenzreihe nach Potenzen von dt . Da dt infinitesimal ist, werden Beiträge dt^n mit $n > 1$ ignoriert, so dass wir den Ansatz erhalten

$$U(t_0 + dt, t_0) = \hat{\alpha} + \hat{\beta}dt.$$

Wegen der Forderung (4.3.39) muss der Operator $\hat{\alpha} = 1$ sein und wir können schreiben

$$U(t_0 + dt, t_0) = 1 - i\hat{\Omega}dt.$$

Im Gegensatz zu (4.3.41) haben wir durch die Identifikation $\hat{\beta} = -i\hat{\Omega}$ noch keine Aussage über den Operator $\hat{\Omega}$ gemacht. Die Forderung, dass $\hat{\Omega}$ hermitesch ist, ergibt sich nämlich erst aus der zusätzlichen Forderung, dass der Zeitentwicklungsoperator U unitär sein muss (siehe (4.3.38)). Wir erhalten nämlich für den infinitesimalen Zeitschritt

$$\begin{aligned} U^\dagger(t_0 + dt, t_0)U(t_0 + dt, t_0) &= (1 + i\hat{\Omega}^\dagger dt)(1 - i\hat{\Omega}dt) \\ &= 1 + i\hat{\Omega}^\dagger dt - i\hat{\Omega}dt + \underbrace{\hat{\Omega}^\dagger \hat{\Omega} dt^2}_{=0 \text{ da } \propto dt^2} \\ &= 1, \end{aligned}$$

eine Bedingung, die genau dann erfüllt ist, wenn $\hat{\Omega} = \hat{\Omega}^\dagger$. Weiterhin können wir uns davon überzeugen, dass (4.3.41) auch die Forderung (4.3.40) erfüllt. So gilt nämlich

$$\begin{aligned} U(t_0 + 2dt, t_0 + dt)U(t_0 + dt, t_0) &= (1 - i\hat{\Omega}dt)(1 - i\hat{\Omega}dt) \\ &= 1 - i\hat{\Omega}2dt - \underbrace{\hat{\Omega}\hat{\Omega}dt^2}_{=0 \text{ da } \propto dt^2} \\ &= U(t_0 + 2dt, t_0). \end{aligned}$$

Damit wäre (4.3.41) also bewiesen.

Im nächsten Schritt wird jetzt gezeigt, dass dieser Generator einer infinitesimalen Transformation in der Zeit bis auf eine Konstante identisch ist mit dem Hamiltonoperator \hat{H} des Systems, dass nämlich gilt

$$\hat{\Omega} = \frac{1}{\hbar}\hat{H}. \quad (4.3.42)$$

Da \hat{H} hermitisch ist erfüllt diese Beziehung die Forderung, dass $\hat{\Omega}$ hermitisch sein soll. Darüber hinaus betrachten wir die zeitliche Änderung eines Quantenzustandes $|\Psi(t)\rangle$:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle &= i\hbar \frac{U(t+dt, t) - U(t, t)}{dt} |\Psi(t)\rangle \\ &\stackrel{(4.3.41)}{=} i\hbar \frac{-i\hat{\Omega}dt}{dt} |\Psi(t)\rangle \\ &= \hbar\hat{\Omega} |\Psi(t)\rangle \\ &= \hat{H} |\Psi(t)\rangle \end{aligned}$$

In der letzten Zeile haben wir den Ausgangspunkt dieser Gleichung in der ersten Zeile gemäß der Schrödinger Gleichung umgeschrieben. Da diese Gleichung für alle Zustände $|\Psi\rangle$ gilt, erhalten wir aus dem Vergleich der beiden letzten Zeilen die Behauptung (4.3.42).

Hängt der Hamiltonoperator \hat{H} nicht von der Zeit ab, so kann man den Zeitentwicklungsoperator explizit darstellen in der Form

$$U(t, t_0) = \exp\left(-i\hat{\Omega}(t - t_0)\right) = \exp\left(-i\frac{\hat{H}(t - t_0)}{\hbar}\right). \quad (4.3.43)$$

Zum Beweis dieser Darstellung unterteilen wir das Zeitintervall von $\Delta t = t - t_0$ in N Zeitschritte der Länge $\Delta t/N$ und erhalten so die Zwischenzeiten

$$t_j = t_0 + j \frac{\Delta t}{N}, \quad \text{für } j = 0 \dots N, .$$

Mit der Faktorisierung nach (4.3.40) ergibt sich für den Zeitentwicklungsoperator

$$U(t, t_0) = U(t, t_{N-1})U(t_{N-1}, t_{N-2}) \dots U(t_1, t_0). \quad (4.3.44)$$

Im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ werden die einzelnen Zeitintervalle infinitesimal, so dass man für jeden der Faktoren in (4.3.44) den Operator (4.3.41) schreiben kann

$$\lim_{N \rightarrow \infty} U(t_{j+1}, t_j) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - i\hat{\Omega} \frac{\Delta t}{N}\right).$$

Damit ergibt sich für (4.3.44)

$$\begin{aligned} U(t, t_0) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - i\hat{\Omega} \frac{\Delta t}{N}\right)^N \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - i\hat{\Omega} \Delta t \frac{N}{N} + (-i\hat{\Omega} \Delta t)^2 \frac{N(N-1)}{N^2} \frac{1}{2!} \right. \\ &\quad \left. + (-i\hat{\Omega} \Delta t)^3 \frac{N(N-1)(N-2)}{N^3} \frac{1}{3!} + \dots\right) \end{aligned}$$

Im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ sind die Quotienten der Form $N(N-1)(N-2)/N^3$ durch 1 ersetzbar, so dass

$$\begin{aligned} U(t, t_0) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - i\hat{\Omega}\Delta t \frac{N}{N} + (-i\hat{\Omega}\Delta t)^2 \frac{1}{2!} + (-i\hat{\Omega}\Delta t)^3 \frac{1}{3!} + \dots \right) \\ &= \exp(-i\hat{\Omega}\Delta t), \end{aligned}$$

womit (4.3.43) bewiesen ist.

Zum Abschluss dieses Abschnittes noch einige Anmerkungen zum Zeitentwicklungsoperator:

- Der Zeitentwicklungsoperator für den Fall, dass der Hamiltonoperator nicht von der Zeit abhängt in (4.3.43) erfüllt natürlich die Anforderungen an einen Zeitentwicklungsoperator, so wie sie in (4.3.38) - (4.3.40) formuliert sind.
- Für den Zeitentwicklungsoperator gilt eine Differentialgleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) = \hat{H} U(t, t_0) \quad (4.3.45)$$

die der zeitabhängigen Schrödingergleichung für einen Ket Zustand $|\Psi(t)\rangle$ entspricht. Zum Beweis ziehen wir einfach die Schrödingergleichung für einen Zustand $|\Psi(t)\rangle$ heran

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle,$$

schreiben den zeitabhängigen Zustand gemäss (4.3.37) um

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle = \hat{H} U(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle,$$

und realisieren, dass diese Gleichung für beliebige Startzustände $|\Psi(t_0)\rangle$ erfüllt ist.

- Im Fall des zeitunabhängigen Hamiltonoperators scheint der Zeitentwicklungsoperator $U(t, t_0)$ in (4.3.43) für ein Zeitintervall $\Delta t = t - t_0$ nahezu dem Translationsoperator für die Verschiebung eines Zustandes in eine Raumrichtung x um eine Strecke Δx aus (3.4.47) zu entsprechen

$$U(\Delta t) = \exp\left(-i\Delta t \frac{\hat{H}}{\hbar}\right) \iff T(\Delta x) = \exp\left(-i\Delta x \frac{\hat{p}_x}{\hbar}\right)$$

Dabei ist jedoch zu beachten, dass der Zeitentwicklungsoperator einen Zustand $|\Psi(t_0)\rangle$ in der Zeit verfolgt, also den gleichen Zustand zu einem späteren Zeitpunkt, d.h. zu einem verschobenen Wert der Zeitkoordinate t generiert. Demgegenüber bewirkt der Translationsoperator $T(\Delta x)$ einen anderen Zustand, nämlich

den der um das Stück Δx verschoben ist. Dieser andere Zustand wird in der Ortsdarstellung dargestellt durch eine Wellenfunktion, bei der die Koordinate x um den Wert $-\Delta x$ verschoben ist (siehe (3.4.45)). Demnach entspricht also dem Generator für eine infinitesimale Transformation in der Koordinate x , eben dem Impuls \hat{p}_x , der Generator für eine infinitesimale Transformation in der Zeit, der Operator $-\hat{H}$, also der Hamiltonoperator multipliziert mit einem Minuszeichen.

4.4 Heisenberg - und Wechselwirkungsbild

Im Schrödingerbild der Quantenmechanik wird, wie wir im vorhergehenden Abschnitt 4.3 diskutiert haben, die Zeitanhängigkeit eines Systems dargestellt durch die Zeitabhängigkeit des Quantenzustandes $|\Psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\Psi(t_0)\rangle$. Zum Vergleich mit experimentellen Daten wird also die Zeitabhängigkeit von bestimmten Observablen $A(t)$ durch die Berechnung von Erwartungswerten (oder anderen Matrixelementen) von den zugehörigen Operatoren \hat{A} mit diesen zeitabhängigen Zuständen gegeben:

$$\begin{aligned}
 A(t) = \langle \Psi(t) | \hat{A} | \Psi(t) \rangle &= \underbrace{\langle \Psi(t_0) | U^\dagger(t, t_0)}_{= \langle \Psi(t) |} \hat{A} \underbrace{U(t, t_0) | \Psi(t_0) \rangle}_{= | \Psi(t) \rangle} \\
 &= \langle \Psi(t_0) | \underbrace{U^\dagger(t, t_0) \hat{A} U(t, t_0)}_{= \hat{A}_H(t)} | \Psi(t_0) \rangle \\
 &= \langle \Psi(t_0) | \hat{A}_H(t) | \Psi(t_0) \rangle .
 \end{aligned} \tag{4.4.46}$$

Die erste Zeile dieser Gleichung entspricht dem Schrödingerbild, d.h. die Zeitentwicklungsoperatoren U und U^\dagger sind den Bra- und Ket-Zuständen des Matrixelementes zugeordnet. In der zweiten Zeilen werden diese Operatoren zusammen mit dem Operator der Observablen \hat{A} zu einem zeitabhängigen Operator \hat{A}_H zusammengefasst. Bei dieser Umdeutung des selben Ausdrucks für das Matrixelement wird demnach der Operator zu einem zeitabhängigen Element während die Zustände zu einer bestimmten Zeit t_0 festgehalten werden und damit zeitunabhängig werden. Bei dieser Interpretation des Matrixelementes sprechen wir vom **Heisenbergbild der Quantenmechanik**, das charakterisiert ist durch

$$\begin{aligned}
 |\Psi\rangle_H &:= |\Psi(t_0)\rangle \quad \text{also zeitunabhängig} \\
 \hat{A}_H(t) &:= U^\dagger(t, t_0) \hat{A} U(t, t_0) \quad \text{also zeitabhängig}
 \end{aligned} \tag{4.4.47}$$

Im folgenden setzen wir $t_0 = 0$, um die Schreibweise zu vereinfachen. Wie entwickelt sich also der Heisenberoperator \hat{A}_H mit der Zeit? Zur Beantwortung dieser Frage sei angenommen, dass der Operator \hat{A} im Schrödingerbild keine explizite Zeitabhängigkeit aufweist. Damit ergibt sich für die Zeitableitung

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \hat{A}_H &= \left(\frac{dU^\dagger}{dt} \right) \hat{A} U + U^\dagger \hat{A} \frac{dU}{dt} \\
 &= \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} U \right)^\dagger \hat{A} U - \frac{i}{\hbar} U^\dagger \hat{A} \hat{H} U \\
 &= \frac{i}{\hbar} U^\dagger \hat{H}^\dagger \underbrace{U U^\dagger}_{=1} \hat{A} U - \frac{i}{\hbar} U^\dagger \hat{A} \underbrace{U U^\dagger}_{=1} \hat{H} U \\
 &= -\frac{1}{i\hbar} \hat{H}_H \hat{A}_H + \frac{1}{i\hbar} \hat{A}_H \hat{H}_H \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \left[\hat{A}_H, \hat{H}_H \right] .
 \end{aligned} \tag{4.4.48}$$

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile wurde (4.3.45) für die Zeitableitung von U , bzw. die entsprechend adjungierte Gleichung für die Zeitableitung von U^\dagger benutzt. Wir sehen also, dass die zeitliche Änderung des Heisenbergoperators \hat{A}_H durch den Kommutator (multipliziert mit $1/i\hbar$) des Operators mit dem Hamiltonoperator \hat{H}_H im Heisenbergbild gegeben ist. Man bezeichnet dieses Ergebnis auch häufig als die Bewegungsgleichung im Heisenbergbild. Da in der klassischen Mechanik die Zeitableitung einer Observable durch die Poissonklammer der Observable mit der Hamiltonfunktion gegeben ist, wird durch diese Bewegungsgleichung noch einmal der Zusammenhang zwischen den Kommutatoren der quantenmechanischen Operatoren, den wir bereits im Zusammenhang mit Gl.(1.3.68) als Quantisierungsbedingung identifiziert hatten

$$\frac{dA}{dt} = \{A, H\} \quad \longrightarrow \quad \frac{d\hat{A}_H}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_H, \hat{H}_H] . \quad (4.4.49)$$

Das Schrödinger- und das Heisenbergbild sind die beiden extremen Möglichkeiten die Zeitabhängigkeit des Systems entweder nur auf die Zustände abzuwälzen oder aber sie vollständig in die Operatoren zu integrieren. Vorstellbar ist aber natürlich auch eine Mischform zwischen diesen beiden Extrema. Dazu nehmen wir an, dass der Hamiltonoperator \hat{H} zerlegt ist in einen Anteil \hat{H}_0 der nicht explizit von der Zeit abhängen soll und eine Wechselwirkung $V(t)$, die gegebenenfalls von der Zeit abhängen kann

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (4.4.50)$$

Da der Anteil \hat{H}_0 nicht von der Zeit abhängen soll, kann man den Zeitentwicklungsoperator, U_0 , der nur die zeitliche Entwicklung, die durch den Operator \hat{H}_0 gegeben ist, beschreiben soll, explizit angeben in der Form (siehe (4.3.43))

$$U_0(t, 0) = U_0(t) = \exp\left(-i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) . \quad (4.4.51)$$

Damit können wir den Erwartungswert einer Observablen wie in (4.4.46) schreiben

$$\begin{aligned} A(t) &= \langle \Psi(t) | \underbrace{U_0 U_0^\dagger}_{=1} \hat{A} \underbrace{U_0 U_0^\dagger}_{=1} | \Psi(t) \rangle \\ &= \underbrace{\langle \Psi(t) |}_{I \langle \Psi(t) |} \underbrace{U_0 U_0^\dagger \hat{A} U_0 U_0^\dagger}_{\hat{A}_I} \underbrace{| \Psi(t) \rangle}_{| \Psi(t) \rangle_I} \\ &= {}_I \langle \Psi(t) | \hat{A}_I(t) | \Psi(t) \rangle_I . \end{aligned} \quad (4.4.52)$$

Diese Darstellung bezeichnet man als **Dirac-** oder **Wechselwirkungsbild der Quantenmechanik**. Der Index I am Zustand bzw. dem Operator steht dabei für *Interaction*. In diesem Diracbild sind also sowohl der Zustand als auch der Operator zeitabhängig und definiert durch

$$\begin{aligned} | \Psi(t) \rangle_I &:= U_0^\dagger | \Psi(t) \rangle = \exp\left(i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) | \Psi(t) \rangle \\ \hat{A}_I(t) &:= U_0^\dagger \hat{A} U_0 = \exp\left(i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \hat{A} \exp\left(-i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \end{aligned} \quad (4.4.53)$$

Durch die Anwendung des Operators U_0^\dagger auf den Schrödingerzustand $|\Psi(t)\rangle$ wird also sozusagen die "triviale Zeitabhängigkeit des Zustandes, die durch die komplexe Phase $\exp(-i\varepsilon t/\hbar)$ mit den Eigenwerte ε von \hat{H}_0 gegeben ist, eliminiert.

Zunächst wollen wir die danach verbleibende zeitliche Entwicklung der Zustände $|\Psi(t)\rangle_I$, die also durch das zeitabhängige Potential $\hat{V}(t)$ generiert wird, bestimmen und berechnen

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle_I &= i\hbar \left(\frac{d}{dt} U_0^\dagger \right) |\Psi(t)\rangle + i\hbar U_0^\dagger \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle \\ &= U_0^\dagger \left\{ -\hat{H}_0 + \hat{H} \right\} |\Psi(t)\rangle \\ &= U_0^\dagger \underbrace{\hat{V}}_{=\hat{V}} U_0^\dagger |\Psi(t)\rangle \\ &= U_0^\dagger \underbrace{\hat{V} U_0^\dagger}_{=1} |\Psi(t)\rangle \end{aligned}$$

Zusammenfassen kann man dies zur Bewegungsgleichung für den Zustand im Wechselwirkungsbild

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle_I = \hat{V}_I(t) |\Psi(t)\rangle_I . \quad (4.4.54)$$

Die zweite Bewegungsgleichung des Diracbildes beschreibt die zeitliche Änderung des Operators $\hat{A}_I(t)$ und kann geschrieben werden in der Form

$$\frac{d}{dt} \hat{A}_I(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_I, \hat{H}_0] . \quad (4.4.55)$$

Dabei ist zu beachten, dass der Kommutator von \hat{H}_0 mit dem Zeitentwicklungsoperator U_0 identisch null ist, sodass der Operator \hat{H}_0 im Wechselwirkungsbild gleich dem Operator \hat{H}_0 im Schrödingerbild ist

$$\hat{H}_{0I} = U_0^\dagger \hat{H}_0 U_0 = U_0^\dagger U_0 \hat{H}_0 = \hat{H}_0 .$$

Der Beweis der Bewegungsgleichung (4.4.55) kann ganz analog zum Beweis von (4.4.48) geführt werden.

Das Diracbild kann auch als allgemeines Bild der Quantenmechanik angesehen werden. Nimmt man in der Aufteilung des Hamiltonoperators in (4.4.50) an, dass $\hat{H}_0 = 0$ und damit $\hat{H} = \hat{V}$ und $U_0 = 1$, so entsprechen (4.4.53), (4.4.54) und (4.4.55) den Definitionen und Bewegungsgleichungen des Schrödingerbildes. Der Fall $\hat{H}_0 = \hat{H}$, also $\hat{V} = 0$ entspricht dem Heisenbergbild.

Die Aufspaltung des Hamiltonoperators in einen Anteil \hat{H}_0 und eine Korrektur \hat{V} haben wir bereits in der Störungstheorie für stationäre Zustände im Abschnitt 4.1 betrachtet. Diese Zerlegung soll hier noch einmal aufgegriffen werden, wobei wir hier wie dort annehmen, dass die Lösungen der stationären Schrödingergleichung

$$\hat{H}_0 |\Phi_n\rangle = \varepsilon_n |\Phi_n\rangle \quad (4.4.56)$$

bekannt sind. Uns interessiert die zeitliche Änderung des Zustandes $|\Psi(t)\rangle_I$, die durch die zeitabhängige Störung $\hat{V}(t)$ generiert wird. Dazu entwickeln wir diesen Zustand in der Basis der Eigenzustände $|\Phi_n\rangle$

$$|\Psi(t)\rangle_I = \sum_n |\Phi_n\rangle \underbrace{\langle \Phi_n | \Psi(t) \rangle_I}_{:=c_n(t)} \quad (4.4.57)$$

Der Zustand des Wechselwirkungsbildes und damit auch seine Zeitabhängigkeit ist also durch die zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten $c_n(t)$ definiert. Multipliziert man nun die Bewegungsgleichung für den Zustand des Diracbildes (4.4.54) von links mit dem Bra Zustand $\langle \Phi_n |$ so ergibt sich

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle \Phi_n | \Psi(t) \rangle_I &= \langle \Phi_n | \hat{V}_I(t) | \Psi(t) \rangle_I \\ &= \sum_m \langle \Phi_n | \hat{V}_I(t) | \Phi_m \rangle \langle \Phi_m | \Psi(t) \rangle_I . \end{aligned}$$

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile wurde eine Vollständigkeitsrelation eingefügt. Mit der Definition der Entwicklungskoeffizienten aus (4.4.57) kann man diese Gleichung umschreiben in

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = \sum_m \langle \Phi_n | \hat{V}_I(t) | \Phi_m \rangle c_m(t) \quad (4.4.58)$$

Diese Gleichung gilt für alle Basiszustände n des Hilbertraumes. Sei N die Dimension dieses Hilbertraumes, dann ist (4.4.58) ein Repräsentant für ein Gleichungssystem aus N linearen Differentialgleichungen zur Bestimmung der zeitabhängigen Koeffizienten $c_m(t)$. Die Koeffizienten dieses Gleichungssystems sind gegeben durch die Matrixelement des Wechselwirkungsterms im Dirac Bild (vergl. (4.4.53))

$$\begin{aligned} \langle \Phi_n | \hat{V}_I(t) | \Phi_m \rangle &= \langle \Phi_n | \exp\left(i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \hat{V}(t) \exp\left(-i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) | \Phi_m \rangle \\ &= \langle \Phi_n | \exp\left(i\frac{\varepsilon_n t}{\hbar}\right) \hat{V}(t) \exp\left(-i\frac{\varepsilon_m t}{\hbar}\right) | \Phi_m \rangle \\ &= \exp\left(i\frac{\varepsilon_n - \varepsilon_m t}{\hbar}\right) \langle \Phi_n | \hat{V}(t) | \Phi_m \rangle \\ &= e^{i\omega_{nm} t} \langle \Phi_n | \hat{V}(t) | \Phi_m \rangle \quad \text{mit } \hbar\omega_{nm} = \varepsilon_n - \varepsilon_m \quad (4.4.59) \end{aligned}$$

Als ein Anwendungsbeispiel für das Diracbild betrachten wir einen Hilbertraum der Dimension 2. Der Hamiltonoperator \hat{H}_0 habe 2 nicht entartete Eigenzustände $|\Phi_i\rangle$ mit den Eigenwerten ε_1 und ε_2 und kann damit dargestellt werden in der Form

$$\hat{H}_0 = \varepsilon_1 |\Phi_1\rangle\langle\Phi_1| + \varepsilon_2 |\Phi_2\rangle\langle\Phi_2| \quad (4.4.60)$$

Die zeitabhängige Wechselwirkung setze ein zur Zeit $t = 0$, oszilliere mit einer Frequenz ω und habe im Schrödingerbild die Matrixelemente

$$\begin{aligned} \langle \Phi_1 | \hat{V} | \Phi_1 \rangle &= \langle \Phi_1 | \hat{V} | \Phi_1 \rangle = 0 \\ \langle \Phi_1 | \hat{V} | \Phi_2 \rangle &= \langle \Phi_2 | \hat{V} | \Phi_1 \rangle^* = \gamma e^{i\omega t} \quad (4.4.61) \end{aligned}$$

Diesen Hamiltonoperator kann man als einfaches Modell ansehen für ein Spin $1/2$ Teilchen mit einem magnetischen Dipolmoment. Je nach Ausrichtung dieses Dipolmomentes in einem externen Magnetfeld hat dieses Teilchen die Energie ε_1 oder ε_2 . Die zeitabhängige Wechselwirkung $V(t)$ repräsentiert ein Magnetfeld, das mit der Frequenz ω oszilliert. In diesem einfachen Beispiel reduziert sich das Gleichungssystem von (4.4.58) auf die zwei Gleichungen

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} c_1(t) &= \langle \Phi_1 | \hat{V}_I(t) | \Phi_2 \rangle c_2(t) = \gamma e^{i(\omega - \omega_{21})t} \\ i\hbar \frac{d}{dt} c_2(t) &= \langle \Phi_2 | \hat{V}_I(t) | \Phi_1 \rangle c_1(t) = \gamma e^{-i(\omega + \omega_{21})t} \end{aligned} \quad (4.4.62)$$

Wegen der Normierung der Zustände muss gelten

$$c_1^2(t) + c_2^2(t) = 1.$$

Ausserdem wollen wir annehmen, dass bis zur Startzeit $t = 0$ das Teilchen den Zustand 1, das sei der mit der niedrigeren Energie $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ besetzt, also $c_1(0) = 1$. Mit dieser Randbedingung erhält man eine eindeutige Lösung für das Gleichungssystem und extrahiert daraus für die Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustandes 2 das Ergebnis

$$\begin{aligned} |c_2(t)|^2 &= A^2 \sin^2 \left(\sqrt{\frac{\gamma^2}{\hbar^2} + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{4}} t \right) \\ A^2 &= \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + \hbar^2 (\omega - \omega_{21})^2 / 4} \end{aligned} \quad (4.4.63)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass der Zustand 2 besetzt ist, $c_2^2(t)$ steigt also zu Beginn mit der Zeit t bis zu einem Maximalwert A^2 (siehe auch das linke Bild in Figur 4.1). Das Teilchen nimmt also Energie aus dem Wechselfeld auf und besetzt mit einer Wahrscheinlichkeit $c_2^2 > 0$ den energetisch höheren Zustand $|\Phi_2\rangle$. Dieser Anstieg erfolgt besonders rasch in dem Fall, dass die Frequenz der Störung ω identisch ist mit der Frequenz ω_{12} , die durch die Differenz der Energien gegeben ist

$$\omega = \omega_{21} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\hbar} \quad (4.4.64)$$

In diesem Fall ist die maximale Besetzung A^2 maximal, nämlich gleich 1 (siehe linkes Teilbild der Figur 4.1). Überraschend ist aber, dass für längere Zeiten die Besetzung des Zustandes 2 auch wieder abnimmt, sodass die typische Oszillation des linken Teilbildes erscheint. Diese Oszillation ist einerseits ein Hinweis auf die induzierte Emission, also die Tatsache, dass magnetische Spins oder auch Atome aus elektromagnetischen Wechselfeldern nicht nur Energie durch Absorption aufnehmen können sondern eben auch zur Emission von Photonen angeregt werden. Diese induzierte Emission ist ja der Auslöser für das Laserprinzip. Die strenge Oszillation, die auch wieder auf den Ausgangswert $c_2(t) = 0$ zurückführt ist aber ein Artefakt des Modells, das nur 2 Niveaus

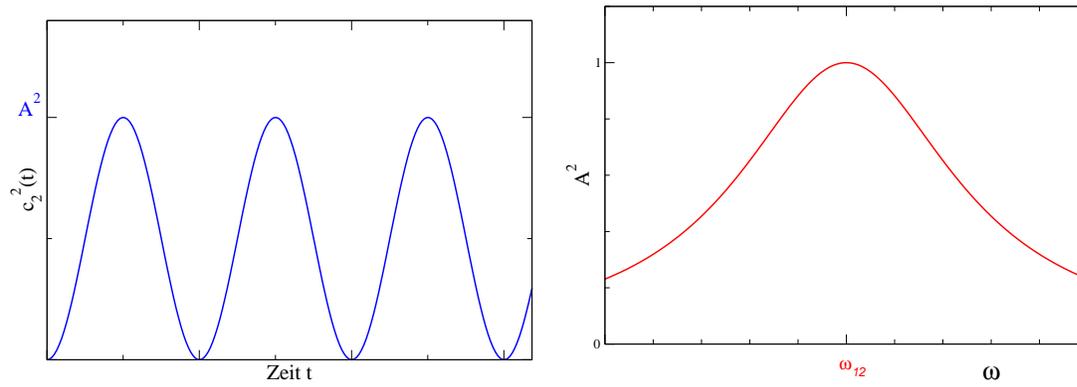


Abbildung 4.1: Grafische Darstellung der Lösungen in (4.4.63) für $c_2(t)^2$ als Funktion der Zeit im linken Teilbild und für die maximale Besetzung A^2 als Funktion der Frequenz des Wechselfeldes ω im rechten Teilbild

betrachtet. Eine realistischere Behandlung der Emission und Absorption von Photonen eines elektromagnetischen Wechselfeldes wird in einem der folgenden Abschnitte dieses Kapitels behandelt.

4.5 Zeitabhängige Störungstheorie

In diesem Abschnitt greifen wir die Nomenklatur des vorhergehenden Abschnittes zum Diracbild auf und zerlegen wie in (4.4.50) den Hamiltonoperator in einen zeitunabhängigen Anteil \hat{H}_0 und einen möglicherweise zeitabhängigen Term \hat{V}

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

Zusätzlich wollen wir aber noch annehmen, dass der Beitrag \hat{V} im Vergleich zu \hat{H}_0 kleine Korrekturen liefert, sodass wir \hat{V} als Störung entwickeln können. Nach (4.4.53) ist bei dieser Nomenklatur der Zustand $|\Psi(t)\rangle_I$ im Dirac- oder Wechselwirkungsbild gegeben in Bezug auf den entsprechenden Schrödingerzustand durch

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle_I &:= U_0^\dagger(t)|\Psi(t)\rangle = \exp\left(i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}\right)|\Psi(t)\rangle \\ &= U_0^\dagger(t)U(t, t_0) \underbrace{1}_{=U_0(t_0)U_0^\dagger(t_0)} |\Psi(t_0)\rangle \\ &= \underbrace{U_0^\dagger(t)U(t, t_0)U_0(t_0)}_{=U_I(t, t_0)} \underbrace{U_0^\dagger(t_0)}_{=|\Psi(t_0)\rangle_I} |\Psi(t_0)\rangle \\ &= U_I(t, t_0)|\Psi(t_0)\rangle_I \end{aligned} \tag{4.5.65}$$

Damit haben wir die Zeitentwicklung eines Zustandes im Wechselwirkungsbild über einen Zeitentwicklungsoperator $U_I(t, t_0)$ definiert und gleichzeitig die Definition eines Operators im Wechselwirkungsbild $A_I(t)$ in (4.4.53) konsistent erweitert auf den Fall, dass die Anwendung des Operators mit einer zeitlichen Entwicklung verknüpft ist mit

$$U_I(t, t_0) = U_0^\dagger(t)U(t, t_0)U_0(t_0). \tag{4.5.66}$$

Setzt man also die Darstellung des Zustandes $|\Psi(t)\rangle_I$ in die Bewegungsgleichung des Wechselwirkungsbildes (4.4.54)

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

ein, so ergibt sich

$$i\hbar \frac{d}{dt} U_I(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle_I = \hat{V}_I(t) U_I(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle_I.$$

Da diese Gleichung für alle möglichen Anfangszustände $|\Psi(t_0)\rangle_I$ gilt, leiten wir daraus die Operatorgleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} U_I(t, t_0) = \hat{V}_I(t) U_I(t, t_0),$$

ab. Die beiden Seiten dieser Operatorgleichung kann man nun umschreiben durch die Ersetzung $t \rightarrow t'$ und einer Integration über diese Zeitvariable t'

$$\begin{aligned} i\hbar \int_{t_0}^t \frac{d}{dt'} U_I(t', t_0) dt' &= i\hbar U_I(t, t_0) - i\hbar \underbrace{U_I(t_0, t_0)}_{=1} \\ &= \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t') U_I(t', t_0) dt'. \end{aligned} \quad (4.5.67)$$

Beachtet man, dass $U_I(t_0, t_0) = U(t_0, t_0) = 1$ ist (siehe (4.3.39)), kann man diese Gleichung auflösen und erhält

$$\begin{aligned} U_I(t, t_0) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) U_I(t_1, t_0) \\ &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \left[1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{V}_I(t_2) U_I(t_2, t_0) \right]. \end{aligned} \quad (4.5.68)$$

In der zweiten Zeile dieser Gleichung wurde $U_I(t_1, t_0)$ wieder entsprechend der ersten Zeile eingesetzt. Dieses Einsetzen kann man natürlich auch in der zweiten Zeile für $U_I(t_2, t_0)$ wiederholen, was zu einer weiteren Integration führt usw. Zusammengefasst erhält man also einen Ausdruck in der Form

$$\begin{aligned} U_I(t, t_0) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{V}_I(t_2) + \\ &\quad \dots + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{V}_I(t_n) + \dots \end{aligned} \quad (4.5.69)$$

Wir haben es also hier mit einer Entwicklung des Operators U_I zu tun, bei der die Glieder der Reihe nach Potenzen der Störung \hat{V}_I geordnet sind. Für kleine Störungen kann man also davon ausgehen, dass diese Reihe konvergiert und durch die Terme niedriger Ordnung in den Potenzen von \hat{V}_I gut repräsentiert wird.

Für die weiteren Betrachtungen nehmen wir analog zum vorhergehenden Abschnitt 4.4 an, dass zur Zeit t_0 , also zur Zeit bei der die Störung einsetzt, das System sich in einem wohl definierten Eigenzustand zu \hat{H}_0 befindet nämlich dem Zustand $|\Phi_1\rangle$. Dies bedeutet also für den Zustand $|\Psi_I(t_0)\rangle$ bzw. seine Entwicklungskoeffizienten gemäß (4.4.57)

$$\begin{aligned} |\Psi_I(t_0)\rangle &= |\Phi_1\rangle \\ c_n(t_0) &= \langle \Phi_n | \Psi_I(t_0) \rangle = \delta_{n1} \end{aligned}$$

Uns interessiert natürlich der Zustand $|\Psi_I(t)\rangle$ für eine Zeit $t > t_0$ oder auch seine Darstellung durch die Koeffizienten $c_n(t)$

$$c_n(t) = \langle \Phi_n | \Psi_I(t) \rangle = \langle \Phi_n | U_I(t, t_0) | \Psi_I(t_0) \rangle \quad (4.5.70)$$

In der Störungsentwicklung für den Zeitentwicklungsoperator nullter Ordnung in \hat{V}_I ersetzen wir gemäß (4.5.69) den Zeitentwicklungsoperator U_I durch eine 1. Damit ergibt sich also für die $c_n(t)$ in dieser Näherung

$$c_n^{(0)}(t) = \langle \Phi_n | 1 | \Psi_I(t_0) \rangle = \delta_{n1} \quad (4.5.71)$$

also das selbe Ergebnis wie ohne jede Störung. In der Störungstheorie 1. Ordnung approximieren wir

$$c_n(t) \approx c_n^{(0)}(t) + c_n^{(1)}(t)$$

und erhalten demnach für die Korrektur

$$\begin{aligned} c_n^{(1)}(t) &= \frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle \Phi_n | \hat{V}_I(t') | \Phi_1 \rangle \\ &= \frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{n1}(t'-t_0)} \langle \Phi_n | \hat{V}(t') | \Phi_1 \rangle . \end{aligned} \quad (4.5.72)$$

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile dieser Gleichung wurde das Matrixelement von \hat{V} im Wechselwirkungsbild nach (4.4.59) berechnet.

Analog ergibt sich für die Korrektur der $c_n(t)$ aus der zweiten Ordnung der Störungsentwicklung in (4.5.69)

$$\begin{aligned} c_n^{(2)}(t) &= \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \langle \Phi_n | \hat{V}_I(t_1) \hat{V}_I(t_2) | \Phi_1 \rangle \\ &= \sum_k \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \langle \Phi_n | \hat{V}_I(t_1) | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \hat{V}_I(t_2) | \Phi_1 \rangle \\ &= \sum_k \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 e^{i\omega_{k1}(t_2-t_0)} e^{i\omega_{nk}(t_1-t_0)} \langle \Phi_n | \hat{V}_I(t_1) | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \hat{V}_I(t_2) | \Phi_1 \rangle \end{aligned} \quad (4.5.73)$$

In der zweiten Zeile wurde an geeigneter Stelle eine 1 durch die Vollständigkeitsrelation eingefügt, während bei dem Übergang zur dritten Zeile wieder die Relation (4.4.59) benutzt wurde.

Um diese Ergebnisse weiter zu konkretisieren wollen wir zwei Beispiele etwas näher betrachten:

- Im ersten Fall betrachten wir eine Störung, die bis zur Zeit $t_0 = 0$ nicht existent sein soll und anschliessend zeitlich konstant ist. Es gilt also

$$\hat{V}(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t \leq 0, \\ V & \text{für } t > 0. \end{cases}$$

Damit erhalten wir für die Entwicklungskoeffizienten in der ersten Ordnung Störungstheorie nach (4.5.72)

$$\begin{aligned} c_n^{(1)}(t) &= \frac{-i}{\hbar} \langle \Phi_n | V | \Phi_1 \rangle \int_0^t e^{i\omega_{n1}t'} dt' \\ &= \frac{-i \langle \Phi_n | V | \Phi_1 \rangle}{i\hbar\omega_{n1}} [e^{i\omega_{n1}t} - 1] \end{aligned} \quad (4.5.74)$$

Da

$$\left[e^{i\omega_{n1}t} - 1 \right] \left[e^{-i\omega_{n1}t} - 1 \right] = (2 - 2 \cos \omega_{n1}t) = 4 \sin^2 \left(\frac{\omega_{n1}t}{2} \right)$$

und $\hbar\omega_{n1} = \varepsilon_n - \varepsilon_1$, erhalten wir also für die Wahrscheinlichkeit, das System zur Zeit t im Zustand $|\Phi_n\rangle$ anzufinden

$$|c_n^{(1)}(t)|^2 = \left| \frac{\langle \Phi_n | V | \Phi_1 \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_1} \right|^2 4 \sin^2 \left(\frac{(\varepsilon_n - \varepsilon_1)t}{2\hbar} \right) \quad (4.5.75)$$

Anstatt Zustände mit diskreten Energien ε_n zu betrachten, können wir uns natürlich auch ein Kontinuum von Zuständen mit einer Zustandsdichte $\rho(\varepsilon)$ bei einer Energie ε .⁵ In dieser Darstellung würde also

$$\sum_n |c_n^{(1)}(t)|^2 \implies \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) |c^{(1)}(\varepsilon)|^2$$

ersetzt. Für den Integranden ergibt sich dabei nach (4.5.75)

$$\rho(\varepsilon) |c^{(1)}(\varepsilon)|^2 = 4 \left| \langle \Phi(\varepsilon) | V | \Phi_1 \rangle \right|^2 \frac{\sin^2 \left(\frac{(\varepsilon - \varepsilon_1)t}{2\hbar} \right)}{(\varepsilon - \varepsilon_1)^2}.$$

Berücksichtigt man, dass

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(\varepsilon x)}{\varepsilon^2} = \pi x \delta(\varepsilon),$$

so ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) |c^{(1)}(\varepsilon)|^2 &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{4\pi t}{2\hbar} \int d\varepsilon \left| \langle \Phi(\varepsilon) | V | \Phi_1 \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_1) \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{2\pi t}{\hbar} \sum_{n \text{ mit } \varepsilon_n = \varepsilon_1} \left| \langle \Phi_n | V | \Phi_1 \rangle \right|^2. \end{aligned}$$

Aus diesem Ergebnis lässt sich folgendes ablesen:

- Wenn man die Störung genügend lange wirken lässt ($t \rightarrow \infty$) dann muss auch im Rahmen der Quantenmechanik die Energieerhaltung gewährleistet sein, nämlich die Energie des Endzustandes ε_n muss gleich der Energie des Anfangszustandes sein
- Die Übergangswahrscheinlichkeit $1 \rightarrow n$ ist proportional zur Zeit t , damit ist die Übergangsrate Γ , das ist die Zahl der Übergänge pro Zeiteinheit, unabhängig von der Zeit

⁵Der Grenzfall diskreter Energien würde dann durch eine Zustandsdichte $\rho(\varepsilon)$ dargestellt, die durch eine Summe von Funktionen $\alpha_n \delta(\varepsilon - \varepsilon_n)$ gegeben ist. Dabei gibt α_n die Entartung des Zustandes n wieder.

Dies führt uns zu **Fermis Goldener Regel**: Die Übergangsrate für Übergänge von einem Anfangszustand $|\Phi_i\rangle$ zu einem Endzustand $|\Phi_f\rangle$ ist bei schwachen Störungen unter Berücksichtigung der Energieerhaltung gegeben durch

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Phi_f | V | \Phi_i \rangle|^2 \quad \text{falls} \quad \varepsilon_f = \varepsilon_i \quad (4.5.76)$$

- Als zweites Beispiel für die Anwendung der zeitabhängigen Störungstheorie sei angenommen, dass die Störung beginnend mit der Zeit $t_0 = 0$ mit einer konstanten Frequenz ω oszilliert. Als konkretes Beispiel können wir uns die Wechselwirkung zwischen einem Atom und einem elektromagnetischem Wechselfeld der Winkelfrequenz ω vorstellen. Wie wir bereits an dem einfachen Beispiel des 2 Niveaumodells gesehen haben (siehe 4.4.61), kann man eine solche oszillierende Störung darstellen in der Form

$$\hat{V}(t) = \hat{V} e^{i\omega t} + \hat{V}^\dagger e^{-i\omega t}. \quad (4.5.77)$$

Wie wir dort bereits gesehen haben, ist der zweite Term erforderlich, um die Hermitizität des Störoperators \hat{V} zu gewährleisten. Setzt man also diese Störung in den Ausdruck für die Koeffizienten $c_n^{(1)}(t)$ in (4.5.72) ein, so ergibt sich analog zu (4.5.74)

$$\begin{aligned} c_n^{(1)}(t) &= \frac{-i}{\hbar} \langle \Phi_n | V | \Phi_1 \rangle \int_0^t e^{i(\omega_{n1} + \omega)t'} dt' + \frac{-i}{\hbar} \langle \Phi_n | V^\dagger | \Phi_1 \rangle \int_0^t e^{i(\omega_{n1} - \omega)t'} dt' \\ &= \frac{-\langle \Phi_n | V | \Phi_1 \rangle}{\hbar(\omega + \omega_{n1})} [e^{i(\omega + \omega_{n1})t} - 1] + \frac{-\langle \Phi_n | V^\dagger | \Phi_1 \rangle}{\hbar(-\omega + \omega_{n1})} [e^{i(-\omega + \omega_{n1})t} - 1] \end{aligned}$$

Die weitere Rechnung mit diesen 2 Termen erfolgt analog zu den Rechnungen, die dem einen Term in (4.5.74) folgen bis hin zu der Goldenen Regel in (4.5.76). Wegen der zusätzlichen Beiträge $\pm \hbar\omega$ in dieser Gleichung erhalten wir aber hier leicht veränderte Energieauswahlregeln. So folgen aus dem ersten Term die möglichen Übergänge

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Phi_f | V | \Phi_i \rangle|^2 \quad \text{falls} \quad \varepsilon_f + \hbar\omega = \varepsilon_i \quad (4.5.78)$$

Aus dem zweiten Term ergibt sich jedoch

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Phi_f | V^\dagger | \Phi_i \rangle|^2 \quad \text{falls} \quad \varepsilon_f = \varepsilon_i + \hbar\omega \quad (4.5.79)$$

Dieser zweite Term beschreibt also z.B. den Vorgang der Absorption eines Photons mit der Frequenz ω und der Energie $\hbar\omega$. Durch diese zusätzliche Energie des Photons wird das Atom aus einem Anfangszustand i mit der Energie ε_i in einen Endzustand der Energie ε_f gehoben. Andererseits beschreibt die Rate (4.5.78) den Vorgang der induzierten Emission des Photons. In diesem Fall gibt das Atom

mit der Energie ε_i ein Photon der Energie $\hbar\omega$ ab und landet in dem energetisch niedrigeren Zustand mit der ε_f . Der Vergleich dieser beiden Prozesses zeigt aber auch, dass die Übergangsraten gleich groß sind, eine Beobachtung, die man als “detailed balance” bezeichnet.

4.6 Wechselwirkung mit elektromagnetischen Feldern

4.6.1 Crash course in klassischer Elektrodynamik

Bevor wir auf die quantenmechanische Beschreibung der Wechselwirkung mit elektromagnetischen Feldern eingehen, sollen an dieser Stelle einige zentrale Ergebnisse der Klassischen Elektrodynamik kurz wiederholt werden. Damit soll dann auch die Nomenklatur definiert werden.

Ausgangspunkt für die Klassische Elektrodynamik sind natürlich die Maxwellgleichungen zur Bestimmung einerseits des **elektrischen Feldes** \vec{E} bzw. der **dielektrischen Verschiebung** \vec{D} und andererseits der **Magnetischen Induktionsdichte** \vec{B} oder des **Magnetfeldes** \vec{H} . Der Zusammenhang zwischen diesen Feldern ist durch die Materialkonstanten ε und μ gegeben

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad \text{und} \quad \vec{B} = \mu \vec{H}. \quad (4.6.80)$$

Wir wollen uns zunächst auf die beiden homogenen Gleichungen Maxwellgleichungen konzentrieren

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{d\vec{B}}{dt} &= \vec{0}, \end{aligned} \quad (4.6.81)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum bezeichnet. Die erste dieser Gleichungen besagt, dass das Magnetfeld (bzw. die magnetische Induktionsdichte) quellfrei ist, also als Rotation eines Vektorfeldes \vec{A} dargestellt werden kann

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t). \quad (4.6.82)$$

Setzt man diese Darstellung in die zweite homogene Maxwellgleichung ein und formt diese entsprechend um, so ergibt sich

$$\vec{\nabla} \times \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \frac{d\vec{A}}{dt} \right) = \vec{0}.$$

Aus der Wirbelfreiheit des Ausdrucks in der Klammer folgt, dass man diesen Ausdruck als Gradient eines Skalarfeldes $\Phi(\vec{r}, t)$ darstellen kann, also

$$\vec{E} + \frac{1}{c} \frac{d\vec{A}}{dt} = -\vec{\nabla}\Phi,$$

beziehungsweise

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla}\Phi(\vec{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{d\vec{A}(\vec{r}, t)}{dt}. \quad (4.6.83)$$

Durch die beiden homogenen Maxwellgleichungen wird also gewährleistet, dass \vec{E} und \vec{B} über die (4.6.82) und (4.6.83) eindeutig aus dem Skalarpotential Φ und dem Vektorpotential \vec{A} berechnet werden kann. Der Informationsgehalt der elektromagnetischen Felder \vec{E} und \vec{B} , das sind für jeden Raum - Zeitpunkt (\vec{r}, t) 6 Zahlen um die Vektorfelder \vec{E} und \vec{B} zu definieren, wird also reduziert auf 4 Zahlen (für Φ und \vec{A}) pro Raum - Zeitpunkt.

Die aktuelle Form der elektromagnetischen Felder wird durch die inhomogenen Maxwellgleichungen aus den Ladungsdichten $\rho(\vec{r}, t)$ und den Stromdichten $\vec{j}(\vec{r}, t)$ berechenbar

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= 4\pi\rho \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} - \frac{1}{c} \frac{d\vec{D}}{dt} &= \frac{4\pi}{c} \vec{j}.\end{aligned}\quad (4.6.84)$$

Wir werden im folgenden die elektromagnetischen Felder im Vakuum behandeln. Dies bedeutet, dass die Materialkonstanten $\varepsilon = \mu = 1$ sind und damit $\vec{D} = \vec{E}$ und $\vec{B} = \vec{H}$. Ausserdem gibt es im Vakuum keine Ladungen und Ströme, sodass auch die rechten Seiten der inhomogenen Maxwellgleichungen (4.6.84) identisch null sind. In diesem Fall können die Potentialfelder in der sogenannten transversalen Eichung so geeicht werden, dass

$$\Phi = 0 \quad \text{und} \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0. \quad (4.6.85)$$

Damit ist

$$\vec{D} = -\frac{1}{c} \frac{d\vec{A}}{dt},$$

und

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = \underbrace{\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A})}_{=0} - \Delta \vec{A}.$$

Setzt man diese beiden Beziehungen in die zweite inhomogene Maxwellgleichung (4.6.84) so erhält man für \vec{A} die folgende Wellengleichung

$$\Delta \vec{A}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{d^2 \vec{A}(\vec{r}, t)}{dt^2} = \vec{0}. \quad (4.6.86)$$

Man kann sich jetzt leicht davon überzeugen, dass

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \hat{e}_\lambda e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)} \quad \text{mit} \quad \omega_k = c|\vec{k}| \quad (4.6.87)$$

eine Lösung dieser Wellengleichung ist. Dabei handelt es sich um eine ebene Welle mit einer Ausbreitungsrichtung \vec{k} . Die Bedingung der transversalen Eichung (4.6.85) wird erfüllt durch

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = i\vec{k} \cdot \hat{e}_\lambda e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)} = 0,$$

was bedeutet, dass

$$\vec{k} \cdot \hat{e}_\lambda = 0, \quad (4.6.88)$$

die Einheitsvektoren \hat{e}_λ müssen also senkrecht zur Ausbreitungsrichtung \vec{k} stehen. Diese Eigenschaft, die ja impliziert, dass \vec{A} transversal zur Ausbreitungsrichtung zeigt, ist der Ursprung für die Bezeichnung transversale Eichung. Der Index λ bezieht sich auf jeweils eine von zwei orthogonalen Polarisationsrichtungen senkrecht zu \vec{k} .

Im folgenden wollen wir uns auf ein endliches Volumen V im Raum beziehen, z.B. ein Kubus mit einer Kantenlänge L . In diesem Volumen gibt es ein vollständiges Funktionensystem von ebenen Wellen mit diskreten Werte für den Wellenzahlvektor \vec{k} . In dieser Basis können wir das allgemeine Feld entwickeln in der Form

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}, \lambda} A_{\vec{k}, \lambda}(t) \hat{e}_\lambda \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})}. \quad (4.6.89)$$

Der Faktor $1/\sqrt{V}$ wurde eingeführt, damit die Basisfunktion im Volumen V normiert sind.⁶ Das Vektorfeld \vec{A} ist also eindeutig definiert durch die Angabe der zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten $A_{\vec{k}, \lambda}(t)$. In der Sprache der klassischen Mechanik übernehmen also diese Entwicklungskoeffizienten die Rolle der generalisierten Koordinaten des Systems.

Der nächste Schritt besteht nun darin, die zugehörige Hamiltonfunktion zu bestimmen. Dazu vergegenwärtigen wir uns, dass die Energie eines elektromagnetischen Feldes im Volumen V gegeben ist durch

$$H_{el-mag.} = \frac{1}{8\pi} \int_V d^3r \left(\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{H} \cdot \vec{B} \right). \quad (4.6.90)$$

Im Fall des Vakuums ($\vec{E} = \vec{D}$ und $\vec{B} = \vec{H}$) und der transversalen Eichung (4.6.85) erhalten wir für das Vektorfeld \vec{A} in (4.6.89)

$$\begin{aligned} \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{d\vec{A}}{dt} = -\frac{1}{c} \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{dA_{\vec{k}, \lambda}}{dt} \hat{e}_\lambda \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \\ \vec{B} &= \vec{\nabla} \times \vec{A} = \sum_{\vec{k}, \lambda} i\vec{k} \times A_{\vec{k}, \lambda} \hat{e}_\lambda \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})}. \end{aligned}$$

Eingesetzt in (4.6.90) ergibt sich

$$H_{el-mag.} = \frac{1}{8\pi} \sum_{\vec{k}, \lambda} \left(\frac{1}{c^2} \dot{A}_{\vec{k}, \lambda}^2 + k^2 A_{\vec{k}, \lambda}^2 \right). \quad (4.6.91)$$

Die einzelnen Summanden in dieser Hamiltonfunktion erinnern an die Hamiltonfunktion des Harmonischen Oszillators

$$H = \frac{m}{2} \dot{q}^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2, \quad (4.6.92)$$

⁶Natürlich kann man auch das Normierungsvolumen V unendlich groß werden lassen. In diesem Fall geht die Summe über die diskreten Wellenzahlen über in ein entsprechendes Integral und die Basisfunktion würden auf δ Funktionen normiert.

wenn man identifiziert

$$\begin{aligned} q &\leftrightarrow A_{\vec{k}\lambda} \\ \frac{m}{2} &\leftrightarrow \frac{1}{8\pi c^2} \\ \frac{m}{2}\omega^2 &\leftrightarrow \frac{k^2}{8\pi} \end{aligned} \quad (4.6.93)$$

Aus den letzten beiden Beziehungen ergibt sich dann auch

$$\omega = c|\vec{k}|,$$

also das gleiche Ergebnis wie in der Dispersionsrelation (4.6.87).

4.6.2 Quantisierung des elektromagnetischen Feldes

Damit haben wir aber auch die Werkzeuge für die Quantentheorie des elektromagnetischen Feldes zur Hand. Im Abschnitt 1.7 haben wir gelernt, dass man den Hamiltonoperator des Harmonischen Oszillators mit einer Hamiltonfunktion wie in (4.6.92) darstellen kann in der Form

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

Mit den Auf- (\hat{a}^\dagger) und Absteigeoperatoren (\hat{a}) kann man dann den Operator der generalisierten Koordinate \hat{q} oder auch des Impulses definieren z.B. durch

$$\hat{q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger).$$

Der entsprechende Operator im Heisenbergbild hat dann die Form

$$\hat{q}_H(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{q} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \quad (4.6.94)$$

$$= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} e^{-i\omega t} + \hat{a}^\dagger e^{i\omega t}). \quad (4.6.95)$$

In der zweiten Zeile wurde berücksichtigt, dass die Anwendung des Aufsteigeoperators \hat{a}^\dagger die Energie des Oszillatorzustandes um den Wert $\hbar\omega$ erhöht, während der Absteigeoperator den Energieeigenwert um $\hbar\omega$ erniedrigt.

In Analogie zum Hamiltonoperator des Harmonischen Oszillators erhalten wir also für den Hamiltonoperator des elektromagnetischen Feldes die Darstellung

$$\hat{H}_{el-mag.} = \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar\omega_k \left(\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right). \quad (4.6.96)$$

Für jede Wellenzahl \vec{k} und jede Polarisationsrichtung λ erhalten wir also den Hamiltonoperator eines Harmonischen Oszillators. Die stationären Zustände des Feldes sind in dieser Darstellung durch die Quantenzahlen $n_{\vec{k}\lambda}$ charakterisiert, die angeben, wie viele Energiequanten für den Oszillator $\vec{k}\lambda$ vorliegen. Bezeichnet man einen solchen Zustand mit

$$|\dots n_{\vec{k}\lambda} \dots\rangle,$$

wobei die \dots für die Quantenzahlen all der anderen Oszillatoren stehen, die hier nicht explizit dargestellt sind, so wirkt z.B. der entsprechende Aufsteigeoperator in der Form

$$\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger |\dots n_{\vec{k}\lambda} \dots\rangle = \sqrt{n_{\vec{k}\lambda} + 1} |\dots n_{\vec{k}\lambda} + 1 \dots\rangle.$$

Dieser Operator sorgt also dafür, dass die Energie des elektromagnetischen Feldes um die Energie $\hbar\omega_k$ erhöht wird. Das kann z.B. dadurch geschehen, dass ein Atom ein entsprechendes Photon mit der Wellenzahl \vec{k} und der Polarisation λ emittiert. In diesem Sinne kann man $\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger$ als den Operator für die Erzeugung eines Photons bezeichnen. Entsprechend wäre $\hat{a}_{\vec{k}\lambda}$ ein Photonvernichtungsoperator.

Mit den Identifikationen aus (4.6.93) können wir in Analogie zu (4.6.95) den entsprechenden Heisenbergoperator für die generalisierte Koordinate des elektromagnetischen Feldes schreiben

$$\hat{A}_{\vec{k}\lambda} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{k}} \left(\hat{a}_{\vec{k}\lambda} e^{-i\omega_k t} + \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger e^{i\omega_k t} \right).$$

Eingefügt in (4.6.89) ergibt sich also für den Operator des elektromagnetischen Feldes der Ausdruck

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}, \lambda} \hat{e}_\lambda \frac{1}{\sqrt{V}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{k}} \left(\hat{a}_{\vec{k}\lambda} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_k t)} + \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger e^{i(-\vec{k}\cdot\vec{r} + \omega_k t)} \right) \quad (4.6.97)$$

4.6.3 Wechselwirkung zwischen Ladungen und elektromagnetischen Feldern

In diesem Teilabschnitt soll die Wirkung von elektromagnetischen Feldern auf geladene Teilchen behandelt werden. Wir beginnen auch hier zunächst im Rahmen der klassischen Mechanik und schreiben die Kraft, die von elektrischen und magnetischen Feldern auf eine Ladung q ausgeübt wird in der Form

$$\vec{F} = q \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{B} \right).$$

Neben der Kraftwirkung des elektrischen Feldes muss auch die Lorentzkraft, die von der Geschwindigkeit des Teilchens \vec{v} abhängt, berücksichtigt werden. Mit der Darstellung

der elektromagnetischen Felder über die Potential Φ und \vec{A} in (4.6.83) und (4.6.82) ergibt sich dann

$$\begin{aligned}\vec{F} &= q \left(-\vec{\nabla}\Phi - \frac{1}{c} \frac{d\vec{A}}{dt} + \frac{\vec{v}}{c} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \right) \\ &= q \left(-\vec{\nabla}\Phi - \frac{1}{c} \frac{d\vec{A}}{dt} - \left(\frac{\vec{v}}{c} \cdot \vec{\nabla} \right) \vec{A} + \vec{\nabla} \times \left(\frac{\vec{v}}{c} \cdot \vec{A} \right) \right).\end{aligned}$$

Um die Struktur dieser Darstellung zu verdeutlichen schreiben wir die zweite Zeile noch einmal hin für die x -Komponente des Kraftvektors

$$F_x = -q \frac{d\Phi}{dx} - \frac{q}{c} \frac{dA_x}{dt} - \frac{q}{c} \left(v_x \frac{dA_x}{x} + v_y \frac{dA_x}{y} + v_z \frac{dA_x}{z} \right) + \frac{q}{c} \frac{d}{dx} (\vec{v} \cdot \vec{A}). \quad (4.6.98)$$

Wir wollen uns nun davon überzeugen, dass diese geschwindigkeitsabhängige Kraft im Rahmen des Lagrange Formalismus durch ein geschwindigkeitsabhängiges Potential der Form

$$U = q \left(\Phi - \frac{\vec{v}}{c} \cdot \vec{A} \right) \quad (4.6.99)$$

generiert wird. Zum Beweis dieser Behauptung berechnen wir die x -Komponente der Kraft aus diesem geschwindigkeitsabhängigen Potential:

$$\begin{aligned}F_x &= -\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{d}{dt} \frac{\partial U}{\partial v_x} \\ &= -q \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{q}{c} \frac{\partial}{\partial x} (\vec{v} \cdot \vec{A}) - \frac{q}{c} \frac{dA_x}{dt} \\ &= -q \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{q}{c} \frac{\partial}{\partial x} (\vec{v} \cdot \vec{A}) - \frac{q}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} - \frac{q}{c} \sum_i \frac{\partial A_x}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt}\end{aligned}$$

wobei die Summe über den Index i bedeutet, dass wir für x_i die 3 kartesischen Komponenten des Ortsvektors, x, y, z , betrachten und die entsprechenden Ableitungen dx_i/dt die kartesischen Komponenten der Geschwindigkeit v_x, v_y, v_z bezeichnen. Übersetzt in die Schreibweise dieser Vorlesung entspricht dieses Ergebnis genau dem Ausdruck (4.6.99), womit die Behauptung bewiesen ist.

Die kartesischen Komponenten des Ortsvektors des Teilchens, x_i , sind die generalisierten Koordinaten des Teilchens. Demzufolge ergeben sich die zugehörigen generalisierten Impulse aus der Lagrangefunktion $\mathcal{L} = 1/2m\vec{v}^2 - U$ durch

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_i} = mv_i + \frac{q}{c} A_i.$$

Für diesen generalisierten Impuls gilt die Poisson Klammer

$$\{x_i, p_i\} = 1 \quad \text{und damit} \quad [\hat{x}_i, \hat{p}_i] = i\hbar.$$

Die Hamiltonfunktion erhält man dann durch die Legendre Transformation

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_i \dot{x}_i p_i - \mathcal{L} \\
 &= \sum_i \left(v_i \left(+\frac{q}{c} A_i \right) v_i - \frac{1}{2} m v_i^2 \right) + q\Phi - \frac{q}{c} \vec{v} \cdot \vec{A} \\
 &= \frac{1}{2} m \vec{v}^2 + q\Phi \\
 &= \frac{\left(\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2}{2m} + q\Phi.
 \end{aligned} \tag{4.6.100}$$

Im Vergleich zum Hamiltonoperator des freien Teilchens wird also ersetzt

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A}, \tag{4.6.101}$$

und das skalare Potential Φ multipliziert mit der Ladung q addiert. Dieses Rezept zur Berücksichtigung der Wechselwirkung eines geladenen Teilchens mit dem elektromagnetischen Feld nennt man häufig **Minimale Substitution**.

Damit sind wir in der Lage den Hamiltonoperator für ein System, bestehend aus einem Teilchen der Masse m und der Ladung q , das sich in einem mechanischen Potential V bewegt und ausserdem in Wechselwirkung mit einem elektromagnetischen Feld ist, anzugeben

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \frac{\left(\hat{\vec{p}} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2}{2m} + q\Phi + \hat{V} + \hat{H}_{el-mag}. \\
 &= \underbrace{\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + \hat{V}}_{\hat{H}_{part}} + \hat{H}_{el-mag} - \underbrace{\frac{q}{2mc} (\hat{\vec{p}} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \hat{\vec{p}}) + \frac{q^2}{2mc^2} \vec{A}^2}_{\hat{H}_{ww}} + q\Phi \\
 &= \hat{H}_{part} + \hat{H}_{el-mag} + \hat{H}_{ww}.
 \end{aligned} \tag{4.6.102}$$

Dieser Hamiltonoperator des Gesamtsystems enthält also neben dem Operator \hat{H}_{el-mag} allein für das elektromagnetische Feld (siehe 4.6.96) und dem Anteil allein für das Teilchen, \hat{H}_{part} , auch den Anteil der Wechselwirkung zwischen Feld und Teilchen \hat{H}_{ww} .

In einem ersten Schritt soll das elektromagnetische Feld klassisch und nur die Bewegung des Teilchens quantenmechanisch beschrieben werden. Für einen Zustand $|\Psi\rangle$ dieses Teilchens bzw. der zugehörigen Ortsdarstellung $\Psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \Psi \rangle$ kann man die potentielle Energie durch das skalare elektrische Feld $\Phi(\vec{r}, t)$ einfach berechnen durch den Erwartungswert

$$\langle \Psi | q\Phi | \Psi \rangle = q \int d^3r \rho(\vec{r}) \Phi(\vec{r}, t),$$

wobei $\rho(\vec{r})$ die Wahrscheinlichkeitsdichte und $q\rho$ die Ladungsdichte darstellt. Die Wechselwirkung des Skalarfeldes erfolgt also mit dieser Dichteverteilung des Teilchens.

Entsprechend berechnen wir den Wechselwirkungsbeitrag durch den Term linear im Vektorfeld \vec{A} mit dem Erwartungswert

$$\begin{aligned} \frac{q}{2mc} \langle \Psi | \vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p} | \Psi \rangle &= \frac{q}{2mc} \langle \Psi | \frac{\hbar}{i} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{\nabla}) | \Psi \rangle \\ &= \frac{\hbar q}{2mic} \int d^3r \left(-\Psi \vec{\nabla} \Psi^* + \Psi^* \vec{\nabla} \Psi \right) \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) \\ &= \frac{q}{c} \int d^3r \vec{j}(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (4.6.103)$$

Dabei bezeichnet $\vec{j}(\vec{r})$ die Wahrscheinlichkeitsstromdichte des Teilchens (siehe (1.5.106)). Man spricht deshalb in diesem Fall von der **Stromkopplung des Vektorfeldes**.

Der Wechselwirkungsanteil \hat{H}_{ww} des Hamiltonoperators enthält aber neben diesem Term, der linear im Vektorfeld \vec{A} ist, noch einen weiteren Term proportional zu \vec{A}^2 . Dieser Term ist relevant nur für sehr starke Felder \vec{A} . Insgesamt erhält man also für den Wechselwirkungsterm mit dem Vektorfeld \vec{A}

$$\langle \Psi | \hat{H}_{ww} | \Psi \rangle = \int d^3r \left[-\frac{q}{c} \vec{j}(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) + \frac{q^2}{2mc^2} \rho(\vec{r}) \vec{A}^2(\vec{r}, t) \right]. \quad (4.6.104)$$

In einem nächsten Schritt soll jetzt auch das elektromagnetische Feld im Rahmen der Quantenmechanik behandelt werden. Zunächst wollen wir die Wechselwirkung vernachlässigen und behandeln nur den Operator

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{part} + \hat{H}_{el-mag.},$$

aus (4.6.102). Dies ist eine Summe von 2 Operatoren, von denen der eine \hat{H}_{part} nur auf die Freiheitsgrade des Teilchens wirkt, während der andere $\hat{H}_{el-mag.}$ lediglich die Freiheitsgrade des elektromagnetischen Feldes berücksichtigt. Die Eigenzustände von \hat{H}_0 , also dieser Summe von 2 Operatoren mit unterschiedlichem Wirkungsfeld, sind dann gerade die Produktzustände von Eigenzuständen der beiden Operatoren, also

$$|i\rangle = |\Psi_i\rangle | \dots n_{\vec{k}\lambda} \dots \rangle_i, \quad (4.6.105)$$

wobei dann $|\Psi_i\rangle$ einen Eigenzustand zu \hat{H}_{part} und $| \dots n_{\vec{k}\lambda} \dots \rangle_i$, wie oben beschrieben, einen Eigenzustand zu $\hat{H}_{el-mag.}$ darstellt mit $n_{k\lambda}$ Photonen der Wellenzahl k und Polarisation λ . Diese Eigenzustände zu \hat{H}_0 sind dann natürlich auch eine geeignete Basis für die Darstellung des gesamten Hamiltonoperators $\hat{H}_0 + \hat{H}_{ww}$. Der Wechselwirkungsanteil \hat{H}_{ww} hat dabei natürlich auch Matrixelemente zwischen unterschiedlichen Basiszuständen $|i\rangle$ und $|f\rangle$.

Um nun die Struktur dieser Matrixelemente von \hat{H}_{ww} näher zu durchleuchten, betrachten wir die Operatordarstellung des Feldoperators in (4.6.97)

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}, \lambda} \hat{e}_\lambda \frac{1}{\sqrt{V}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{k}} \left(\hat{a}_{\vec{k}\lambda} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_k t)} + \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger e^{i(-\vec{k}\cdot\vec{r} + \omega_k t)} \right)$$

und greifen einen speziellen Summanden heraus und bilden das entsprechende Matrixelement von \hat{H}_{ww} . In Analogie zu (4.6.103) ergibt sich dann unter anderem ein Beitrag der Form

$$\langle f | \hat{H}_{ww} | i \rangle \rightarrow \int d^3r \vec{j}_{fi}(\vec{r}) \cdot \hat{e}_\lambda \langle \dots n_{\vec{k}\lambda}^{(f)} \dots | \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger | \dots n_{\vec{k}\lambda} \dots \rangle_i e^{i(-\vec{k} \cdot \vec{r} + \omega_k t)}. \quad (4.6.106)$$

Dieses Matrixelement beschreibt also einen Übergang $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$, bei dem die Zahl der Photonen im elektromagnetischen Feld um 1 erhöht wird ($n_{\vec{k}\lambda}^{(f)} = n_{\vec{k}\lambda} + 1$) und gleichzeitig der Zustand des Teilchens (oder Atoms) von $\Psi_i \rightarrow \Psi_f$, dargestellt durch die nichtdiagonalen Matrixelemente \vec{j}_{fi} des Stromoperators, umgewandelt wird. Dies ist also insgesamt ein Vorgang, bei dem das Atom ein Photon der Wellenzahl \vec{k} und der Energie $\hbar\omega_k$ emittiert und das Feld der Umgebung abgibt.

Analog gibt es natürlich auch Matrixelemente von \hat{H}_{ww} mit Faktoren

$$\langle \dots n_{\vec{k}\lambda}^{(f)} \dots | \hat{a}_{\vec{k}\lambda} | \dots n_{\vec{k}\lambda} \dots \rangle_i,$$

bei denen die Zahl der Photonen im Feld um 1 reduziert wird ($n_{\vec{k}\lambda}^{(f)} = n_{\vec{k}\lambda} - 1$). In diesem Fall absorbiert das Teilchen oder Atom ein Photon mit entsprechenden Quantenzahlen.

Durch den Beitrag in \hat{H}_{ww} (4.6.104), der proportional zu \vec{A}^2 ist, treten natürlich bei der Quantisierung des Vektorfeldes auch Terme vom Typ $\langle \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \rangle$ und $\langle \hat{a} \hat{a} \rangle$ auf. Dies entspricht der kohärenten Emission und Absorption von jeweils 2 Photonen.

4.7 Spontane Emission

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir gesehen, dass der Wechselwirkungsterm \hat{H}_{ww} , der z.B. die Wechselwirkung eines Atoms mit dem elektromagnetischen Feld beschreibt, Terme vom Typ (4.6.106) enthält, so dass der Operator Strukturen enthält, die bezogen auf die Abhängigkeit von der Zeit t ,

$$\hat{V} = \Theta(t) \left[\hat{V} \hat{a}_{k\lambda} e^{-i\omega t} + \hat{V}^\dagger \hat{a}_{k\lambda}^\dagger e^{i\omega t} \right],$$

vom Typ der oszillierenden Störung in (4.5.77) sind. Wendet man diesen Operator auf einen Zustand an, in dem das elektromagnetische Feld gleich dem des Vakuums ist, also alle Photon Besetzungszahlen $n_{k\lambda}$ im Zustand $|\dots n_{k\lambda} \dots\rangle$ identisch null sind, so liefert nur der zweite Term für die Emission eines Photons einen Beitrag. Nach unseren Überlegungen im Abschnitt 4.5 bedeutet dies, dass wir eine Übergangsrate berechnen können für den Übergang $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$, die entsprechend der Goldenen Regel in (4.5.78) die Form annimmt

$$\begin{aligned} \Gamma_{if, \vec{k}\lambda} &= \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\varepsilon_f + \hbar\omega - \varepsilon_i) \left| \langle \Psi_f | \hat{V}^\dagger | \Psi_i \rangle \right|^2 \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\varepsilon_f + \hbar\omega - \varepsilon_i) \frac{q^2 2\pi \hbar c}{k c^2} \left| \int d^3r \vec{j}_{fi}(\vec{r}) \cdot \hat{e}_\lambda e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right|^2. \end{aligned} \quad (4.7.107)$$

Dabei stehen ε_f und ε_i für die Energieeigenwerte des Atoms im Endzustand $|\Psi_f\rangle$, bzw. im Anfangszustand $|\Psi_i\rangle$. Die δ Funktion besagt, dass nur solche Wellenzahlen \vec{k} erlaubt sind, für die gilt

$$|\vec{k}| = \frac{\omega}{c} = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_f}{\hbar c},$$

Rechnet man die Übergangstromdichte $\vec{j}_{fi}(\vec{r})$ für ein atomares System aus, so wird diese Stromdichte nur in dem Bereich von null verschieden sein, in dem auch die atomaren Wellenfunktionen für den Anfangs- ($|\Psi_i\rangle$) und dem Endzustand ($|\Psi_f\rangle$) von null verschieden sind, also für Abstände des Elektrons vom Atomkern in der Größe eines Bohrschen Radius $r_0 = 0.5 \cdot 10^{-10} m$. Andererseits gilt für die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes a , eine typischer Bereich, der bei atomaren Übergängen emittiert wird,

$$k = \frac{2\pi}{a} = \frac{2\pi}{500 \cdot 10^{-9} m}.$$

Dies bedeutet, dass das Produkt $k \cdot r \approx 10^{-3}$ in dem Bereich, in dem der Integrand in (4.7.107) deutlich kleiner als 1 ist, sodass in dem Integrand die Exponentialfunktion entwickelt werden kann um den $k \cdot r = 0$

$$\Gamma_{if, \vec{k}\lambda} \propto \left| \int d^3r \vec{j}_{fi}(\vec{r}) \cdot \hat{e}_\lambda \left(1 - i\vec{k} \cdot \vec{r} + \dots \right) \right|^2. \quad (4.7.108)$$

Man spricht hier vom **Long Wavelength Limit**. Der erste Term in dieser Entwicklung entspricht der Emission von elektrischer Dipolstrahlung, wie wir im folgenden noch

näher erläutern werden. Der zweite Term führt zur Quadrupolstrahlung. Da dieser zweite Term um einen Faktor $k \cdot r$ niedriger ist, wird also im Long Wavelength Limit die Dipolstrahlung dominieren, und Quadrupol und höhere Multipolaritäten mit einer deutlich reduzierten Übergangsrate beitragen, also wohl nur dann beobachtbar sein, wenn der Dipolbeitrag verschwindet.

Zur Darstellung der Stromdichte \vec{j}_{fi} rufen wir uns in Erinnerung, dass der Operator der Stromdichte dem Impulsoperator dividiert durch die Masse m entspricht. Haben wir also einen Hamiltonoperator \hat{H}_{part} mit einem lokalen Potential, so gilt

$$\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_{part}, \hat{r}] = \frac{i}{\hbar} \left[\frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{r} \right] = \frac{\hat{p}}{m} = \hat{j}. \quad (4.7.109)$$

Damit gilt also für den führenden Term in der Entwicklung von (4.7.108)

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f | \hat{j} \cdot \mathbf{1} | \Psi_i \rangle &= \langle \Psi_f | \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_{part}, \hat{r}] | \Psi_i \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} (\varepsilon_f - \varepsilon_i) \langle \Psi_f | \hat{r} | \Psi_i \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} (\varepsilon_f - \varepsilon_i) \int d^3r r \vec{\Psi}_f^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}). \end{aligned} \quad (4.7.110)$$

Aus diesem Ergebnis können wir verschiedene Ergebnisse ablesen:

- Das Matrixelement der Stromdichte in (4.7.110) entspricht also in dieser Näherung dem Dipolmoment, berechnet mit der Übergangsdichte (Produkt aus Ψ_f^* und Ψ_i). Hieraus erklärt sich der Name: Elektrischer Dipolübergang.
- In einem atomaren System sind die Eigenfunktion von \hat{H}_{part} Zustände mit definierter Parität: $(-1)^l$. Das Integral in (4.7.110) liefert nur dann einen von Null verschiedenen Wert, wenn der Integrand positive Parität besitzt, also

$$(-1)^{(l_i + l_f + 1)} = 1,$$

gilt. Dies ist eine Auswahlregel für "erlaubte elektrische Dipolübergänge".

- Wir werden im folgenden Abschnitt sehen, dass die Komponenten des Ortsoperators einen sphärischen Tensor vom Rang 1 bilden. Das Wigner Eckart Theorem (siehe nächsten Abschnitt) führt zu der weiteren Auswahlregel

$$l_f = l_i \pm 1.$$

- Das Matrixelement in (4.7.110) ist proportional zu $(\varepsilon_f - \varepsilon_i)$. Da die Übergangsrate proportional zum Quadrat des Matrixelementes ist, bedeutet dies, also einen quadratischen Anstieg mit der Energie des Photons.

Für Übergänge, die die gerade skizzierten Auswahlregeln nicht erfüllen sind nur Übergänge unter Emission von Strahlung höherer Multipolarität möglich. Wie wir aber bereits diskutiert haben, sind aber die Übergangsraten im Long Wavelength Limit deutlich unterdrückt.

4.8 Tensoroperatoren

4.8.1 Tensoren n -ter Stufe

Zur Beschreibungen in der Klassischen Mechanik werden vor allen Dingen Skalare und Vektoren herangezogen. Skalare, wie z.B. die Masse eines Teilchens, haben die Eigenschaft, dass sie in jedem Koordinatensystem den gleichen Wert aufweisen, also invariant sind unter einer Drehung des Koordinatensystems. Ein Vektor⁷, wie etwa der Ortsvektor eines Teilchens ist durch 3 Koordinaten eindeutig festgelegt. Charakteristisch für einen Vektor ist aber, wie sich diese 3 Koordinaten ändern, wenn das Koordinatensystem gedreht wird. Charakterisiert man einen Ortsvektor also z.B. durch 3 kartesische Koordinaten

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix},$$

so berechnen sich die Koordinaten dieses Vektors, x', y', z' bzw. r'_1, r'_2, r'_3 in einem gedrehten Koordinatensystem durch eine orthogonale Transformation in der Form

$$r'_i = \sum_j A_{ij} r_j \quad (4.8.111)$$

Diese Transformation kann also als Multiplikation des Spaltenvektors (r_i) mit einer 3×3 Matrix A_{ij} verstanden werden, wobei sich der erste Index in A_{ij} auf die Zeile und der zweite auf die Spalte bezieht. Nehmen wir als Beispiel die Rotation des Koordinatensystems mit einem Winkel φ um die z -Achse, so kann die orthogonale Transformation durch die Matrix

$$A_{ij} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Diese Definition von Skalaren und Vektoren lässt sich nun verallgemeinern auf die Definition von Tensoren n -ter Stufe. Ein solcher Tensor n -ter Stufe wird durch 3^n Zahlen dargestellt, die man zu einer Größe T mit n Indizes anordnen kann, wobei die Indizes i_1 bis i_n jeweils von 1 bis 3 laufen können. Bei einer Drehung des Koordinatensystems wird dieser Tensor im rotierten Koordinatensystem durch Zahlen T' dargestellt, die sich aus n -facher Anwendung der Transformation in (4.8.111) ergeben in der Form

$$T'_{i_1 i_2 \dots i_n} = \sum_{j_1, j_2, \dots, j_n} A_{i_1 j_1} A_{i_2 j_2} \dots A_{i_n j_n} T_{j_1, j_2 \dots j_n} \quad (4.8.112)$$

⁷Wir werden uns zunächst im Rahmen der nichtrelativistischen Mechanik und Quantenmechanik auf den 3-dimensionalen Ortsraum beschränken. Die Erweiterung auf Tensoren in einer 4-dimensionalen Raum-Zeit werden wir später aufgreifen

Danach ist also ein Skalar ein Tensor nullter Stufe und ein Vektor ein Tensor erster Stufe. Für einen Tensor zweiter Stufe gilt das Transformationsverhalten

$$\Theta'_{ij} = \sum_{m,n} A_{im} A_{jn} \Theta_{mn} = \sum_{mn} A_{im} \Theta_{mn} A_{nj}^t,$$

wobei die Matrix A^t die zu A transponierte Matrix und damit (bei einer orthogonalen Transformation) auch die zu A inverse Matrix darstellt. In der Sprache der Matrixmultiplikation bedeutet diese Transformation also

$$\Theta' = A \Theta A^t = A \Theta A^{-1}.$$

Ein aus der Mechanik bekanntes Beispiel ist der Trägheitstensor eines starren Körpers, der genau dieses Transformationsverhalten aufweist.

Bezeichnet man mit r_i die kartesischen Komponenten des Ortsvektors eines Teilchens und mit p_j die seines Impulsvektors (i, j durchlaufen 1, 2 und 3), so kann man aber auch leicht einen weiteren Tensor zweiter Stufe konstruieren durch die Vorschrift

$$M_{ij} = p_i r_j \quad \leftrightarrow \quad \begin{pmatrix} p_x x & p_x y & p_x z \\ p_y x & p_y y & p_y z \\ p_z x & p_z y & p_z z \end{pmatrix} \quad (4.8.113)$$

In analoger Weise kann man auch eine Tensor n -ter Stufe konstruieren.

Die 9 Elemente der Matrix M_{ij} bilden also einen Tensor zweiter Stufe. Man kann aber auch Linearkombinationen dieser $p_i r_j$ bilden, die ein einfacheres Transformationsverhalten aufweisen. So ist also z.B. die Summe der Diagonalelemente von M

$$\sum_i p_i r_i = \vec{p} \cdot \vec{r},$$

gerade das Skalarprodukt der beiden Vektoren \vec{p} und \vec{r} . Das Ergebnis dieses Skalarproduktes ist aber, wie der Name schon sagt, ein Skalar, also eine Zahl, die unabhängig von der Orientierung des Koordinatensystems ist. Ebenso kann man auch die 3 Linearkombinationen

$$\begin{aligned} M_{32} - M_{23} &= p_z y - p_y z = l_x \\ M_{13} - M_{31} &= p_x z - p_z x = l_y \\ M_{21} - M_{12} &= p_y x - p_x y = l_z \end{aligned}$$

betrachten, die gerade die kartesischen Komponenten des Drehimpulsvektors $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$ bilden. Insgesamt gilt, dass die 9 Komponenten des Tensors zweiter Stufe M_{ij} so kombiniert werden können, dass sich

- 1 Skalar und damit ein sphärischer Tensor vom Rang 0,

- 3 Kombinationen einen Vektor und damit einen sphärischen Tensor vom Rang 1,
- 5 Kombinationen die Komponenten eines sphärischen Tensors vom Rang 2

bilden.

Zum Abschluss dieses Unterabschnittes wollen wir noch auf die Unterscheidung zwischen Skalaren und Pseudoskalaren, sowie zwischen Vektoren und Pseudovektoren eingehen. Der Ortsvektor eines Teilchens transformiert sich unter einer Rotation des Koordinatensystems wie ein Vektor. Ausserdem geht er bei einer Spiegelung am Koordinatenursprung über in den antiparallelen Vektor $-\vec{r}$. Der Ortsvektor besitzt also die Parität -1. Entsprechendes gilt für den Impuls eines Teilchens.

$$\vec{r} \xrightarrow{\text{Spiegelung}} -\vec{r} \quad \text{und} \quad \vec{p} \xrightarrow{\text{Spiegelung}} -\vec{p}.$$

Man bezeichnet \vec{r} und \vec{p} deshalb als gewöhnliche Vektoren. Auch der Vektor des Drehimpulses \vec{l} eines Teilchens transformiert sich unter einer Drehung wie ein Vektor. Bei einer Spiegelung am Koordinatenursprung gilt aber

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} \xrightarrow{\text{Spiegelung}} (-\vec{r}) \times (-\vec{p}) = \vec{l}$$

d.h. der Vektor ändert sich nicht, bzw. er besitzt die Parität +1. Solche Vektoren bezeichnet man als Pseudovektoren.

Ein Skalar, wie die Masse eines Teilchens, ist invariant unter Drehung und offensichtlich auch invariant unter einer Spiegelung des Systems. Sind nun \vec{r}_1 , \vec{r}_2 und \vec{r}_3 gewöhnliche Vektoren, so ist

$$c = \vec{r}_1 \cdot (\vec{r}_2 \times \vec{r}_3),$$

als Skalarprodukt aus 2 Vektoren \vec{r}_1 und $(\vec{r}_2 \times \vec{r}_3)$ offensichtlich eine skalare Größe. Bei einer Spiegelung am Koordinatenursprung gilt aber

$$c \xrightarrow{\text{Spiegelung}} -c$$

Solche Skalare tragen den Namen Pseudoskalare.

4.8.2 Sphärische Tensoren

Wie ist aber ein sphärischer Tensor vom Rang l definiert. Zur Definition greifen wir auf die Drehimpulseigenzustände $|lm\rangle$ und erinnern uns an den Abschnitt 3.4, in dem wir in Gl.(3.4.59) dargestellt haben, dass die Anwendung eines Rotationsoperators \hat{R} parameterisiert durch die Eulerwinkel α , β und γ , auf einen solchen Zustand den gedrehten Zustand

$$\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma)|lm\rangle = \sum_{m'} D_{m'm}^l(\alpha, \beta, \gamma)|lm'\rangle \quad (4.8.114)$$

Diese Beziehung definiert nun sphärische Tensoren vom Rang l . Danach besteht also ein sphärischer Tensor vom Rang l aus $(2l + 1)$ Komponenten (in unserem Beispiel die $|lm\rangle$ mit $m = -l \dots l$), die sich bei der Anwendung einer Rotation mit den Wignerschen D -Funktionen transformieren, wie in (4.8.114) dargestellt.

Diese Definition erscheint sehr theoretisch und abstrakt. Um sie etwas mehr zu konkretisieren, betrachten wir die Ortsdarstellung der Eigenzustände $|lm\rangle$ für $l = 1$ also die entsprechenden Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$, die offensichtlich die 3 Komponenten eines sphärischen Tensors vom Rang 1 darstellen

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta \quad (4.8.115)$$

$$Y_{11} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta e^{i\varphi} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} (\sin \vartheta \cos \varphi + i \sin \vartheta \sin \varphi)$$

$$Y_{1-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta e^{-i\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} (\sin \vartheta \cos \varphi - i \sin \vartheta \sin \varphi) \quad (4.8.116)$$

Multipliziert man diese Kugelflächenfunktionen mit der Kugelkoordinate r , dem Abstand vom Koordinatenursprung, also einer Größe, die offensichtlich invariant unter Rotationen bleibt, bezeichnet

$$c = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$$

und schreibt die Kugelkoordinaten r, ϑ und φ um in kartesische Koordinaten, so ergibt sich

$$\begin{aligned} r Y_{10} &= c z \\ r Y_{11} &= -\frac{c}{\sqrt{2}} (x + iy) \\ r Y_{1-1} &= \frac{c}{\sqrt{2}} (x - iy) \end{aligned} \quad (4.8.117)$$

Diese Transformation gilt nicht nur für den Ortsvektor \vec{r} mit den kartesischen Koordinaten x, y und z und den entsprechenden Darstellung mit Komponenten eines sphärischen Tensors vom Rang 1, rY_{00}, rY_{11} und rY_{1-1} sondern allgemein für Vektoren. So kann man also z.B. das elektrische Feld \vec{E} als ein Vektorfeld durch die 3 kartesischen Koordinaten darstellen E_x, E_y und E_z . Diese 3 Komponenten bilden die Komponenten eines Tensors vom Rang 1 mit einem Transformationsverhalten unter Rotationen wie in (4.8.111) dargestellt. Man kann aber daraus auch die Komponenten

$$\begin{aligned} E_0 &= E_z \\ E_1 &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (E_x + iE_y) \\ E_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (E_x - iE_y), \end{aligned} \quad (4.8.118)$$

bilden, die sich unter einer Rotation wie die Komponenten eines sphärischen Tensors vom Rang 1 transformieren. Die Umkehrtransformation ergibt sich durch

$$\begin{aligned} E_z &= E_0 \\ E_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(E_{-1} - E_1) \\ E_y &= \frac{i}{\sqrt{2}}(E_1 + E_{-1}) \end{aligned} \quad (4.8.119)$$

Damit sind wir also in der Lage sphärische Tensoren vom Rang 1 zu identifizieren. Trivial sind ausserdem sphärische Tensoren vom Rang 0, die durch Skalare realisiert werden. Die entsprechende Wignerfunktion D_{00}^0 ist nämlich die Identität, sodass sich mit (4.8.114) ergibt, dass sich sphärische Tensoren vom Rang 0 bei einer Rotation nicht verändern, eine Eigenschaft, die ja charakteristisch für Skalare ist.

Wie kann man aber Tensoren von einem höheren Rang konstruieren? Dazu sei daran erinnert, dass Drehimpulseigenfunktionen $|l_1 m_1\rangle$ und $|l_2 m_2\rangle$ mit Clebsch Gordan Koeffizienten zu einem Zustand mit Gesamtdrehimpuls gekoppelt werden können (siehe Abschnitt 3.2 z.B. Gl. (3.2.19))

$$|l_1, l_2, L, M\rangle = \sum_{m_1, m_2} |l_1, m_1\rangle |l_2, m_2\rangle \langle l_1, m_1, l_2, m_2 | l_1, l_2, L, M\rangle \quad (4.8.120)$$

Dabei bezeichnet

$$\langle l_1, m_1, l_2, m_2 | l_1, l_2, L, M\rangle = C(l_1, m_1, l_2, m_2 | L, M),$$

den Clebsch Gordan Koeffizienten für die Kopplung der Drehimpulse zum Gesamtdrehimpuls L . Die resultierenden gekoppelten Zustände transformieren sich wie ein Drehimpulseigenzustand mit den Quantenzahlen L und M . Damit ist aber auch klar, dass man aus den Komponenten eines sphärischen Tensors vom Rang l_1 ($A_{m_1}^{(l_1)}$) und eines weiteren Tensors vom Rang l_2 ($B_{m_2}^{(l_2)}$) die Komponenten eines sphärischen Tensors vom Rang L konstruieren kann durch

$$\left[A^{(l_1)} \times B^{(l_2)} \right]_M^{(L)} = \sum_{m_1, m_2} C(l_1, m_1, l_2, m_2 | L, M) A_{m_1}^{(l_1)} B_{m_2}^{(l_2)}. \quad (4.8.121)$$

Die linke Seite dieser Gleichung bezeichnet dann die Komponente M des resultierenden Tensors vom Rang L . Wegen der Auswahlregeln für die Clebsch Gordan Transformation wird hierdurch deutlich, dass man z.B. aus 2 Vektoren, also 2 sphärischen Tensoren vom Rang 1, durch (4.8.121) sphärische Tensoren vom Rang $L = 0, 1$, und 2 bilden kann, nicht aber z.B. einen Tensor vom Rang $L = 3$.

Als ein Beispiel sei die Kopplung von zwei Vektoren A und B , also zwei Tensoren vom Rang $l = 1$ mit Komponenten A_0, A_1 und A_{-1} zu einem Skalar, also

$$[A \times B]_0^{(0)} = \sum_{m_1, m_2} C(1, m_1, 1, m_2 | 0, 0) A_{m_1} B_{m_2}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{m_1} C(1, m_1, 1, -m_1 | 0, 0) A_{m_1} B_{-m_1} \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}} (A_1 B_{-1} - A_0 B_0 + A_{-1} B_1) \tag{4.8.122}
\end{aligned}$$

Bei dem Übergang zur dritten Zeile wurden die Werte für die Clebsch Gordan Koeffizienten

$$C(1, m_1, 1, -m_1 | 0, 0) = (-1)^{1-m_1} \frac{1}{\sqrt{3}},$$

explizit eingesetzt. Ersetzt man jetzt in der 3. Zeile von (4.8.122) die Komponenten A_i und B_i durch die entsprechenden kartesischen Komponenten der Vektoren \vec{A} und \vec{B} gemäß (4.8.118) so ergibt sich

$$\begin{aligned}
[A \times B]_0^{(0)} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} (A_z B_z + A_x B_x + A_y B_y) \\
&= -\frac{1}{\sqrt{3}} \vec{A} \cdot \vec{B}
\end{aligned}$$

Das Ergebnis ist also in der Tat ein Skalar.

4.8.3 Wigner Eckart Theorem

Damit sind jetzt alle Voraussetzungen geschaffen, das Wigner Eckart Theorem zu formulieren und zu beweisen. Das Wigner Eckart Theorem leistet Hilfestellung bei der Berechnung von Matrixelementen wie etwa dem Dipolmatrixelement aus (4.7.110)

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle &\leftrightarrow \begin{aligned} &\langle \Psi_f | r_1 | \Psi_i \rangle \\ &\langle \Psi_f | r_0 | \Psi_i \rangle \\ &\langle \Psi_f | r_{-1} | \Psi_i \rangle \end{aligned} \tag{4.8.123}
\end{aligned}$$

bzw. deren Komponenten in der sphärischen Darstellung. Etwas verallgemeinert geht es also darum die Matrixelemente einer Komponente μ eines sphärischen Tensoroperators \hat{O} vom Rang Λ zwischen Zuständen mit definiertem Transformationsverhalten unter Rotationen zu bestimmen, also z.B. $|\alpha, l_i, m_i \rangle$ mit l_i und m_i den üblichen Quantenzahlen, die das Transformationsverhalten dieses Zustandes unter Rotation bestimmen und α einem Satz von weiteren Quantenzahlen, die diesen Zustand charakterisieren. Dazu besagt das **Wigner Eckart Theorem**:

$$\langle \beta, l_f, m_f | \hat{O}_\mu^{(\Lambda)} | \alpha, l_i, m_i \rangle = \frac{C(l_i, m_i, \Lambda, \mu | l_f, m_f)}{\sqrt{2l_f + 1}} \langle \beta, l_f | | \hat{O}^{(\Lambda)} | | \alpha, l_i \rangle \tag{4.8.124}$$

Bevor wir den Beweis dieser Gleichung entwickeln, soll zunächst die Bedeutung dieses Theorems verdeutlicht werden

- Die relevante Information, das soll hier heissen, die für den Operator und die Anfangs- und Endzustände charakteristische Information ist ausschließlich in dem reduzierten Matrixelement $\langle \beta, l_f | \hat{O}^{(\Lambda)} | \alpha, l_i \rangle$ enthalten und daher unabhängig von den Projektionsquantenzahlen m_f, μ und m_i .
- Das Matrixelement auf der linken Seite der Gleichung (4.8.124) ist offensichtlich nur dann von null verschieden, wenn der Clebsch Gordan Koeffizient $C(l_i, m_i, \Lambda, \mu | l_f, m_f)$ ungleich null ist. Dies bedeutet insbesondere
 - Für einen skalaren Operator muss ($\Lambda = 0$) muss $l_f = l_i$ sein.
 - Für einen Vektoroperator (wie z.B. \vec{r} in (4.7.110) gilt $|l_f - l_i| \leq 1$.
 - Entsprechend gilt z.B. für den Quadrupoloperator, der als sphärischer Tensor vom Rang 2 dargestellt werden kann $|l_f - l_i| \leq 2$.
- Bei Berechnung der entsprechenden Matrixelement reicht es also aus, dieses für eine Kombination der Projektionsquantenzahlen m_f, μ und m_i zu berechnen. Daraus kann dann über (4.8.124) das reduzierte Matrixelement bestimmt werden, mit dem man dann Matrixelemente für andere Kombinationen der Projektionsquantenzahlen bestimmen kann.

Doch nun zum Beweis des Wigner Eckart Theorems:

Wir definieren eine Hilfsgröße

$$|\gamma, \tilde{l}, \tilde{m}\rangle := \sum_{\tilde{m}_i, \tilde{\mu}} C(l_i, \tilde{m}_i, \Lambda, \tilde{\mu} | \tilde{l}, \tilde{m}) \hat{O}_{\tilde{\mu}}^{(\Lambda)} |\alpha, l_i, \tilde{m}_i\rangle . \quad (4.8.125)$$

Diese Größe transformiert sich nach Konstruktion wie die Komponente \tilde{m} eines sphärischen Tensors vom Rang \tilde{l} . Das Skalarprodukt dieses Objektes mit dem Bra Zustand $\langle \beta, l_f, m_f |$

$$\langle \beta, l_f, m_f | \gamma, \tilde{l}, \tilde{m}\rangle = X \delta_{l_f \tilde{l}} \delta_{m_f, \tilde{m}} \quad (4.8.126)$$

ist offensichtlich eine Zahl X , die unabhängig von der Orientierungsquantenzahl $\tilde{m} = m_f$ sein muss, da ein Skalarprodukt ja eine skalare Größe und damit unabhängig von der Orientierung ist. Die beiden Kronecker δ Symbole ergeben sich aus der Orthogonalität von Eigenzuständen zu \hat{l}^2 und \hat{l}_z mit verschiedenen Eigenwerten. Multipliziert man nun die beiden Seiten der Gl.(4.8.126) mit dem Clebsch Gordan Koeffizienten $C(l_i, m_i, \Lambda, \mu | l, m)$ und summiert über die Quantenzahlen \tilde{l} und \tilde{m}

$$\begin{aligned} \sum_{\tilde{l}, \tilde{m}} C(l_i, m_i, \Lambda, \mu | \tilde{l}, \tilde{m}) \langle \beta, l_f, m_f | \gamma, \tilde{l}, \tilde{m}\rangle &= \sum_{\tilde{l}, \tilde{m}} C(l_i, m_i, \Lambda, \mu | \tilde{l}, \tilde{m}) X \delta_{l_f \tilde{l}} \delta_{m_f, \tilde{m}} \\ &= X C(l_i, m_i, \Lambda, \mu | l_f, m_f) \end{aligned} \quad (4.8.127)$$

Setzt man jetzt auf der linken Seite dieser Gleichung die Definition (4.8.125) ein, so ergibt sich damit

$$\begin{aligned}
 XC(l_i, m_i, \Lambda, \mu | l_f, m_f) &= \sum_{\tilde{l}, \tilde{m}, \tilde{m}_i, \tilde{\mu}} C(l_i, m_i, \Lambda, \mu | \tilde{l}, \tilde{m}) C(l_i, \tilde{m}_i, \Lambda, \tilde{\mu} | \tilde{l}, \tilde{m}) \\
 &\quad \langle \beta, l_f, m_f | \hat{O}_{\tilde{\mu}}^{(\Lambda)} | \alpha, l_i, \tilde{m}_i \rangle \\
 &= \langle \beta, l_f, m_f | \hat{O}_{\mu}^{(\Lambda)} | \alpha, l_i, m_i \rangle \qquad (4.8.128)
 \end{aligned}$$

Dabei ergibt sich der Übergang zur letzten Zeile wegen der Vollständigkeitsrelation der Clebsch Gordan Koeffizienten

$$\sum_{\tilde{l}, \tilde{m}} C(l_i, m_i, \Lambda, \mu | \tilde{l}, \tilde{m}) C(l_i, \tilde{m}_i, \Lambda, \tilde{\mu} | \tilde{l}, \tilde{m}) = \delta_{m_i \tilde{m}_i} \delta_{\mu \tilde{\mu}} .$$

Mit (4.8.128) haben wir aber das Wigner Eckart Theorem verifiziert, wenn wir identifizieren

$$X = \frac{1}{\sqrt{2l_f + 1}} \langle \beta, l_f || \hat{O}^{(\Lambda)} || \alpha, l_i \rangle .$$

4.9 Propagatoren und Greensche Funktion

Zu Beginn dieses Abschnittes sei noch einmal an den Zeitentwicklungsoperator $U(t, t_0)$ erinnert, der etwa im Schrödingerbild die Zeitentwicklung eines Quantenzustandes beschreibt in der Form

$$|\Psi(t)\rangle = U(t, t_0) \underbrace{|\Psi(t_0)\rangle}_1 .$$

Multiplizieren wir diese Gleichung von links mit dem Ortseigenzustand $\langle \vec{x} |$ und führen auf der rechten Seite, wie gekennzeichnet eine 1 ein über die Vollständigkeitsrelation

$$1 = \int d^3x' |\vec{x}'\rangle \langle \vec{x}'| ,$$

so können wir diese Gleichung umschreiben in die Form

$$\langle \vec{x} | \Psi(t) \rangle = \int d^3x' \langle \vec{x} | U(t, t_0) | \vec{x}' \rangle \langle \vec{x}' | \Psi(t_0) \rangle ,$$

beziehungsweise unter Ausnutzung, dass

$$\langle \vec{x} | \Psi(t) \rangle = \Psi(\vec{x}, t) ,$$

also den Wert der Wellenfunktion am Ort \vec{x} zur Zeit t darstellt

$$\Psi(\vec{x}, t) = \int d^3x' G(\vec{x}, t; \vec{x}', t_0) \Psi(\vec{x}', t_0) . \quad (4.9.129)$$

Dabei bezeichnen wir

$$G(\vec{x}, t; \vec{x}', t_0) = \langle \vec{x} | U(t, t_0) | \vec{x}' \rangle , \quad (4.9.130)$$

als den **Propagator** vom Raumzeitpunkt (\vec{x}', t_0) zum Raumzeitpunkt (\vec{x}, t) . Zur Interpretation dieses Begriffs Propagator wollen wir den Fall annehmen, dass das Teilchen, dessen Bewegung wir durch die Wellenfunktion $\Psi(\vec{x}, t)$ beschreiben wollen zum Zeitpunkt t_0 am Ort $\vec{x}' = \vec{x}_0$ lokalisiert wurde. Die Wellenfunktion reduziert sich also zu diesem Zeitpunkt auf die δ Funktion

$$\Psi(\vec{x}', t_0) = \delta(\vec{x}' - \vec{x}_0) .$$

Eingesetzt in (4.9.129) reduziert sich das Integral über \vec{x}' in einfacher Weise auf

$$\Psi(\vec{x}, t) = G(\vec{x}, t; \vec{x}_0, t_0) .$$

Der Propagator $G(\vec{x}, t; \vec{x}_0, t_0)$ gibt also danach die Wahrscheinlichkeitsamplitude an, dass sich ein Teilchen, das zur Zeit t_0 am Ort \vec{x}_0 war, zum Zeitpunkt t am Ort \vec{x} zu finden ist, denn das ist ja genau, was in der Wellenfunktion $\Psi(\vec{x}, t)$ zum Ausdruck kommt.

Damit bringt also Gl.(4.9.129) zum Ausdruck, wie sich die Wellenfunktion $\Psi(x, t)$ aus der entsprechenden Wellenfunktion zu einem früheren Zeitpunkt t_0 ergibt. Dies kann man in Analogie sehen zu dem Zusammenhang zwischen dem elektrischen Potential, $\Phi(x)$ das aus einer Ladungsverteilung $\rho(x')$ mit Hilfe der Greenschen Funktion $G(\vec{x}, \vec{x}')$ berechnet werden kann in der Form

$$\Phi(\vec{x}) = \int d^3x' G(\vec{x}, \vec{x}') \rho(\vec{x}').$$

Der Zusammenhang zwischen der Ursache $\rho(\vec{x}')$ und der Wirkung $\Phi(\vec{x})$ wird dabei vermittelt durch die Greensche Funktion $G(\vec{x}, \vec{x}')$ die den Zusammenhang zwischen Ursache und Wirkung gewichtet. Das resultierende Potential ergibt sich also dadurch, dass man über die Ladung an allen Orten \vec{x}' multipliziert mit dem Gewichtsfaktor $G(\vec{x}, \vec{x}')$ integriert. Nicht zuletzt wegen dieser Analogie nennt man den Propagator $G(\vec{x}, t; \vec{x}', t_0)$ aus (4.9.130) auch die zeitabhängige Greensfunktion. Mit der Einschränkung, dass die Zeit der Ursache t_0 vor der Zeit der Wirkung liegen soll, also $t \geq t_0$ spricht man auch von der **Kausalen Greensfunktion**.

Welche Eigenschaft besitzt nun diese zeitabhängige oder auch Kausale Greensfunktion der Quantenmechanik. Halten wir für die folgende Diskussion, die Parameter der "Ursache" (\vec{x}', t_0) fest und definieren $G(\vec{x}, t) = G(\vec{x}, t; \vec{x}', t_0)$ so gilt für diese Funktion $G(\vec{x}, t)$ eine zeitabhängige Schrödingergleichung in der Form

$$i\hbar \frac{d}{dt} G(\vec{x}, t) = \hat{H} G(\vec{x}, t). \quad (4.9.131)$$

Ausgangspunkt unseres Beweises ist die Schrödingergleichung für den Zeitentwicklungsoperator (4.3.45). Multipliziert man diese Gleichung von links mit dem Ketzustand $\langle \vec{x} |$ und von rechts mit dem Brazustand $|\vec{x}' \rangle$, so ergibt sich

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} G(\vec{x}, t) &= i\hbar \frac{d}{dt} \langle \vec{x} | U(t, t_0) | \vec{x}' \rangle \\ &= \langle \vec{x} | \hat{H} U(t, t_0) | \vec{x}' \rangle \\ &= \langle \vec{x} | \hat{H}^\dagger U(t, t_0) | \vec{x}' \rangle \\ &= \langle \hat{H} \vec{x} | U(t, t_0) | \vec{x}' \rangle \\ &= \hat{H} G(\vec{x}, t) \end{aligned}$$

In der zweitletzten Zeile kommt zum Ausdruck, dass der Hamiltonoperator \hat{H} auf den Brazustand $\langle \vec{x} |$ und damit auf die Koordinate \vec{x} wirkt, womit (4.9.131) dann bewiesen wäre. Bei dem Übergang zur dritten Zeile in dieser Gleichung haben wir die Hermitizität des Hamiltonoperators ausgenutzt und so in der 4. Zeile ermöglicht, dass \hat{H} auf den Brazustand $\langle \vec{x} |$ wirkt.

Eine weitere Eigenschaft der zeitabhängigen Greenschen Funktion ist der Grenzwert

$$\lim_{t \rightarrow t_0} G(\vec{x}, t; \vec{x}', t_0) = \delta(\vec{x} - \vec{x}'). \quad (4.9.132)$$

Zum Beweis dieses Grenzwertes benutzen wir die Definition des Propagators (4.9.130) und die Eigenschaft (4.3.39) des Zeitentwicklungsoperators

$$\lim_{t \rightarrow t_0} U(t, t_0) = 1$$

Daraus ergibt sich

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow t_0} G(\vec{x}, t; \vec{x}', t_0) &= \lim_{t \rightarrow t_0} \langle \vec{x} | U(t, t_0) \vec{x}' \rangle \\ &= \langle \vec{x}' | \vec{x} \rangle = \delta(\vec{x} - \vec{x}'). \end{aligned}$$

Als dritte Eigenschaft wollen wir die Fouriertransformierte des Propagators, die **Lehmann Darstellung** der Kausalen Greenschen Funktion behandeln und zeigen, dass im Falle eines zeitunabhängigen Hamiltonoperators gilt

$$G(\vec{x}, t; \vec{x}', t_0) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega G(\vec{x}, \vec{x}'; \omega) e^{-i\omega(t-t_0)} \quad (4.9.133)$$

wobei die Energiedarstellung des Propagators gegeben ist durch

$$G(\vec{x}, \vec{x}'; \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha} \langle \vec{x} | \alpha \rangle \frac{1}{\omega - E_{\alpha}/\hbar + i\eta} \langle \alpha | \vec{x}' \rangle. \quad (4.9.134)$$

Dabei läuft die Summe über alle Eigenzustände $|\alpha\rangle$ des Hamiltonoperators mit Energieeigenwert E_{α} sodass

$$\langle \vec{x} | \alpha \rangle = \Psi_{\alpha}(\vec{x}),$$

die Ortsdarstellung, d.h. die Wellenfunktion des betreffenden Eigenzustandes darstellt. Der Grenzwert ($\eta \rightarrow 0^+$) soll angeben, dass man bei der Limesbildung nur positive Werte des Parameters η zulässt. Die Energiedarstellung des Propagators in (4.9.134) wird auch häufig reduziert auf einen entsprechenden Operator für den Propagator eines Teilchens mit der Energie $\hbar\omega$ der Form

$$\hat{G}(\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \frac{1}{\omega - E_{\alpha}/\hbar + i\eta} \langle \alpha|. \quad (4.9.135)$$

Zum Beweis der Lehmann Darstellung des Propagators soll zunächst einmal bewiesen werden, dass die Stufenfunktion

$$\Theta(t) := \begin{cases} 0 & \text{für } t \leq 0 \\ 1 & \text{für } t > 0 \end{cases} \quad (4.9.136)$$

in der Form

$$\Theta(t) = - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega t}}{\omega + i\eta}, \quad (4.9.137)$$

dargestellt werden kann. Zum Beweis dieser Darstellung betrachten wir in einem ersten Teil den Fall $t > 0$. In diesem Fall kann man das Integral in (4.9.137) ohne Veränderung

des Ergebnisses zu einem geschlossenen Wegintegral in der komplexen Ebene ergänzen durch einen Bogen über komplexe Zahlen mit negativem Imaginärteil der Integrationsvariable ω und unendlichem Betrag, $|\omega|$. Durch den negativen Imaginärteil von ω in diesem ergänzenden Bogen wird der Zähler des Integranden

$$e^{-i\omega t} = e^{-|\Im(\omega)|t} e^{-i\Re(\omega)t} \rightarrow 0, \quad (4.9.138)$$

($\Im(\omega)$ und $\Re(\omega)$ bezeichnen den Imaginär- bzw. den Realteil von ω) sodass also diese Ergänzung nichts zum Integral beiträgt. Mit dieser Ergänzung liegt aber der Pol des Integranden bei $\omega = -i\eta$ in dem Gebiet, der durch den geschlossenen Integrationsweg umfahren wird. Damit ergibt sich also

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega t}}{\omega + i\eta} = \int_{\text{Weg}} d\omega \frac{e^{-i\omega t}}{\omega + i\eta} = -2\pi i e^{-\eta t} \quad (4.9.139)$$

Dabei bezeichnet das Integrationszeichen mit dem Index "Weg" das Integral über den gerade beschriebenen Integrationsweg, $e^{-\eta t}$ ist das Residuum des Integranden an der Polstelle $\omega = -i\eta$ und das Minuszeichen auf der rechten Seite entsteht dadurch, dass der beschriebene im Sinne des Residuensatzes eine negative Orientierung besitzt. Im Grenzfall $\eta \rightarrow 0$ ergibt sich damit für positive Werte von t die Darstellung von (4.9.137). Ist aber t negativ, so muss das Integral über die reellen Werte von ω ergänzt werden durch einen Weg in der oberen Halbebene der komplexen Ebene zur Darstellung von ω . Dies bedeutet aber, dass der Pol $\omega = -i\eta$ nicht vom Integrationsweg umschlossen wird, womit das Integral in (4.9.139) den Wert null liefert. Damit ist (4.9.137) auch für negative Werte von t bewiesen. Für $t = 0$ ist der Zähler des Integranden null, sodass auch hier die Darstellung null liefert.

Zum Beweis der Lehmann Darstellung des Propagators $G(\vec{x}, t; \vec{x}', t_0)$ nehmen wir für die Startzeit den Wert $t_0 = 0$ und berücksichtigen, dass bei einem Hamiltonoperator, der nicht explizit von der Zeit abhängt, der Zeitentwicklungsoperator dargestellt werden kann in der Form

$$U(t, 0) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}.$$

Damit ergibt sich für die kausale Greensfunktion

$$\begin{aligned} G(\vec{x}, t; \vec{x}', 0) &= \langle \vec{x} | \underbrace{U(t, 0)}_1 | \vec{x}' \rangle \Theta(t) \\ &= \sum_{\alpha, \beta} \langle \vec{x} | \alpha \rangle \langle \alpha | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \beta \rangle \langle \beta | \vec{x}' \rangle \Theta(t) \\ &= \sum_{\alpha} \langle \vec{x} | \alpha \rangle \langle \alpha | \vec{x}' \rangle e^{-i\hat{E}_{\alpha}t/\hbar} \Theta(t) \end{aligned}$$

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile wurden an den beiden gekennzeichneten Stellen eine Vollständigkeitsrelation in Form einer Summe über die Eigenzustände $|\alpha \rangle$,

bzw. $|\beta\rangle$, des Hamiltonoperators eingeschoben. Setzt man nun die Darstellung der Stufenfunktion aus (4.9.137) ein, ergibt sich

$$\begin{aligned} G(\vec{x}, t; \vec{x}', 0) &= -\sum_{\alpha} \langle \vec{x} | \alpha \rangle \langle \alpha | \vec{x}' \rangle \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i(\omega + E_{\alpha}/\hbar)t}}{\omega + i\eta} \\ &= \frac{i}{2\pi} \sum_{\alpha} \langle \vec{x} | \alpha \rangle \langle \alpha | \vec{x}' \rangle \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{\omega} \frac{e^{-i\tilde{\omega}t}}{\tilde{\omega} - \frac{E_{\alpha}}{\hbar} + i\eta}, \end{aligned}$$

womit die Lehmandarstellung bewiesen ist. (Bei dem Übergang zur zweiten Zeile haben wir eine Substitution der Integrationsvariable vorgenommen mit $\tilde{\omega} = \omega + E_{\alpha}/\hbar$.)

Mit diesem Ergebnis wollen wir noch einmal die Terme der zeitabhängigen Störungstheorie für den Zeitentwicklungsoperator aus dem Abschnitt 4.5 betrachten. Im Wechselwirkungsbild wurde ja die Zeitabhängigkeit aufgeteilt in eine Zeitabhängigkeit, gegeben durch einen zeitunabhängigen Anteil des Hamiltonoperators \hat{H}_0 , die dann durch einen entsprechenden Zeitentwicklungsoperator U_0 gegeben ist und eine Zeitabhängigkeit, die durch die Störung $\hat{V}(t)$ generiert wird. Für den Propagator gilt also entsprechend (4.5.66)

$$\begin{aligned} G(\vec{x}, t; \vec{x}', t_0) &= \langle \vec{x} | U(t, t_0) | \vec{x}' \rangle \\ &= \langle \vec{x} | U_0(t) U_I(t, t_0) U_0^\dagger(t_0) | \vec{x}' \rangle \\ &= \langle \vec{x} | e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} U_I(t, t_0) e^{i\hat{H}_0 t_0/\hbar} | \vec{x}' \rangle \end{aligned} \quad (4.9.140)$$

Für den Zeitentwicklungsoperator im Wechselwirkungsbild ergab sich die Störungsreihe, geordnet nach Potenzen von $\hat{V}(t)$ (siehe 4.5.69)

$$\begin{aligned} U_I(t, t_0) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{V}_I(t_2) \\ &\quad \dots + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{V}_I(t_n) + \dots \end{aligned} \quad (4.9.141)$$

Setzt man nun den Term nullter Ordnung in dieser Entwicklung in (4.9.140) so ergibt sich in dieser Näherung für die Greensfunktion

$$G(\vec{x}, t; \vec{x}', t_0) \approx \langle \vec{x} | e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} | \vec{x}' \rangle = G_0(\vec{x}, t; \vec{x}', t_0) \quad (4.9.142)$$

sie entspricht also dem Propagator G_0 , der sich ohne die Störung \hat{V} ergeben hätte.

Berücksichtigen wir nun in einem nächsten Schritt den Beitrag erster Ordnung in der Entwicklung (4.9.141) und setzen diese in (4.9.140) ein, so ergibt sich daraus die Korrektur zu G_0 in der Form

$$\Delta G(\vec{x}, t; \vec{x}', t_0)^{(1)} = \frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \langle \vec{x} | e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \underbrace{e^{i\hat{H}_0 t_1/\hbar} \hat{V}(t_1) e^{-i\hat{H}_0 t_1/\hbar}}_{\hat{V}_I(t_1)} e^{i\hat{H}_0 t_0/\hbar} | \vec{x}' \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \int d^3y \int d^3z \langle \vec{x} | U_0(t, t_1) | \vec{y} \rangle \underbrace{\langle \vec{y} | V(t_1) | \vec{z} \rangle}_{=V(y)\delta(y-z)} \\
&\quad \times \langle \vec{z} | U_0(t_1, t_0) | \vec{x}' \rangle \\
&= \frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \int d^3y G_0(\vec{x}, t; \vec{y}, t_1) \hat{V}(\vec{y}) G_0(\vec{y}, t_1; \vec{x}', t_0) \quad (4.9.143)
\end{aligned}$$

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile wurde je eine Vollständigkeitsrelation der Ortseigenzustände $|\vec{y}\rangle$, bzw. $|\vec{z}\rangle$ eingeschoben.

Die Korrektur erster Ordnung stellt sich also dar als ein Integral über alle möglichen Zwischenzeiten t_1 aus dem Intervall $[t_0, t]$, sowie alle möglichen Zwischenorte \vec{y} . Der Integrand ist dabei das Produkt aus dem ungestörten Propagator vom Startpunkt (\vec{x}', t_0) zum Zwischenpunkt (\vec{y}, t_1) , der Wechselwirkung am Ort \vec{y} und dem ungestörten Propagator von diesem Zwischen- Raum-Zeitpunkt zum Endpunkt des zu berechnenden Propagators (\vec{x}, t) . In einfachen Worten: Das Teilchen bewegt sich vom Start zu einem Zwischenpunkt, so als wäre die Störung nicht vorhanden, erfährt eine Streuung durch das Potential am Zwischenpunkt und bewegt sich von dort wieder ungestört zum Endpunkt.

In ganz analoger Weise kann man nun auch den Term 2. Ordnung in \hat{V} behandeln und erhält die Darstellung

$$\begin{aligned}
\Delta G(\vec{x}, t; \vec{x}', t_0)^{(2)} &= \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int d^3y \int d^3z G_0(\vec{x}, t; \vec{y}, t_1) \\
&\quad \times \hat{V}(\vec{y}) G_0(\vec{y}, t_1; \vec{z}, t_2) \hat{V}(\vec{z}) G_0(\vec{z}, t_2; \vec{x}', t_0) \quad (4.9.144)
\end{aligned}$$

In diesem Fall sind also 2 Zwischenpunkte eingefügt. Interessant ist hier der Anteil des Integranden, der aus den beiden Wechselwirkungen und dem Propagator zwischen diesen Wechselwirkungspunkten besteht. Da der ungestörte Anteil des Hamiltonoperators \hat{H}_0 zeitunabhängig sein soll können wir für den ungestörten Propagator die Lehmann Darstellung benutzen und erhalten so

$$\begin{aligned}
\hat{V}(\vec{y}) G_0(\vec{y}, t_1; \vec{z}, t_2) \hat{V}(\vec{z}) &= \hat{V}(\vec{y}) \frac{i}{2\pi} \int d\omega G_0(\vec{y}, \vec{z}, \omega) e^{-i\omega(t_1-t_2)} \hat{V}(\vec{z}) \quad (4.9.145) \\
&= \frac{i}{2\pi} \sum_{\alpha} \int d\omega \hat{V}(\vec{y}) \langle \vec{y} | \alpha \rangle \frac{1}{\omega - E_{\alpha}/\hbar + i\eta} \langle \alpha | \vec{z} \rangle \hat{V}(\vec{z}).
\end{aligned}$$

Durch die Lehmann Darstellung erhalten wir also eine Energieabhängige Korrektur mit Energienennern, die bis auf die infinitesimale Größe η im Fall $\hbar\omega = E_0$ den Energienennern der stationären Störungstheorie entsprechen.

4.10 Wegintegrale und Quantenmechanik

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir den Propagator $G(\vec{x}_n, t_n; \vec{x}_1, t_1)$ kennen gelernt als die Wahrscheinlichkeitsamplitude, dass sich ein System vom Startpunkt (\vec{x}_1, t_1) zum Endpunkt (\vec{x}_n, t_n) entwickelt. Entsprechend der Definition (4.9.130) ist diese Wahrscheinlichkeitsamplitude definiert als das Matrixelement des Zeitentwicklungsoperators

$$G(\vec{x}_n, t_n; \vec{x}_1, t_1) = \langle \vec{x}_n | U(t_n, t_1) | \vec{x}_1 \rangle .$$

Der Zeitentwicklungsoperator kann nach (4.3.40) zerlegt werden in Teilschritte

$$U(t_n, t_1) = U(t_n, t') U(t', t_1) ,$$

sodass auch für die Greensche Funktion, bzw. dem Propagator gilt

$$\begin{aligned} G(\vec{x}_n, t_n; \vec{x}_1, t_1) &= \langle \vec{x}_n | U(t_n, t') \underbrace{U(t', t_1)}_1 | \vec{x}_1 \rangle \\ &= \int d^3y \langle \vec{x}_n | U(t_n, t') | \vec{y} \rangle \langle \vec{y} | U(t', t_1) | \vec{x}_1 \rangle \\ &= \int d^3y G(\vec{x}_n, t; \vec{y}, t') G(\vec{y}, t'; \vec{x}_1, t_1) \end{aligned} \quad (4.10.146)$$

Dies Verfahren kann man leicht von 2 verallgemeinern auf viele Teilstücke. Wir definieren dazu die Teilzeiten

$$t_j = t_1 + (j - 1)\Delta t \quad \text{mit} \quad \Delta t = \frac{t_n - t_1}{n - 1} .$$

Für den Propagator ergibt sich dann die Darstellung

$$G(\vec{x}_n, t_n; \vec{x}_1, t_1) = \int d^3x_{n-1} \dots \int d^3x_2 G(\vec{x}_n, t_n; \vec{x}_{n-1}, t_{n-1}) \dots G(\vec{x}_2, t_2; \vec{x}_1, t_1) \quad (4.10.147)$$

Durch die Zwischenpunkte (\vec{x}_j, t_j) wird ein Weg vom Startpunkt (\vec{x}_1, t_1) zum Endpunkt (\vec{x}_n, t_n) definiert. Mit den Integralen in (4.10.147) über die Zwischenpositionen \vec{x}_j sagt diese Gleichung also aus, dass sich der Propagator als Summe (Integral) über alle möglichen Wege ergibt mit einem Integranden, der sich aus dem Produkt der Propagatoren entlang dieses Weges ergibt. Man könnte diese Darstellung also auch ausdrücken in der Form

$$G(\vec{x}_n, t_n; \vec{x}_1, t_1) = \sum_{\text{alle Wege}} G(\vec{x}_n, t_n; \vec{x}_{n-1}, t_{n-1}) \dots G(\vec{x}_2, t_2; \vec{x}_1, t_1) \quad (4.10.148)$$

Dies ist schematisch in Abb. 4.2 dargestellt, wobei wir zur Vereinfachung der Darstellung nur eine Raumdimension angenommen haben. In der Quantenmechanik sind im Prinzip alle Wege möglich, auch wenn sie mit einem mehr oder weniger großen Gewicht

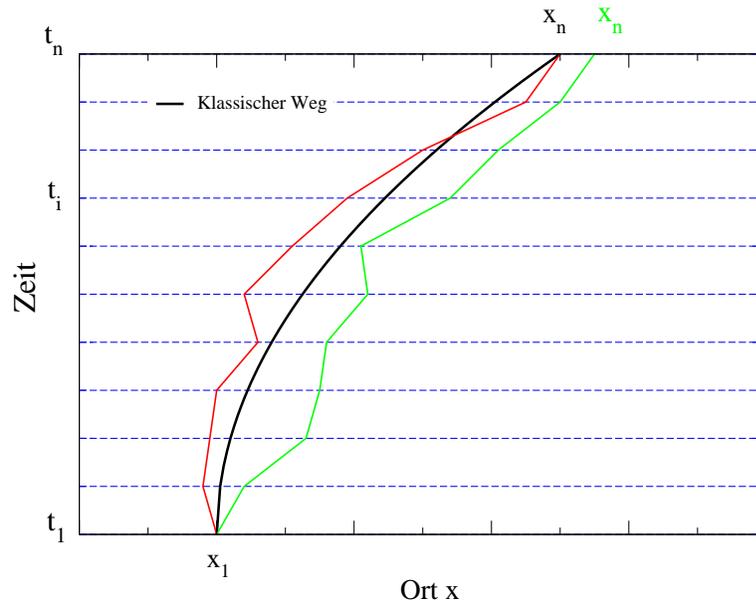


Abbildung 4.2: Parametrisierung verschiedener Wege

zur Gesamtamplitude G beitragen. In der Klassischen Mechanik ist der Weg eindeutig festgelegt. Das System bewegt sich genau entlang der Trajektorie, die durch das **Hamiltonsche Prinzip** festgelegt wird. Es wird danach genau der Weg verfolgt für den die Wirkung, definiert durch das Wegintegral

$$S = \int_{t_1}^{t_n} dt \mathcal{L}(x, \dot{x}), \quad (4.10.149)$$

minimal ist. Dabei bezeichnet \mathcal{L} wie üblich die Lagrangefunktion in Abhängigkeit von den generalisierten Koordinaten x und Geschwindigkeiten \dot{x} . Dargestellt in Form eines Variationsproblems

$$\delta \int_{t_1}^{t_n} dt \mathcal{L}(x, \dot{x}) = 0. \quad (4.10.150)$$

Dabei sind die Variationen als Variationen über die möglichen Wege mit festgehaltenem Start- und Endpunkt anzusehen.

Es sei daran erinnert, dass man aus diesem Hamiltonschen Prinzip die Gleichungen der Klassischen Mechanik herleiten kann. Insbesondere ergibt sich auch die Newtonsche Bewegungsgleichung aus diesem Hamiltonschen Prinzip.

Analog zu diesem Vorgehen in der Klassischen Mechanik wollen wir uns nun vergewissern, dass die Quantenmechanik nicht unbedingt vom Startpunkt der Schrödingergleichung hergeleitet werden muss, sondern auch auf die Forderung, dass für die Wahrscheinlichkeitsamplitude gilt

$$G(\vec{x}_n, t_n; \vec{x}_{n-1}, t_{n-1}) \propto \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{t_{n-1}}^{t_n} dt \mathcal{L} \right]$$

$$= \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(n, n-1) \right] \quad (4.10.151)$$

Setzt man diese Aussage für die einzelnen Wegelemente in (4.10.148) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} G(\vec{x}_n, t_n; \vec{x}_1, t_1) &\propto \sum_{\text{alle Wege}} \prod_{j=2}^n \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(j, j-1) \right] \\ &= \sum_{\text{alle Wege}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \sum_{j=2}^n S(j, j-1) \right] \\ &= \sum_{\text{alle Wege}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(n, 1) \right] \end{aligned} \quad (4.10.152)$$

wobei die Gesamtwirkung des Weges $S(n, 1)$ sich als Summe (Integral) der Beiträge an den einzelnen Wegelementen ergibt. Dieses Postulat für die Greensche Funktion bezeichnet man auch als die **Feynmansche Wegintegralformulierung der Quantenmechanik**.

Bevor wir uns dem Beweis dieser Formulierung der Quantenmechanik zuwenden seien 3 Anmerkungen gemacht:

- Diese Wegintegralformulierung ist nicht unbedingt geeignet praktische Ergebnisse zu erzielen. Zur Beschreibung der Eigenschaften von Atomen wird man in der Regel die Schrödingergleichung heranziehen oder die Techniken (z.B. Variationsprinzip, Störungstheorie), die wir aufbauend auf der Schrödingergleichung entwickelt haben. Die alternative Formulierung über die Wegintegrale ist aber bei einigen Problemen z.B. der Feldtheorie angemessener. Wie in der Klassischen Mechanik ist auch hier eine Vielfalt von Methoden und Formulierungen vom Vorteil.
- Die Feynmansche Formulierung ist nicht unvernünftig: Unterschiedliche Wege liefern unterschiedliche Werte für die Wirkung $S(n, 1)$. Da wir in (4.10.152) komplexwertige Amplituden aufaddieren, werden sich die Amplituden verschiedener Wege typischerweise kompensieren, sodass diese Wege überhaupt nicht zum Propagator beitragen. In der Nähe des Klassischen Weges jedoch, gibt es eine Schar von Wegen, die wegen des Variationsprinzips (4.10.150) sehr ähnliche Werte für die Wirkung S liefern. Diese ähnlichen Beiträge addieren sich in kohärenter Weise, so dass sich für die Wege entlang des Klassischen Weges insgesamt eine große Wahrscheinlichkeitsamplitude ergibt.
- Die Formulierung in (4.10.152) suggeriert, dass sie Beiträge einer diskreten Anzahl von Wegen aufzuaddieren sind. Natürlich ist diese Zahl der Wege nicht diskret sondern kontinuierlich. Deshalb formuliert man diese Summe über die Wege auch besser in Form einer Differentialform

$$G(\vec{x}_n, t_n; \vec{x}_1, t_1) = \int \mathcal{D}[x(t)] \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(n, 1) \right] \quad (4.10.153)$$

In einem ersten Schritt soll das Proportionalitätszeichen in (4.10.151) durch die adäquate Normierung in ein Gleichheitszeichen umgewandelt werden, damit wir schliesslich auch die richtige Normierung für die Differentialform $\mathcal{D}[x(t)]$ generieren können. Wir fordern also

$$G(\vec{x}_n, t_n; \vec{x}_{n-1}, t_{n-1}) = \frac{1}{W(\Delta t)} \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(n, n-1) \right] \quad (4.10.154)$$

Der Normierungsfaktor $W(\Delta t)$ darf dabei natürlich nur von dem betrachteten Zeitintervall $\Delta t = t_n - t_{n-1}$ abhängen und sollte auch unabhängig von dem betrachteten Problem sein. Außerdem ist klar, dass dieses $W(\Delta t)$ die Dimension einer Länge zur dritten Potenz haben sollte, bzw. in der hier betrachteten Vereinfachung, bei der wir nur eine Raumdimension betrachten wollen die Dimension einer Länge. Aus (4.10.146) wird ja z.B. deutlich, dass das Produkt zweier Greenscher Funktionen integriert über alle möglichen Orte, wieder eine Greensche Funktion liefert.

Betrachten wir ein einfaches System eines Teilchens der Masse m in einem konservativem Kraftfeld generiert durch ein Potential $V(x)$, so ergibt sich mit der Lagrangefunktion

$$\mathcal{L} = \frac{m\dot{x}^2}{2} - V(x),$$

für die Wirkung über ein infinitesimales Zeitintervall Δt

$$\begin{aligned} S(n, n-1) &= \int_{t_{n-1}}^{t_n} dt \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} - V(x) \right] \\ &= \Delta t \left[\frac{m}{2} \frac{(x_n - x_{n-1})^2}{\Delta t^2} - V \left(\frac{x_n + x_{n-1}}{2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.10.155)$$

Bezeichnen wir die die Differenz $x_n - x_{n-1} = -\chi$ und betrachten den Fall $V = 0$, so ergibt sich daraus für den infinitesimalen Anteil der Greensfunktion

$$G(x_n, t_n; x_{n-1}, t_{n-1}) = \frac{1}{W(\Delta t)} \exp \left[\frac{im\chi^2}{2\hbar\Delta t} \right]. \quad (4.10.156)$$

Wegen (4.9.132) also

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} G(x, t + \Delta t; x - \chi, t) = \delta(\chi).$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} d\chi G(x + \chi, t + \Delta t; x, t) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\chi \frac{1}{W(\Delta t)} \exp \left[\frac{im\chi^2}{2\hbar\Delta t} \right] \\ &= \frac{1}{W(\Delta t)} \sqrt{\frac{2\pi i\hbar\Delta t}{m}} \end{aligned}$$

was impliziert, dass

$$W = \sqrt{\frac{2\pi i\hbar\Delta t}{m}}. \quad (4.10.157)$$

Wir betrachten nun die Faktorisierung der Greenschen Funktion in der Form

$$G(x_n, t_n; x_1, t_1) = \int dx_{n-1} G(x_n, t_n; x_{n-1}, t_{n-1}) G(x_{n-1}, t_{n-1}; x_1, t_1),$$

bzw. mit geeigneter Umdefinition der Variablen

$$\begin{aligned} G(x, t + \Delta t, x_1, t_1) &= \int d\chi G(x, t + \Delta t; x - \chi, t) G(x - \chi, t; x_1, t_1) \quad (4.10.158) \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar\Delta t}} \int d\chi \exp\left[\frac{im\chi^2}{2\hbar\Delta t} - \frac{iV\Delta t}{\hbar}\right] G(x - \chi, t; x_1, t_1) \end{aligned}$$

Die einzelnen Terme in dieser Gleichung werden nun entwickelt in der Form

$$\begin{aligned} G(x, t + \Delta t, x_1, t_1) &= G(x, t, x_1, t_1) + \Delta t \frac{d}{dt} G(x, t, x_1, t_1) + \dots \\ \exp\left[\frac{im\chi^2}{2\hbar\Delta t} - \frac{iV\Delta t}{\hbar}\right] &= \exp\left[\frac{im\chi^2}{2\hbar\Delta t}\right] \times \exp\left[-\frac{iV\Delta t}{\hbar}\right] \\ &= \exp\left[\frac{im\chi^2}{2\hbar\Delta t}\right] \times \left[1 - \frac{iV\Delta t}{\hbar} + \dots\right] \quad (4.10.159) \\ G(x - \chi, t; x_1, t_1) &= G(x, t; x_1, t_1) - \chi \frac{d}{dx} G(x, t; x_1, t_1) + \\ &\quad + \frac{1}{2} \chi^2 \frac{d^2}{dx^2} G(x, t; x_1, t_1) + \dots \end{aligned}$$

Setzt man diese Entwicklungen in (4.10.159) ein, so kann man in einem ersten Schritt auf beiden Seiten der Gleichung die Terme betrachten, die von nullter Ordnung in den Abweichungen Δt , bzw. χ sind. Dies liefert die triviale Gleichung

$$G(x, t, x_1, t_1) = \underbrace{\sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar\Delta t}} \int d\chi \exp\left[\frac{im\chi^2}{2\hbar\Delta t}\right]}_{=1} G(x, t, x_1, t_1).$$

In einem nächsten Schritt sammeln wir auf beiden Seiten der Gleichung jeweils den ersten nichttrivialen Term der Entwicklung. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Term in der letzten Zeile von (4.10.160), der linear in χ ist ignoriert werden kann, da dieser bei der Integration über χ verschwindet. Dies liefert

$$\Delta t \frac{d}{dt} G(x, t, x_1, t_1) = \underbrace{\sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar\Delta t}} \int d\chi \chi^2 \exp\left[\frac{im\chi^2}{2\hbar\Delta t}\right]}_{=i\hbar \frac{\Delta t}{m}} \frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} G(x, t; x_1, t_1)$$

$$\begin{aligned}
& + \underbrace{\sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar\Delta t}} \int d\chi \exp\left[\frac{im\chi^2}{2\hbar\Delta t}\right]}_{=1} \left(-iV\frac{\Delta t}{\hbar}\right) G(x, t; x_1, t_1) \\
& = i\hbar\frac{\Delta t}{2m} \frac{d^2}{dx^2} G(x, t; x_1, t_1) - iV\frac{\Delta t}{\hbar} G(x, t; x_1, t_1) \quad (4.10.160)
\end{aligned}$$

Dass unser Vorgehen konsistent ist, wird dadurch bestätigt, dass alle Terme in dieser Gleichung proportional zu Δt sind. Multipliziert man diese Gleichung mit $i\hbar$ und dividiert sie durch Δt , so erhält man die Schrödingergleichung für die Greensche Funktion (vergleiche (4.9.131)). Damit haben wir aus der Feynmanschen Wegintegraldarstellung für den Propagator (4.10.153) die Schrödingergleichung für diesen Propagator hergeleitet und so gezeigt, dass in der Feynmanschen Formulierung die Dynamik der Quantenmechanik enthalten ist.