

# Quantenmechanik

Prof. Dr. Wolfgang von der Linden  
Georg Fantner  
Bernhard Schaffer

30. November 2000



# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Mathematische Voraussetzungen</b>	<b>15</b>
<b>1</b>	<b>Mathematische Grundlagen</b>	<b>17</b>
1.1	Wahrscheinlichkeitstheorie . . . . .	18
1.2	Lineare Vektorräume . . . . .	23
1.2.1	Der lineare Vektorraum . . . . .	23
1.2.2	Das Skalarprodukt . . . . .	26
1.2.3	Der Dualraum . . . . .	29
1.2.4	Entwicklung in einer Orthonormalbasis . . . . .	29
1.2.5	Folgen und Konvergenz . . . . .	30
1.3	Lineare Operatoren . . . . .	31
1.3.1	Der Kommutator . . . . .	31
1.3.2	Adjungierter Operator . . . . .	34
1.3.3	Der Projektionsoperator . . . . .	35
1.3.4	Die Spur eines Operators . . . . .	37
1.3.5	Selbstadjungierte Operatoren . . . . .	39
1.3.6	Unitäre Operatoren . . . . .	40
1.3.7	Aktive und passive Transformationen . . . . .	41
1.4	Eigenwertprobleme . . . . .	42
1.4.1	Das Eigenwertproblem . . . . .	42
1.4.2	Zwei Orthogonalisierungsverfahren . . . . .	44
1.4.3	Spektraltheorem . . . . .	47
1.5	Der Statistische Operator . . . . .	61
1.5.1	Reine Zustände . . . . .	62
1.5.2	Wahrscheinlichkeitsverteilungen . . . . .	63
1.6	Kommutatoren . . . . .	66
1.6.1	Eigenwertproblem kommutierender Operatoren . . . . .	66
1.6.2	Kommutatoren der Orts- und Impulsoperatoren . . . . .	70
1.6.3	Die Unbestimmtheitsrelation . . . . .	72
1.7	Der Hilbertraum . . . . .	75
1.8	Der Produktraum . . . . .	79

1.8.1	Das Tensor-Produkt . . . . .	79
1.8.2	Vollständige Basis im Produkt-Raum . . . . .	80
1.8.3	Orthonormierung im Produkt-Raum . . . . .	80
1.8.4	Operatoren im direkten Produktraum . . . . .	82
<b>2</b>	<b>Näherungsverfahren</b>	<b>85</b>
2.1	Zeitunabhängige Störungstheorie . . . . .	85
2.1.1	Nicht entartete Störungstheorie . . . . .	86
2.1.2	Störungstheorie für (fast) entartete Zustände . . . . .	95
2.2	Brillouin-Wigner Störungstheorie . . . . .	100
2.3	Variationsansatz . . . . .	104
2.4	Zeitabhängige (Diracsche) Störungstheorie . . . . .	111
2.4.1	Das Wechselwirkungsbild . . . . .	111
2.4.2	Harmonische oder konstante Störung . . . . .	115
<b>II</b>	<b>Quantenmechanik</b>	<b>123</b>
<b>3</b>	<b>Der Formalismus der Quantenmechanik</b>	<b>125</b>
3.1	Quantenphysik am Doppelspalt . . . . .	125
3.1.1	Experiment mit klassischen Teilchen . . . . .	125
3.1.2	Experiment mit Welle . . . . .	126
3.1.3	Experiment mit Elektronen . . . . .	128
3.1.4	Experiment zur Bestimmung der Trajektorie . . . . .	130
3.1.5	Grundprinzipien der Quantenmechanik . . . . .	131
3.2	Wahrscheinlichkeitsamplituden . . . . .	134
3.2.1	Kombination von Amplituden . . . . .	134
3.2.2	Doppelspaltexperiment plus Lichtquelle . . . . .	138
3.2.3	Streuung an einem Kristall . . . . .	140
3.3	Das Stern – Gerlach Experiment . . . . .	143
3.3.1	Der quantenmechanische Zustandsvektor . . . . .	153
3.3.2	Erweiterung auf Atome mit höherem magnetischen Moment . . . . .	157
3.3.3	Darstellung des Spin $\frac{1}{2}$ Operators . . . . .	161
3.3.4	Eigenschaften der Pauli-Matrizen . . . . .	164
3.4	Abschließende Diskussion . . . . .	166
3.5	Drehungen von Basiszuständen . . . . .	169
3.6	Drehoperatoren . . . . .	171
3.6.1	Der Erzeuger der Drehung . . . . .	171
3.6.2	Drehungen von Spin $\frac{1}{2}$ . . . . .	173
3.6.3	Drehmatrizen für Spin $\frac{1}{2}$ Teilchen . . . . .	176

3.7	Ort, Impuls und Verschiebung . . . . .	178
3.7.1	Die Ortsdarstellung . . . . .	178
3.7.2	Verschiebung . . . . .	179
3.7.3	Der Impulsoperator als Erzeuger der Translation . . .	182
3.7.4	Der Impulsoperator in der Orstdarstellung . . . . .	185
3.8	Vollständige Orthogonalbasen . . . . .	187
3.8.1	Wichtigste Relationen endlicher Vektorräumen . . . .	187
3.8.2	Abzählbare Basissätze im $L^2$ . . . . .	188
3.8.3	Überabzählbare Basissysteme . . . . .	188
3.8.4	Verallgemeinerung auf drei Dimensionen . . . . .	194
3.9	Quanten-Dynamik: Schrödingergleichung . . . . .	195
3.9.1	Die Bedeutung des Hamilton-Operators . . . . .	199
3.9.2	Energie-Eigenzustände . . . . .	202
3.9.3	Zeitabhängigkeit der Erwartungswerte . . . . .	203
3.9.4	Beispiel: Spin-Präzession . . . . .	204
3.9.5	Schrödinger-Bild $\leftrightarrow$ Heisenberg-Bild . . . . .	207
3.10	Postulate der Quantenmechanik . . . . .	215
3.11	Eigenschaften der Einteilchen-Wellenfunktion . . . . .	217
3.11.1	Ortsraumdarstellung . . . . .	217
3.11.2	Kontinuitätsgleichung . . . . .	218
3.11.3	Randbedingungen der Ortsraum-Wellenfunktion . . .	221
3.11.4	Zur Entartung eindimensionaler Systeme . . . . .	223
3.11.5	Existenz reellwertiger Wellenfunktionen . . . . .	224
3.11.6	Parität der Wellenfunktionen bei symmetrischen Po- tentialen . . . . .	225
3.11.7	Untere Schranke für die Energien eines Potentialpro- blems . . . . .	225
<b>4</b>	<b>Anwendungen I</b>	<b>227</b>
4.1	Der harmonische Oszillator . . . . .	227
4.1.1	Methode von Dirac . . . . .	229
4.1.2	Konsequenzen der Unschärferelation . . . . .	234
4.1.3	Eigenzustände . . . . .	236
4.1.4	Grundzustand in der Ortsdarstellung . . . . .	238
4.1.5	Angeregte Zustände in der Ortsdarstellung . . . . .	242
4.1.6	Dynamik des harmonischen Oszillators . . . . .	247
4.2	Einfache Potential-Probleme . . . . .	249
4.2.1	Freie Teilchen . . . . .	249
4.2.2	Gebundene Zustände im Potentialtopf . . . . .	251
4.2.3	Streuung an einem Potential . . . . .	260
4.2.4	Aufenthaltswahrscheinlichkeiten . . . . .	272

<b>5</b>	<b>Drehungen und Drehimpulsoperator</b>	<b>275</b>
5.1	Drehmatrizen im $\mathbb{R}^3$	275
5.2	Vertauschungsrelationen von Drehungen	276
5.3	Skalare und Vektor-Operatoren	280
5.3.1	Ganzzahligkeit des Bahndrehimpulses	283
5.3.2	Beweise	285
5.4	Eigenwertproblem der Drehimpulsoperatoren	290
5.5	Der Bahndrehimpuls	297
5.5.1	Vertauschungsrelationen	297
5.5.2	Ortsraumeigenfunktionen des Bahndrehimpulses	298
5.5.3	Ganzzahligkeit des Bahndrehimpulses	304
5.6	Die Schrödingergleichung im Zentralfeld	310
5.7	Wasserstoff und H-ähnliche Probleme	314
5.7.1	Entartung	320
5.7.2	Energieschema des H-Atoms ( $Z=1$ )	322
5.7.3	Lichtemission	322
5.7.4	Wasserstoff-Wellenfunktion	325
<b>6</b>	<b>Anwendungen II</b>	<b>329</b>
6.1	Kovalente Bindung	329
6.1.1	Das $H_2^+$ Molekül	329
6.1.2	Optimierung der (Variations-)Wellenfunktion in einem Teilraum	332
6.1.3	Muonisch katalysierte Fusion	339
6.2	Van-der-Waals-Wechselwirkung	340
6.3	Systeme mit zwei Spin $\frac{1}{2}$ Teilchen	345
6.4	Drehimpulsaddition	350
<b>7</b>	<b>Identische Teilchen</b>	<b>351</b>
7.1	Das Pauli-Prinzip	354
7.2	Anyonen	355
7.3	Elektron plus Spin	355
7.4	Das Helium-Atom	358
7.5	Angeregte Zustände von Helium	363
<b>8</b>	<b>Einstein-Podolsky-Rosen-Paradoxon</b>	<b>369</b>
8.1	Lokale verborgene Parameter / Bellsche Ungleichung	371
8.2	Ein nicht quantenmechanisches Modell und die Bellsche Ungleichung	372

<b>9 Wechselwirkung von Elektronen mit elektro-magnetischen Feldern</b>	<b>379</b>
9.1 Lagrange-Funktion geladener Teilchen im el.-mag. Feld . . .	379
9.2 Hamilton-Funktion geladener Teilchen im el.-mag. Feld . . .	381
<b>10 Eine kurze Einführung in die Feynman'schen Pfadintegrale</b>	<b>383</b>
10.1 Aharonov-Bohm-Effekt . . . . .	386
10.2 Quanten-Interferenz aufgrund von Gravitation . . . . .	387
<b>11 Zustandspräparation und Messung</b>	<b>391</b>
11.1 Zustandspräparation . . . . .	391
11.2 Messung und Interpretation des Zustandes . . . . .	392
11.3 Allgemeine Theorie des Meßprozesses . . . . .	393
11.3.1 Spin-Rekombinationsexperiment . . . . .	397
<b>12 Literatur</b>	<b>399</b>
12.1 Lehrbücher (für eine Grundvorlesung) . . . . .	399
12.2 Übungsbücher . . . . .	400
12.3 Fortgeschrittene Kapitel der Q.M. . . . .	400
12.4 Mathematische Methoden der Q.M. . . . .	400
12.5 Zur Interpretation der Quantenmechanik . . . . .	401



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Projektion auf einen Unterraum . . . . .	37
1.2	Orthonormierung nach Gram-Schmidt . . . . .	44
1.3	Nicht-hermitesches Eigenwertproblem . . . . .	47
1.4	Verhalten einer kontinuierlichen Funktion für $ x  \rightarrow \infty$ . . . . .	53
1.5	Folge von Funktionen, die gegen $\delta(x)$ konvergiert . . . . .	55
1.6	Stufenfunktion . . . . .	56
2.1	Eigenwertspektrum . . . . .	96
2.2	Harmonisches Potential und Gaußsches Wellenpaket . . . . .	106
2.3	Beiträge zur Energie des H.O. . . . .	109
2.4	Plot der Funktion $\Delta_t(\omega)$ . . . . .	118
3.1	Doppelspalt mit Kugeln . . . . .	125
3.2	Doppelspalt plus Photonen . . . . .	126
3.3	Doppelspalt plus Photonen . . . . .	128
3.4	Doppelspalt plus Photonen . . . . .	130
3.5	Komplexeres Spaltexperiment . . . . .	136
3.6	Doppelspalt plus Licht . . . . .	138
3.7	Neutronenbeugung am Kristall . . . . .	141
3.8	Beugung am Kristallgitter . . . . .	141
3.9	Beugung an Kristallen mit magnetischen Momenten . . . . .	142
3.10	Ferromagnet . . . . .	142
3.11	Aufbau des Stern-Gerlach-Experiments . . . . .	144
3.12	Magnetfeld beim S-G Versuch . . . . .	145
3.13	Klassisch erwartete Häufigkeitsverteilung . . . . .	146
3.14	Beobachtete Häufigkeitsverteilung . . . . .	147
3.15	Erstes Stern-Gerlach-Experiment . . . . .	147
3.16	Zweites Stern-Gerlach-Experiment . . . . .	148
3.17	Drittes Stern-Gerlach-Experiment . . . . .	149
3.18	Viertes Stern-Gerlach-Experiment . . . . .	149
3.19	Modifiziertes Stern-Gerlach-Experiment . . . . .	150
3.20	Modifiziertes Stern-Gerlach-Experiment mit Blende . . . . .	150

3.21	Fünftes Stern-Gerlach-Experiment . . . . .	155
4.1	Harmonischer Oszillator . . . . .	227
4.2	Energiebeiträge zum harmonischen Oszillator . . . . .	235
4.3	Aufenthaltswahrscheinlichkeit des H.O. (Grundzustand) . .	241
4.4	Aufenthaltswahrscheinlichkeit des H.O. (angeregte Zustände) . . . . .	246
4.5	Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden . . . . .	252
4.6	Wellenfunktionen des Potentialtopfes mit unendlichen Wänden . . . . .	253
4.7	Potentialtopf endlicher Tiefe . . . . .	255
4.8	Graphische Bestimmung der Energie-Eigenwerte im Potentialtopf . . . . .	258
4.9	Gebundene Eigenzustände im Potentialtopf . . . . .	259
4.10	Streuung an der Potential-Barriere . . . . .	260
4.11	Klassische Potential-Barriere . . . . .	261
4.12	Streuung an der Potential-Barriere ( $E < V_0$ ) . . . . .	266
4.13	Raster-Tunnel-Mikroskop . . . . .	268
4.14	STM-Spitze . . . . .	268
4.15	$\alpha$ -Zerfall . . . . .	269
4.16	Streuung an der Potential-Barriere ( $E > V_0$ ) . . . . .	270
4.17	Transmissionskoeffizient im Streuproblem . . . . .	272
4.18	Aufenthaltswahrscheinlichkeiten beim Streu-Problem . . . .	274
5.1	$ Y_0^0(\theta, \varphi = 0) ^2$ . . . . .	307
5.2	$ Y_m^1(\theta, \varphi = 0) ^2$ für $m = 0, 1$ . . . . .	308
5.3	$ Y_m^2(\theta, \varphi = 0) ^2$ für $m = 0, 1, 2$ . . . . .	309
5.4	Coulomb-Potential . . . . .	315
5.5	Energieniveaus des H-Atoms . . . . .	322
6.1	Skizze des $H_2^+$ Moleküls . . . . .	330
6.2	$H_2^+$ -Wellenfunktionen mit gerader und ungerader Parität . .	335
6.3	Optimaler Variationsparameter $Z^{\text{opt}}(R)$ als Funktion von $R$ .	338
6.4	Geometrie zur Berechnung der van-der-Waals-Wechselwirkung	340
7.1	Teilchenaustausch im $\mathbb{R}^2$ . . . . .	355
7.2	Teilchenaustausch im $\mathbb{R}^2$ . . . . .	356
7.3	Geometrie des Helium-Atoms . . . . .	358
7.4	Energieaufspaltung der angeregten Zustände im Helium . .	366
8.1	EPR-Experiment . . . . .	370

8.2	Spezielles Dreibein für Bellsche Ungleichung . . . . .	377
10.1	Aharonov-Bohm-Effekt . . . . .	389
11.1	Spin-Rekombinationsexperiment . . . . .	397



# Tabellenverzeichnis

2.1	Beiträge zur Störungstheorie . . . . .	95
5.1	Quantenzahlen des Drehimpulsoperators . . . . .	294
5.2	Die ersten Kugelflächenfunktionen . . . . .	305
5.3	Quantenzahlen des H-Atoms mit Wertebereichen . . . . .	321
8.1	Klassisches Quantenmodell (Bellsche Ungleichung) . . . . .	374



**Teil I**

**Mathematische Voraussetzungen**



# **Kapitel 1**

## **Mathematische Grundlagen**

## 1.1 Wahrscheinlichkeitstheorie

Die Quantenmechanik erlaubt es i.d.R. nicht mehr, Vorhersagen für Einzelereignisse zu machen. Vielmehr können nur Wahrscheinlichkeitsaussagen über den möglichen Ausgang von Messungen gemacht werden. Deshalb spielt die Wahrscheinlichkeitstheorie und deren korrekte Interpretation in der Quantenmechanik eine wichtige Rolle. In diesem Abschnitt sollen die wesentlichen Grundlagen der Wahrscheinlichkeitsrechnung wiederholt werden. Wir betrachten Propositionen (Aussagen, die entweder wahr oder falsch sind)  $A$ ,  $B$  und  $C$ .  $P(A|B)$  ist die bedingte Wahrscheinlichkeit, daß die Proposition  $A$  wahr ist, vorausgesetzt  $B$  trifft zu.

Im Falle von kontinuierlichen Variablen kann eine Proposition  $A$  z.B. bedeuten „der Wert der Variablen liegt im Intervall  $(x, x + dx)$ “. In diesem Fall wird man die Wahrscheinlichkeit aufspalten in Wahrscheinlichkeitsdichte mal Intervall-Breite, d.h. die Wahrscheinlichkeit, daß der Wert der Variablen in dem angegebenen Intervall liegt, ist

$$P(A|B) = p(x|B)dx \quad .$$

Die Wahrscheinlichkeiten sind so normiert, daß eine falsche Aussage die Wahrscheinlichkeit 0 und eine wahre Aussage die Wahrscheinlichkeit 1 hat.

Es gibt zwei fundamentale Gesetze in der Wahrscheinlichkeitstheorie, die Summen- und die Produktregel. Die Summenregel besagt

$$p(A \vee B|C) = P(A|C) + P(B|C) - P(A, B|C) \quad (1.1)$$

Das Symbol  $\vee$  steht für das logische „oder“. Wenn sich die Propositionen  $A$  und  $B$  gegenseitig ausschließen, vereinfacht sich die Summenregel zu  $p(A \vee B|C) = P(A|C) + P(B|C)$ . Gl. (1.1) besagt dann, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß entweder  $A$  oder  $B$  richtig ist, durch die Summe aus den Wahrscheinlichkeiten für  $A$  und für  $B$  gegeben ist. Alle drei Wahrscheinlichkeiten setzen voraus, daß eine weitere Proposition  $C$  wahr ist. Die Summe kann sofort auf einen ganzen Satz sich gegenseitig ausschließender Propositionen  $A_i$  mit  $i = 1, \dots, N$  erweitert werden

#### SUMMENREGEL

$$P\left(\bigvee_{i=1}^N A_i | C\right) = \sum_{i=1}^N P(A_i | C) \quad . \quad (1.2)$$

Wenn der Satz von Propositionen zusätzlich vollständig ist, d.h. eine der Propositionen ist definitiv richtig ( $\bigvee_{i=1}^N A_i = \text{wahr}$ ), dann erhalten wir die

#### MARGINALISIERUNGSREGEL

$$P(B|C) = P(\{\bigvee_{i=1}^N A_i\}, B|C) = \sum_{i=1}^N P(A_i, B|C) \quad . \quad (1.3)$$

Das logische „und“ zweier Propositionen  $A$  und  $B$  haben wir als  $A, B$  geschrieben. Die zweite Regel der Wahrscheinlichkeitstheorie ist die

#### PRODUKTREGEL

$$P(A, B|C) = P(A|B, C)P(B|C) = P(B|A, C)P(A|C) \quad . \quad (1.4)$$

Sie erlaubt es, verbundene Wahrscheinlichkeiten durch bedingte Wahrscheinlichkeiten auszudrücken.

### Interpretation von Wahrscheinlichkeiten

Es gibt zwei unterschiedliche Interpretationen der Bedeutung des Begriffs Wahrscheinlichkeit. Mit der Begründung der quantitativen Wahrscheinlichkeitstheorie durch Laplace wurde Wahrscheinlichkeit als ein Maß für die Plausibilität eines Ereignisses gesehen, dessen Ausgang ungewiß ist. In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu erkennen, daß die Ungewißheit nicht eine physikalische Eigenschaft, sondern eine Folge mangelnder Information ist. Z.B. ist der Ausgang beim Wurf einer Münze nicht deshalb „zufällig“, weil der Zufall der Münze anhaftet, sondern weil wir i.d.R. nicht die nötige Information haben, um den Ausgang aus den Gesetzen der klassischen Physik zu berechnen.

Die ursprüngliche Deutung der Wahrscheinlichkeitstheorie hatte jedoch anfänglich Probleme. Zum einen war nicht klar, inwiefern die obigen Regeln tatsächlich auf das Maß der Plausibilität zutreffen, und ob dieses Maß überhaupt konsistent definiert werden kann. Darüber hinaus gab es mathematische Probleme bei der Behandlung der sogenannten Apriori-Wahrscheinlichkeit. Man hat deshalb den Begriff Wahrscheinlichkeit und deren Anwendbarkeit drastisch eingeschränkt. Er bekam die Bedeutung einer relativen Häufigkeit eines Zufallsereignisses

$$p = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\text{Zahl positiver Ereignisse bei } N \text{ Versuchen}}{N}$$

Diese Interpretation hat gravierende Mängel. Sie ist nur auf solche Situationen anwendbar, in denen relative Häufigkeiten definiert werden können und in denen die Zahl  $N$  zumindest sehr groß ist. Das ist aber gerade bei vielen interessanten Problemen nicht der Fall. Des weiteren beruht sie auf dem Konzept der Zufallsvariablen. Wie bereits oben erwähnt, ist dieses Konzept physikalisch fragwürdig, denn die Ungewißheit des Ausgangs eines Experiments ist i.d.R. nicht intrinsisch zufällig, sondern hängt von unserem Kenntnisstand ab.

In den letzten Jahrzehnten ist es gelungen, die Probleme der Laplaceschen Deutung der Wahrscheinlichkeit zu beseitigen. Es gibt eine eindeutige und konsistente Theorie, in der Wahrscheinlichkeit als Maß für die Plausibilität verstanden wird. Für das Rechnen mit diesem Maß gibt es aufgrund von Konsistenzforderungen nur eine konsistente Theorie, die Wahrscheinlichkeitstheorie, wie sie oben beschrieben wurde.

Aus der Produktregel folgt das für viele Anwendungen wichtige Bayesche Theorem

$$P(A|B, C) = \frac{P(B|A, C)P(A|C)}{P(B|C)} \quad (1.5)$$

Mit dem Bayesschen Theorem kann man inverse Probleme lösen. D.h., man kann die Wahrscheinlichkeit  $P(A|B, C)$  für  $A$ , gegeben  $B$  und  $C$  über

die sogenannte Likelihood  $P(B|A, C)$ , d.h. die „Vorwärts-Wahrscheinlichkeit“ für  $B$ , gegeben  $A$  und  $C$  ausdrücken.

Es ist ganz wichtig, festzuhalten, daß bedingte Wahrscheinlichkeiten  $P(A|B)$  keine physikalischen Abhängigkeiten, sondern logische Folgerungen beschreiben. Insbesondere besteht keine Zeitordnung zwischen den beiden Propositionen  $A$  und  $B$ . Das wird besonders eindrucksvoll klar, wenn man folgendes Urnen-Problem betrachtet. In einer Urne befinden sich  $N$  Kugeln, davon sind  $N_r$  rot und  $N_b$  blau. Wir entnehmen der Urne nacheinander zwei Kugeln. Wir bezeichnen mit  $R_{1/2}$  die Proposition, daß die  $(1/2)$ -te Kugel rot ist. Die Wahrscheinlichkeit, beim ersten Zug eine rote bzw. blaue Kugel zu ziehen ist

$$\begin{aligned} P(R_1|N_r, N_b) &= \frac{N_r}{N} \\ P(\bar{R}_1|N_r, N_b) &= \frac{N_b}{N} \end{aligned} \quad , \quad (1.6)$$

wobei  $\bar{A}$  die Negation der Proposition  $A$  bedeutet. Wir wollen nun die Wahrscheinlichkeit ermitteln, im zweiten Zug eine rote Kugel zu ziehen, wenn die erste Kugel rot bzw. blau war. Da beim zweiten Ziehen eine rote bzw. blaue Kugel bereits fehlt ist offensichtlich

$$\begin{aligned} P(R_2|R_1, N_r, N_b) &= \frac{N_r - 1}{N - 1} \\ P(R_2|\bar{R}_1, N_r, N_b) &= \frac{N_r}{N - 1} \end{aligned} \quad . \quad (1.7)$$

Hier liegt tatsächlich auch eine Kausalkette vor. Anders sieht es aus bei der Wahrscheinlichkeit  $P(R_1|R_2, N_r, N_b)$ , daß die erste Kugel rot war, wenn die zweite rot ist. Hier beschreibt die bedingte Wahrscheinlichkeit logische aber keine physikalischen Abhängigkeiten. Die Tatsache, daß die experimentelle Ermittlung der Daten, die hinter dem Bedingungsstrich stehen (im vorliegenden Fall die Proposition  $R_2$ ), zeitlich nach der Bestimmung der Daten, die vor dem Bedingungsstrich stehen, stattfindet hat hierbei keine Bedeutung. Es soll ausdrücklich betont werden, daß bedingte Wahrscheinlichkeiten  $P(A|B)$ , die Wahrscheinlichkeit, daß  $A$  wahr ist vorausgesetzt  $B$  ist wahr nicht zu verwechseln sind mit physikalischen Kausalketten: gegeben die Anfangsbedingung  $A$ , wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich dann das System in den Zustand  $B$  entwickelt! Diese offensichtliche und trivial anmutende Unterscheidung ist ganz entscheidend für die richtige Interpretation der Quantenmechanik.

Die Wahrscheinlichkeit  $P(R_1|R_2, N_r, N_b)$  erhält man aus dem Bayesschen

Theorem

$$P(R_1|R_2, N_r, N_b) = P(R_2|R_1, N_r, N_b) \frac{P(R_1|N_r, N_b)}{P(R_2|N_r, N_b)} \quad . \quad (1.8)$$

Die einzig unbekannte Größe ist die Wahrscheinlichkeit  $P(R_2|N_r, N_b)$ , daß die zweite Kugel rot ist, unabhängig von der Farbe der ersten Kugel. Man erwartet, daß diese Wahrscheinlichkeit dieselbe ist wie  $P(R_1|N_r, N_b)$ . Diese Vermutung läßt sich leicht mit der Marginalisierungsregel (MR) und der Produktregel (PR) unter Ausnutzung von Gl. (1.6) und Gl. (1.7) beweisen

$$\begin{aligned} P(R_2|N_r, N_b) &\stackrel{MR}{=} P(R_2, R_1|N_r, N_b) + P(R_2, \bar{R}_1|N_r, N_b) \\ &\stackrel{PR}{=} P(R_2|R_1, N_r, N_b) P(R_1|N_r, N_b) \\ &\quad + P(R_2|\bar{R}_1, N_r, N_b) P(\bar{R}_1|N_r, N_b) \\ &= \frac{N_r - 1}{N - 1} \frac{N_r}{N} + \frac{N_r}{N - 1} \frac{N_b}{N} \\ &= \frac{N_r}{N(N - 1)} (\underbrace{N_r + N_b}_N - 1) = \frac{N_r}{N} \\ &= P(R_1|N_r, N_b) \quad . \end{aligned}$$

Dadurch wird aus Gl. (1.8)

$$P(R_1|R_2, N_r, N_b) = P(R_2|R_1, N_r, N_b) \quad .$$

Proposition, die zeitlich nacheinander folgende Ereignisse beschreiben, bedingen sich dennoch in symmetrischer Weise, was logische Konsequenzen angeht.

Es würde den Rahmen der Quantenmechanik-Vorlesung sprengen, noch ausführlicher auf die Wahrscheinlichkeitstheorie einzugehen.

## 1.2 Lineare Vektorräume

Gewisse mathematische Theorien sind für die Quantenmechanik wesentlich, nicht nur als rechnerisches Hilfsmittel, sondern insbesondere, um eine effiziente Sprache zur Formulierung der Quantenmechanik zu haben. Die lineare Algebra spielt eine Schlüsselrolle wegen der Linearität der Schrödingergleichung. Es wurde von Caticha gezeigt, daß die Linearität aus Konsistenzgründen zwingend nötig ist. Die Strukturen zur Beschreibung der Quanten-Physik, des 3N-dimensionalen Raumes der N-Teilchenprobleme mit zusätzlichen diskreten inneren Freiheitsgraden (z.B. Spin), sind lineare Operatoren auf Vektorräumen. Diese Einsicht geht auf P.A.M. Dirac zurück.

Ausgehend von dem wohlvertrauten Konzept des Vektors als ein Objekt, das eine Länge und eine Richtung besitzt, werden die wesentlichen Eigenschaften dieser Größe extrahiert und eine allgemeinere Klasse konstruiert.

### 1.2.1 Der lineare Vektorraum

**Def. 1.1 (lin.Vektorraum)** Menge  $V$  von Elementen (Vektoren), die bezüglich einer Addition der Vektoren miteinander und einer Multiplikation mit einem Skalar abgeschlossen ist. Für zwei beliebige Elemente  $|\Phi\rangle, |\Psi\rangle$  des Vektorraums  $V$  und beliebiger skalarer Größen  $a, b$  soll gelten:

- 1) Abgeschlossenheit bezüglich Addition:  $|\Phi\rangle + |\Psi\rangle \in V$
- 2) Abgeschlossenheit bezüglich Multiplikation:  $a|\Phi\rangle \in V$
- 3) Distributivgesetz der Multiplikation:  $a(|\Psi\rangle + |\Phi\rangle) = a|\Phi\rangle + a|\Psi\rangle$
- 4) Distributivgesetz der Multiplikation:  $(a + b)|\Psi\rangle = a|\Psi\rangle + b|\Psi\rangle$
- 5) Assoziativgesetz der Multiplikation:  $b(a|\Phi\rangle) = (ab)|\Phi\rangle$
- 6) Kommutativgesetz der Addition:  $|\Psi\rangle + |\Phi\rangle = |\Phi\rangle + |\Psi\rangle$
- 7) Assoziativgesetz der Addition:  $|\Psi\rangle + (|\Phi\rangle + |\psi\rangle) = (|\Psi\rangle + |\Phi\rangle) + |\psi\rangle$
- 8) Existenz des Nullvektors  $|0\rangle$  :  $|\Phi\rangle + |0\rangle = |\Phi\rangle$  ;  $|0\rangle \in V$
- 9) Existenz des inversen Elements  $|- \Phi\rangle$  :  $|\Phi\rangle + |- \Phi\rangle = |0\rangle$  ;  $\forall |\Phi\rangle \in V$
- 10) Bei der Multiplikation mit der Eins soll gelten:  $1 \cdot |\Phi\rangle = |\Phi\rangle$

**Def. 1.2**  $a, b$  werden Elemente des Körpers genannt, über denen der Vektorraum definiert ist.

$a, b \in \mathbb{R} \Rightarrow$  reeller Vektorraum  
 $a, b \in \mathbb{C} \Rightarrow$  komplexer Vektorraum

Die Vektoren sind als abstrakte Objekte weder reell noch komplex! Es wurde bewußt eine neue Notation  $|\Psi\rangle$  für Vektoren gewählt, um zu implizieren, daß es sich um eine abstrakte Verallgemeinerung der vertrauten Vektoren handelt.

Aus den Eigenschaften eines Vektorraumes folgt:

- $|0\rangle$  ist eindeutig
- $0|0\rangle = |0\rangle$
- $|- \Phi\rangle$  ist eindeutig
- $|- \Phi\rangle = -|\Phi\rangle$

### Beispiele für Vektorräume:

#### A) Vektoren im $\mathbb{R}^n$

Die bekannten Vektoren (Pfeile) mit Länge und Richtung.  
 Addition bedeutet verbinden der Pfeile: Ende des einen Pfeils ist Anfang des zweiten.  
 Multiplikation mit Skalar  $a$  bedeutet Streckung um den Faktor  $a$ .  
 Nullvektor ist der Vektor der Länge 0.  
 Inverser Vektor ist ein Pfeil in umgekehrte Richtung.

#### B) 2x2 Matrizen

Auch 2x2 Matrizen sind Vektoren im verallgemeinerten Sinn.

$$\text{Addition: } \begin{pmatrix} \Phi_{11} & \Phi_{12} \\ \Phi_{21} & \Phi_{22} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \Psi_{11} & \Psi_{12} \\ \Psi_{21} & \Psi_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Phi_{11} + \Psi_{11} & \Phi_{12} + \Psi_{12} \\ \Phi_{21} + \Psi_{21} & \Phi_{22} + \Psi_{22} \end{pmatrix}$$

$$\text{Multiplikation mit Skalar: } a \begin{pmatrix} \Phi_{11} & \Phi_{12} \\ \Phi_{21} & \Phi_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a\Phi_{11} & a\Phi_{12} \\ a\Phi_{21} & a\Phi_{22} \end{pmatrix}$$

$$\text{Nullvektor: } \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{Inverses Element: } \begin{pmatrix} -\Phi_{11} & -\Phi_{12} \\ -\Phi_{21} & -\Phi_{22} \end{pmatrix}$$

Somit sind alle Eigenschaften eines Vektorraumes erfüllt.

**Def. 1.3 (lin.Unabhängigkeit)** Eine Menge von Vektoren  $|\Phi_i\rangle$   $i = 1, 2, \dots, n$  heißt linear unabhängig, wenn gilt:

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i |\Phi_i\rangle = |0\rangle \Leftrightarrow \alpha_i \equiv 0 \quad . \quad (1.9)$$

Ansonsten heißt sie linear abhängig.

Z.B. sind zwei nicht parallele Vektoren (Pfeile) in der Ebene linear unabhängig. Jeder weitere Vektor hingegen muß dann linear abhängig sein, da er durch Linearkombination der beiden anderen Vektoren aufgespannt werden kann. Die Dimension des Raumes ist lediglich zwei.

Das bringt uns zur allgemeinen Definition der Dimension:

**Def. 1.4 (Dimension)** Ein Vektorraum hat die Dimension  $n$ , wenn es in ihm maximal  $n$  linear unabhängige Vektoren gibt.

Notation:  $V^n(\mathbb{R})$   $n$ -dimensionaler reeller Vektorraum

$V^n(\mathbb{C})$   $n$ -dimensionaler komplexer Vektorraum

**Beispiel:**

Der Vektorraum der  $2 \times 2$  Matrizen ist 4-dimensional, da

$$|\Phi_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; |\Phi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; |\Phi_3\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; |\Phi_4\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

offensichtlich linear unabhängig sind und hieraus alle  $2 \times 2$ -Matrizen aufgebaut werden können.

**Theorem 1.1** Jeder Vektor  $|\Phi\rangle$  in einem  $n$ -dimensionalen Vektorraum kann als Linearkombination von  $n$  linear unabhängigen Vektoren  $|\Psi_i\rangle$   $i = 1, 2, \dots, n$  geschrieben werden:

$$|\Phi\rangle = \sum_{i=1}^n \Phi_i |\Psi_i\rangle \quad (1.10)$$

**Def. 1.5 (Basis)** Eine Menge  $n$  linear unabhängiger Vektoren in  $V^n$  heißt Basis des  $V^n$ .

**Def. 1.6** Die Entwicklungskoeffizienten  $\Phi_i$  heißen Komponenten des Vektors in der gewählten Basis.

**Theorem 1.2** Die Entwicklung eines Vektors in einer linear unabhängigen Basis ist eindeutig.

$|\Psi\rangle$  ist die abstrakte Notation eines Vektors. Erst in einer gewählten Basis nimmt der Vektor seine konkrete Form in Gestalt seiner Komponenten  $\Phi_i$  an. Wird die Basis gewechselt, ändern sich die Zahlenwerte, aber die Beziehung der Vektoren untereinander bleibt immer dieselbe. In den Komponenten gelten die altbekannten Regeln für Vektoren:

$$\text{mit: } |\Phi\rangle = \sum_{i=1}^n \Phi_i |\Psi_i\rangle ; |\chi\rangle = \sum_{i=1}^n \chi_i |\Psi_i\rangle$$

$$\text{gilt: } |\Phi\rangle + |\chi\rangle = \sum_{i=1}^n (\Phi_i + \chi_i) |\Psi_i\rangle$$

**Beispiel:**

Ein Vektor  $\vec{a}$  erhält erst durch seine Koordinaten (Komponenten) in einem bestimmten Koordinatensystem (=Basis) eine Bedeutung:

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \text{ bedeutet } \vec{a} = a_1 \vec{e}_x + a_2 \vec{e}_y = \sum_{i=1}^2 a_i \vec{e}_i$$

Beim Wechseln des Koordinatensystems ändern sich die Zahlenwerte, aber nicht die Beziehungen der Vektoren untereinander (z.B. Winkel).

**Def. 1.7 (Unterraum)** Gegeben sei ein Vektorraum  $V$ . Eine Untermenge von  $V$ , die selber einen Vektorraum bildet, wird Unterraum genannt.

Addition und Multiplikation sind im Unterraum genauso definiert, wie im Vektorraum  $V$ .

### 1.2.2 Das Skalarprodukt

Bisher existiert in dem betrachteten Vektorraum noch keine Definition für die Länge oder Richtung eines Vektors. Wir wollen das nun nachholen. Dazu definieren wir zuerst einmal das innere Produkt oder Skalarprodukt.

**Def. 1.8 (Skalarprodukt)** Das Skalarprodukt ist eine komplexwertige Funktion zweier Vektoren  $|\Phi\rangle, |\Psi\rangle$ . Es wird mit  $\langle \Phi | \Psi \rangle$  gekennzeichnet und hat folgende Eigenschaften:

- $\langle \Phi | \Psi \rangle = \langle \Psi | \Phi \rangle^*$
- $\langle \Phi | \Phi \rangle \geq 0 ; \langle \Phi | \Phi \rangle = 0 \Leftrightarrow |\Phi\rangle = |0\rangle$

- $\langle \Phi | a\Psi + b\chi \rangle = \langle \Phi | a\Psi \rangle + \langle \Phi | b\chi \rangle = a\langle \Phi | \Psi \rangle + b\langle \Phi | \chi \rangle$   
Das Skalarprodukt ist linear im 2. Argument

- $\langle a\Psi + b\chi | \Phi \rangle = \langle a\Psi | \Phi \rangle + \langle b\chi | \Phi \rangle = a^*\langle \Psi | \Phi \rangle + b^*\langle \chi | \Phi \rangle$   
Das Skalarprodukt ist anti-linear im 1. Argument

Die vierte Eigenschaft folgt unmittelbar aus den ersten drei Eigenschaften. Es kann leicht überprüft werden, daß das bekannte Skalarprodukt von Vektoren im  $\mathbb{R}^n$  diese Eigenschaften erfüllt. Mit Hilfe des Skalarprodukts läßt sich nun in Anlehnung an die Bedeutung der Vektoren des  $\mathbb{R}^n$  eine Norm (Länge) von Vektoren definieren.

**Def. 1.9 (Norm)** Die Norm eines Vektors  $|\Phi\rangle$  ist:  $\|\Phi\| = \sqrt{\langle \Phi | \Phi \rangle}$

Ebenso läßt sich die Eigenschaft der Orthogonalität mit Hilfe des Skalarprodukts verallgemeinern.

**Def. 1.10 (Orthogonalität)** Zwei Vektoren  $|\Phi\rangle, |\Psi\rangle$  heißen orthogonal, wenn gilt:  $\langle \Phi | \Psi \rangle = 0$

**Def. 1.11 (Orthonormalbasis)** Basisvektoren  $|\Psi_i\rangle$  mit  $\|\Psi_i\| = 1 \forall i$  und mit  $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} \forall i, j$  heißen orthonormal. Eine solche Basis heißt Orthonormalbasis.

### Beispiel:

Wir betrachten das Skalarprodukt der Vektoren  $|\Phi\rangle, |\chi\rangle$  in einer Orthonormalbasis  $|\Psi_i\rangle$ .

Es sei:

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

$$|\Phi\rangle = \sum_i \Phi_i |\Psi_i\rangle$$

$$|\chi\rangle = \sum_j \chi_j |\Psi_j\rangle$$

Dann gilt:

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi | \chi \rangle &= \left\langle \left( \sum_i \Phi_i | \Psi_i \rangle \right) \middle| \left( \sum_j \chi_j | \Psi_j \rangle \right) \right\rangle \\
 &= \sum_j \chi_j \left\langle \left( \sum_i \Phi_i | \Psi_i \rangle \right) \middle| \Psi_j \right\rangle \\
 &= \sum_{i,j} \Phi_i^* \chi_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \\
 &= \sum_{i,j} \Phi_i^* \chi_j \delta_{ij} \\
 \langle \Phi | \chi \rangle &= \sum_i \Phi_i^* \chi_i
 \end{aligned}$$

In diesem Beispiel wurde eine unübliche Schreibweise verwendet, um die Bedeutung des Skalarprodukts besser hervorzuheben. Das Skalarprodukt ist eine Funktion, die zwei Vektoren eine Zahl zuweist. In dem Beispiel wurden nur Umformungen nach Def.1.8 vorgenommen. Anhand des  $\mathbb{R}^n$  wird die letzte Zeile schnell verständlich. Dort bedeutet sie:  $\vec{a} \cdot \vec{b} = \sum_i a_i b_i$

Das Skalarprodukt erfüllt zwei wichtige Ungleichungen:

$$\text{Schwarzsche Ungleichung: } |\langle \Phi | \Psi \rangle|^2 \leq \langle \Phi | \Phi \rangle \langle \Psi | \Psi \rangle = \|\Phi\|^2 \|\Psi\|^2 \quad (1.11)$$

$$\text{Dreiecksungleichung: } \|(\Phi + \Psi)\| \leq \|\Phi\| + \|\Psi\| \quad (1.12)$$

Vektorräume können auch  $\infty$ -dimensional sein.

### Beispiel:

$f(x)$  sei eine im Intervall  $0 \leq x \leq L$  definierte komplexwertige Funktion. Die Addition und skalare Multiplikation seien definiert mit:

$$(f + g)(x) := f(x) + g(x) \text{ (punktweise Addition)}$$

$$(\alpha f)(x) := \alpha f(x)$$

Das Nullelement ist:  $f(x) \equiv 0 \forall x \in [0, L]$

Das inverse Element ist:  $-f(x)$

Ein mögliches Skalarprodukt zweier solcher Vektoren  $|f\rangle, |g\rangle$  ist:

$$\langle f | g \rangle = \int_0^L f^*(x) g(x) dx \quad (1.13)$$

### 1.2.3 Der Dualraum

Zu jedem linearen Vektorraum  $V$  existiert ein sogenannter Dualraum linearer Funktionale auf  $V$ .

Ein Funktional weist jedem Vektor  $|\Psi\rangle$  einen skalaren Wert zu. Ein lineares Funktional erfüllt zusätzlich:

$$F(a|\Phi\rangle + b|\Psi\rangle) = aF(|\Phi\rangle) + bF(|\Psi\rangle) \quad \forall a, b \in \mathbb{C} \quad \text{und} \quad \forall |\Phi\rangle, |\Psi\rangle$$

Ein einfaches Beispiel für ein lineares Funktional ist das Integral. Es weist jedem Vektor  $f(x)$  einen Skalar zu und ist linear.

Die Menge aller linearen Funktionalen bildet einen linearen Vektorraum  $V'$  (den Dualraum), wenn wir definieren:

$$(F_1 + F_2)(|\Phi\rangle) = F_1(|\Phi\rangle) + F_2(|\Phi\rangle)$$

Das folgende Theorem setzt nun den Vektorraum und den dazugehörigen Dualraum in eine eindeutige Beziehung zueinander:

**Theorem 1.3 (RIESZsches Theorem)**  $V$  und  $V'$  sind isomorph. D.h. es gibt eine eindeutige Beziehung zwischen den linearen Funktionalen  $F$  in  $V'$  und den Vektoren  $|\varphi\rangle$  in  $V$ . Alle linearen Funktionale haben die Form

$F(|\Phi\rangle) = \langle\varphi|\Phi\rangle$ , wobei  $|\varphi\rangle$  ein fester Vektor und  $|\Phi\rangle$  ein beliebiger Vektor ist. Das Funktional  $F$  läßt sich deswegen als  $\langle\varphi|$  schreiben!

In anderen Worten besagt das Rieszsche Theorem also, daß sich jedes lineare Funktional des Dualraumes als Skalarprodukt mit einem bestimmten Vektor aus  $V$  darstellen läßt. Dies begründet die suggestive DIRACsche Schreibweise des Skalarprodukts  $\langle\Phi|\Psi\rangle$  als Kombination eines Vektors  $\langle\Phi| \in V'$  mit einem Vektor  $|\Psi\rangle \in V$ . Wegen des englischen Wortes bracket für die Klammer  $\langle\Phi|\Phi\rangle$  werden  $\langle\Phi|$  Bra-Vektoren und  $|\Phi\rangle$  Ket-Vektoren genannt.

Das Theorem 1.3 führt zu einer anti-linearen Beziehung:

$$\begin{aligned} \text{Wenn:} & \quad \langle\Phi| \Leftrightarrow |\Phi\rangle \\ \text{Dann gilt:} & \quad c|\Phi\rangle \Leftrightarrow c^*\langle\Phi| \end{aligned} \tag{1.14}$$

### 1.2.4 Entwicklung in einer Orthonormalbasis

Wir gehen von der Darstellung des Vektors  $|\Phi\rangle$  in der Basis  $|\Psi_i\rangle$  gemäß Theorem 1.1 aus:

$$|\Phi\rangle = \sum_{i=1}^n \Phi_i |\Psi_i\rangle$$

Jetzt multiplizieren wir die Gleichung von links mit  $\langle \Psi_j |$  und erhalten so eine Formel zur Berechnung der Entwicklungskoeffizienten:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_j | \Phi \rangle &= \langle \Psi_j | \left( \sum_{i=1}^n \Phi_i | \Psi_i \rangle \right) = \sum_{i=1}^n \Phi_i \langle \Psi_j | \Psi_i \rangle = \sum_{i=1}^n \Phi_i \delta_{ij} = \Phi_j \\ \Phi_i &= \langle \Psi_i | \Phi \rangle \end{aligned} \quad (1.15)$$

## 1.2.5 Folgen und Konvergenz

Aus der Norm  $\|\Phi\|$  läßt sich ein Abstands begriff zweier Vektoren  $|\Psi\rangle$  und  $|\Phi\rangle$  und eine Metrik im Vektorraum definieren:

**Def. 1.12 (Abstand)** *Der Abstand zweier Vektoren  $|\Psi\rangle, |\Phi\rangle$  ist definiert durch:*

$$d(\Phi, \Psi) := \|\Phi - \Psi\| \quad (1.16)$$

Diese Abstandsdefinition erfüllt die notwendigen Bedingungen einer Metrik:

1.  $d(\Phi, \Psi) \geq 0 ; d(\Phi, \Psi) = 0 \Leftrightarrow |\Psi\rangle = |\Phi\rangle$
2.  $d(\Phi, \Psi) \leq d(\Phi, \chi) + d(\chi, \Psi) \quad \forall \chi \in V$  (Dreiecksungleichung)
3.  $d(\Phi, \Psi) = d(\Psi, \Phi)$

Mit Hilfe des Abstands begriffes ist es erst möglich, über die Konvergenz von Folgen zu sprechen.

**Def. 1.13 (konvergente Folge)** *Eine Folge  $|\Phi_n\rangle$  mit  $|\Phi_n\rangle \in V, n \in \mathbb{N}$  heißt konvergent, wenn gilt:*

- $\exists |\Phi\rangle \in V$  mit
- $\lim_{n \rightarrow \infty} d(\Phi_n, \Phi) \rightarrow 0$
- $|\Phi\rangle$  ist eindeutig

**Def. 1.14 (Cauchy-Folge)** *Im Gegensatz dazu muß eine Cauchyfolge kein Grenzelement in  $V$  haben. Es muß aber gelten, daß  $d(\Phi_m, \Phi_n) \rightarrow 0$  für  $m, n \rightarrow \infty$ . Bzw.: Für jedes  $\epsilon > 0$  existiert ein  $N_\epsilon$  mit  $d(\Phi_m, \Phi_n) < \epsilon \forall n, m > N_\epsilon$*

Die Tatsache, daß der Abstand zwischen den Vektoren einer Cauchy-Folge gegen Null geht, heißt noch nicht, daß das Grenzelement existiert. Z.B. ist  $(1 + \frac{a}{n})^n$  eine Cauchy-Folge im Raum der rationalen Zahlen; das Grenzelement  $e^a$  existiert aber nicht in diesem Raum.

## 1.3 Lineare Operatoren

Ein Operator  $\hat{A}$  bildet Vektoren auf Vektoren ab.

D.h. Wenn  $|\Phi\rangle$  ein Vektor ist, ist auch  $|\Psi\rangle := \hat{A}|\Phi\rangle$  ein Vektor.

Ein Operator ist vollständig und ausschließlich durch seine Wirkung auf alle  $|\Phi\rangle \in V$  (bzw. alle Vektoren seines Definitionsbereiches) definiert.

Da wir es in der Quantenmechanik nur mit linearen Operatoren zu tun haben werden, werden wir sie in Zukunft einfach als Operatoren bezeichnen. Wir notieren Operatoren mit einem  $\hat{\phantom{x}}$ .

**Def. 1.15 (linearer Operator)** *Ein linearer Operator erfüllt*

$$\hat{A}(a|\Phi_1\rangle + b|\Phi_2\rangle) = a\hat{A}|\Phi_1\rangle + b\hat{A}|\Phi_2\rangle \quad (1.17)$$

Es genügt somit, die Wirkung eines Operators auf einen Satz von Basisvektoren zu kennen, da jeder beliebige Vektor als Linearkombination geschrieben werden kann.

Die Identität zweier Operatoren ( $\hat{A} = \hat{B}$ ) bedeutet, daß  $\hat{A}|\Phi\rangle = \hat{B}|\Phi\rangle$  für alle Vektoren aus dem gemeinsamen Definitionsbereich gilt.

**Def. 1.16** *Wir definieren weiter*

$$(\hat{A} + \hat{B})|\Phi\rangle = \hat{A}|\Phi\rangle + \hat{B}|\Phi\rangle \quad (1.18)$$

$$\hat{A}\hat{B}|\Phi\rangle = \hat{A}(\hat{B}|\Phi\rangle) \quad (1.19)$$

### 1.3.1 Der Kommutator

Die Operator-Multiplikation ist assoziativ  $\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C}$

aber im allgemeinen nicht kommutativ  $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$

Deswegen definieren wir die folgende, in der Quantenmechanik wesentliche, Größe

**Def. 1.17 (Kommutator)** *Der Kommutator zweier Operatoren  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  ist definiert als*

$$[\hat{A}, \hat{B}] := \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (1.20)$$

Eine Eigenschaft von Kommutatoren ist für praktische Rechnungen sehr nützlich

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \quad , \quad (1.21)$$

wobei  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  und  $\hat{C}$  beliebige Operatoren sind.

Beweis von Gl. (1.21):

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

**Def. 1.18 (Inverser Operator)** Das Inverse  $\hat{O}^{-1}$  eines Operators  $\hat{O}$  ist definiert als

$$\hat{O}\hat{O}^{-1} = \hat{O}^{-1}\hat{O} = \hat{\mathbb{1}} \quad (1.22)$$

Es existiert keineswegs immer das Inverse eines Operators! Es kann auch passieren, daß kein Inverses bzw. nur das Rechts- oder Linksinverse eines Operators existiert.

Weiter gilt

$$(\hat{A}\hat{B} \dots \hat{Z})^{-1} = \hat{Z}^{-1} \dots \hat{B}^{-1} \hat{A}^{-1} \quad (1.23)$$

### Beispiele für Operatoren

- Operatoren in Funktionenräumen sind oft Differential- oder Integraloperatoren. Z.B. können wir im Raum der differenzierbaren Funktionen definieren

$$\begin{aligned} \hat{D} &:= \frac{d}{dx} & \text{also: } \hat{D}f_{(x)} &:= \frac{df}{dx} \\ \hat{X} &:= x & \text{also: } \hat{X}f_{(x)} &:= xf_{(x)} \end{aligned}$$

Damit wird

$$\hat{D}\hat{X} = \hat{\mathbb{1}} + \hat{X}\hat{D}$$

Denn

$$\hat{D}\hat{X}f(x) = \frac{d}{dx}(xf(x)) = f(x) + x\frac{d}{dx}f(x) = \left(\hat{\mathbb{1}} + x\frac{d}{dx}\right)f(x)$$

Man erkennt nun

$$[\hat{D}, \hat{X}] = \hat{D}\hat{X} - \hat{X}\hat{D} = \hat{\mathbb{1}} \quad (1.24)$$

2. Eine wichtige Darstellung des Einheitsoperators  $\hat{\mathbb{1}}$  lässt sich finden, wenn man die Entwicklung von Vektoren in einer Basis genauer betrachtet. Es wurde bereits gezeigt, daß sich ein Vektor in einer Basis darstellen läßt durch

$$|\Phi\rangle = \sum_{i=1}^n \Phi_i |\Psi_i\rangle$$

und daß die Entwicklungskoeffizienten berechnet werden mit

$$\Phi_i = \langle \Psi_i | \Phi \rangle$$

Es ergibt sich damit durch Einsetzen

$$|\Phi\rangle = \sum_{i=1}^n \langle \Psi_i | \Phi \rangle |\Psi_i\rangle = \sum_{i=1}^n |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^n |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i | |\Phi\rangle$$

Der letzte Schritt ist wegen des eingeführten Dualraumes möglich, denn das Skalarprodukt läßt sich als eine Abbildungsvorschrift auf Vektoren  $|\Phi\rangle$  deuten, die mit dem Bra-Vektor  $\langle \Psi_i |$  bezeichnet wird. Ein Vergleich der linken und rechten Seite ergibt schließlich

$$\hat{\mathbb{1}} = \sum_{i=1}^n |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i | \quad (1.25)$$

Das Ergebnis ist für jede beliebige, orthonormale Basis gültig.

Jeder Operator in einem n-dimensionalen Vektorraum kann als eine  $n \times n$ -Matrix dargestellt werden.

Es sei

$$|\Phi\rangle = \sum_{i=1}^n \Phi_i |\Psi_i\rangle \quad ; \quad |\chi\rangle = \sum_{i=1}^n \chi_i |\Psi_i\rangle \quad ; \quad \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

$$\begin{aligned}\hat{M}|\Phi\rangle &= |\chi\rangle \\ \hat{M}\sum_{i=1}^n\Phi_i|\Psi_i\rangle &= \sum_{i=1}^n\chi_i|\Psi_i\rangle \\ \sum_{i=1}^n\Phi_i\hat{M}|\Psi_i\rangle &= \sum_{i=1}^n\chi_i|\Psi_i\rangle\end{aligned}$$

Multiplizieren von links mit  $\langle\Psi_j|$  liefert

$$\begin{aligned}\langle\Psi_j|\sum_{i=1}^n\Phi_i\hat{M}|\Psi_i\rangle &= \langle\Psi_j|\sum_{i=1}^n\chi_i|\Psi_i\rangle \\ \sum_{i=1}^n\Phi_i\langle\Psi_j|\hat{M}|\Psi_i\rangle &= \sum_{i=1}^n\chi_i\langle\Psi_j|\Psi_i\rangle = \sum_{i=1}^n\chi_i\delta_{ji} = \chi_j\end{aligned}$$

Bezeichnet man das Matrixelement  $\langle\Psi_j|\hat{M}|\Psi_i\rangle$  mit  $M_{ji}$  so läßt sich die Gleichung in der Basis  $|\Psi_i\rangle$  schreiben als

$$\chi_i = \sum_j M_{ij}\Phi_j \quad \text{bzw.} \quad \vec{\chi} = M\vec{\Phi}$$

Dasselbe kann für  $\infty$ -dimensionale Vektorräume gemacht werden. Wir müssen hierbei jedoch auf die Konvergenz von unendlichen Summen achten, deshalb wird dieser Punkt erst später diskutiert.

### 1.3.2 Adjungierter Operator

Wir wissen bereits, wie ein Operator nach rechts wirkt (nämlich gemäß seiner Definition). Wir wollen nun auch eine Wirkung des Operators nach links definieren. Diese definiert sich über

$$\left(\langle\Phi|\hat{A}\right)|\Psi\rangle \stackrel{!}{=} \langle\Phi|\left(\hat{A}|\Psi\rangle\right)$$

Wenn wir nun  $\hat{A}|\Psi\rangle = |\omega\rangle$  nennen, so existiert der dazugehörige Bra-Vektor  $\langle\omega| = \langle\Psi|\hat{A}^\dagger$ . Dieser definiert den adjungierten Operator  $\hat{A}^\dagger$ . Ein Beweis für die Existenz und Eindeutigkeit des adjungierten Operators findet sich in diversen Lehrbüchern.

Eine äquivalente Definition ist

**Def. 1.19 (adjungierter Operator)** *Der adjungierte Operator  $\hat{A}^\dagger$  ist definiert durch*

$$\langle\chi|\hat{A}|\Psi\rangle = \langle\chi|\omega\rangle = \langle\omega|\chi\rangle^* = \langle\Psi|\hat{A}^\dagger|\chi\rangle^* \quad (1.26)$$

Aus dieser Definition folgen unmittelbar folgende Rechenregeln

$$\begin{aligned}(c\hat{A})^\dagger &= c^* \hat{A}^\dagger \\ (\hat{A} + \hat{B})^\dagger &= \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger = \hat{B}^\dagger + \hat{A}^\dagger \\ (\hat{A}\hat{B}\dots\hat{Z})^\dagger &= \hat{Z}^\dagger \dots \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger\end{aligned}\tag{1.27}$$

**Beispiel:** Als Übung beweisen wir die letzte dieser Gleichungen.

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

Als Zwischenschritt wurde  $\langle \tilde{\Psi} | := \langle \Psi | \hat{A}$  definiert und daraus auf  $|\tilde{\Psi}\rangle = \hat{A}^\dagger |\Psi\rangle$  geschlossen.

Neben dem inneren Produkt, das zwei Vektoren in einen Skalar abbildet, gibt es auch das äußere Produkt, das zwei Vektoren auf einen Operator abbildet.

**Def. 1.20 (äußeres Produkt)** Das äußere Produkt zweier Vektoren  $|\Psi\rangle, |\Phi\rangle$  ist definiert als

$$|\Psi\rangle\langle\Phi| \quad .\tag{1.28}$$

Es besitzt die Eigenschaft

$$|\Psi\rangle\langle\Phi| = (|\Phi\rangle\langle\Psi|)^\dagger\tag{1.29}$$

Die Wirkung dieses Operators auf einen Vektor  $|\chi\rangle$  ist

$$\left(|\Psi\rangle\langle\Phi|\right)|\chi\rangle = |\Psi\rangle\left(\langle\Phi|\chi\rangle\right)$$

### 1.3.3 Der Projektionsoperator

**Def. 1.21 (Projektionsoperator)** Ein Projektionsoperator ist definiert über die Eigenschaft  $\hat{P}^2 = \hat{P}$  (Idempotenz).

Wir beweisen leicht, daß  $\hat{P} := |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|$  ein Projektionsoperator ist, wenn  $\|\Psi_i\| = 1$  gilt.

$$\hat{P}_i^2 = |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| \cdot |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| = |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| = |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| = \hat{P}_i$$

Der Einheitsoperator Gl. (1.25) ist ebenfalls ein Projektionsoperator, denn es gilt  $\hat{\mathbb{1}}^2 = \hat{\mathbb{1}}$

Auch  $\hat{P} = \sum_{i=1}^L |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|$  mit  $\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle = \delta_{ij}$  ist ein Projektionsoperator. Er projiziert in den Unterraum, der durch die Vektoren  $|\Psi_i\rangle$  ( $i = 1, \dots, L$ ) aufgespannt wird.

$$\hat{P}^2 = \sum_{i,j=1}^L |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i||\Psi_j\rangle\langle\Psi_j| = \sum_{i,j=1}^L |\Psi_i\rangle\delta_{ij}\langle\Psi_j| = \sum_{i=1}^L |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| = \hat{P}$$

Die Wirkung des Projektionsoperators wird durch folgendes Beispiel veranschaulicht.

**Beispiel:**

Betrachte  $|\Phi\rangle$  in einem  $n$ -dimensionalen Vektorraum mit der Basis  $|\Psi_i\rangle$

$$|\Phi\rangle = \sum_{i=1}^n \Phi_i |\Psi_i\rangle$$

Nun wird folgender Projektionsoperator angewandt

$$\begin{aligned} \hat{P} &= \sum_{j=1}^L |\Psi_j\rangle\langle\Psi_j| \quad L \leq n \\ \hat{P}|\Phi\rangle &= \sum_{i=1}^n \Phi_i \left( \sum_{j=1}^L |\Psi_j\rangle\langle\Psi_j| \right) |\Psi_i\rangle \\ &= \sum_{i=1}^n \Phi_i \left( \sum_{j=1}^L |\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|\Psi_i\rangle \right) \\ &= \sum_{i=1}^n \Phi_i \sum_{j=1}^L |\Psi_j\rangle\delta_{ij} \\ &= \sum_{j=1}^L \Phi_j |\Psi_j\rangle \end{aligned}$$

Es wird also der Anteil der orthonormalen Vektoren herausprojiziert, der in  $\hat{P}$  enthalten ist. Die Abbildung 1.1 veranschaulicht den Sachverhalt für Vektoren des  $\mathbb{R}^3$ .

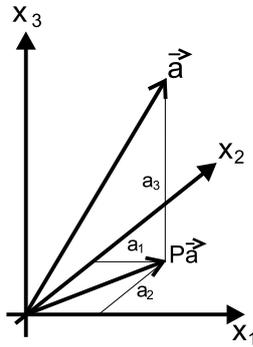


Abbildung 1.1: Projektion auf einen Unterraum

### 1.3.4 Die Spur eines Operators

**Def. 1.22 (Spur)** Die Spur eines Operators ist definiert als

$$Sp(\hat{A}) := \sum_{i=1}^n \langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_i \rangle$$

Hierbei ist  $|\Psi_i\rangle$  eine beliebige Orthonormalbasis.

**Theorem 1.4** Die Spur eines Operators ist in jeder Basis gleich.

**Beweis:**

alte Orthonormalbasis:  $|\Psi_i\rangle$

neue Orthonormalbasis:  $|\Phi_i\rangle$

$$\begin{aligned} \sum_i \langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_i \rangle &= \sum_i \langle \Psi_i | \hat{A} \left( \sum_j |\Phi_j\rangle \langle \Phi_j| \right) | \Psi_i \rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle \Psi_i | \hat{A} | \Phi_j \rangle \langle \Phi_j | \Psi_i \rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle \Phi_j | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \hat{A} | \Phi_j \rangle \\ &= \sum_j \langle \Phi_j | \left( \sum_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \right) \hat{A} | \Phi_j \rangle \\ &= \sum_j \langle \Phi_j | \hat{A} | \Phi_j \rangle \end{aligned}$$

**Theorem 1.5** Die Spur ist invariant bezüglich zyklischer Vertauschung.

$$Sp(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\dots\hat{Z}) = Sp(\hat{B}\hat{C}\dots\hat{Z}\hat{A}) = Sp(\hat{C}\dots\hat{Z}\hat{A}\hat{B}) \quad (1.30)$$

**Beweis:**

$$\begin{aligned}
Sp(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\dots) &= \sum_i \langle \Psi_i | \hat{A}\hat{B}\hat{C}\dots | \Psi_i \rangle = \sum_i \langle \Psi_i | \hat{A} \hat{\mathbb{1}} \hat{B}\hat{C}\dots | \Psi_i \rangle \\
&= \sum_i \langle \Psi_i | \hat{A} \left( \sum_j |\Psi_j\rangle \langle \Psi_j| \right) \hat{B}\hat{C}\dots | \Psi_i \rangle \\
&= \sum_{i,j} \langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \hat{B}\hat{C}\dots | \Psi_i \rangle \\
&= \sum_{i,j} \langle \Psi_j | \hat{B}\hat{C}\dots | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_j \rangle \\
&= \sum_j \langle \Psi_j | \hat{B}\hat{C}\dots \left( \sum_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \right) \hat{A} | \Psi_i \rangle \\
&= \sum_j \langle \Psi_j | \hat{B}\hat{C}\dots \hat{\mathbb{1}} \hat{A} | \Psi_i \rangle = \sum_j \langle \Psi_j | \hat{B}\hat{C}\dots \hat{A} | \Psi_i \rangle \\
Sp(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\dots) &= Sp(\hat{B}\hat{C}\dots \hat{A}) \\
&\text{etc}
\end{aligned}$$

### 1.3.5 Selbstdjungierte Operatoren

**Def. 1.23 (hermitesche Operatoren)** Ein Operator, der gleich seinem adjungierten Operator ist, heißt hermitesch. Es gilt also

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger$$

$$d.h.: \langle \Phi | \hat{A} | \Psi \rangle = \left( \langle \Psi | \hat{A} | \Phi \rangle \right)^* \quad \forall |\Phi\rangle, |\Psi\rangle \in V$$

Für hermitesche Matrizen gilt  $M_{ij} = M_{ji}^*$ .

**Def. 1.24 (selbstdjungierte Operatoren)** Ein hermitescher Operator  $\hat{A}$ , für den der Definitionsbereich von  $\hat{A}$  mit dem Definitionsbereich von  $\hat{A}^\dagger$  übereinstimmt, heißt selbstdjungiert. Der Definitionsbereich ist die Menge der Vektoren  $\{|\Psi\rangle\}$ , für die  $\hat{A}|\Psi\rangle$  definiert ist.

Der Unterschied zwischen hermiteschen und selbstdjungierten Operatoren wird nur in  $\infty$ -dimensionalen Räumen wichtig. Wir werden im folgenden daher immer den Begriff hermitesch verwenden, und auf den feinen Unterschied verweisen, wenn es nötig ist.

**Theorem 1.6** Bereits die Diagonalterme eines Operators legen die Hermitezität fest.

$$\begin{array}{l} \text{Wenn} \quad \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle^* \quad \forall |\Psi\rangle \in V \\ \text{Dann gilt} \quad \hat{A} = \hat{A}^\dagger \end{array}$$

**Beweis:**

Betrachte  $|\Psi\rangle = a|\Phi_1\rangle + b|\Phi_2\rangle \quad a, b \in \mathbb{C}$

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \underbrace{|a|^2 \langle \Phi_1 | \hat{A} | \Phi_1 \rangle}_{T_1} + \underbrace{|b|^2 \langle \Phi_2 | \hat{A} | \Phi_2 \rangle}_{T_2} + \underbrace{a^* b \langle \Phi_1 | \hat{A} | \Phi_2 \rangle}_{T_3} + \underbrace{ab^* \langle \Phi_2 | \hat{A} | \Phi_1 \rangle}_{T_4}$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle^* &\Rightarrow \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle \in \mathbb{R} \\ |a|^2, |b|^2 \in \mathbb{R}; \langle \Phi_j | \hat{A} | \Phi_j \rangle \in \mathbb{R} &\Rightarrow T_1, T_2 \in \mathbb{R} \\ &\Rightarrow T_3 + T_4 \in \mathbb{R} \end{aligned}$$

Da die obige Gleichung für beliebige  $|\Psi\rangle \in V$  gilt, sollte sie insbesondere für  $(a = 1, b = 1)$  und  $(a = 1, b = i)$  gelten

1.  $a = b = 1$ :

$$\Rightarrow \langle \Phi_1 | \hat{A} | \Phi_2 \rangle + \langle \Phi_2 | \hat{A} | \Phi_1 \rangle \stackrel{!}{=} \langle \Phi_1 | \hat{A} | \Phi_2 \rangle^* + \langle \Phi_2 | \hat{A} | \Phi_1 \rangle^* \quad (1.31)$$

2.  $a = 1$   $b = i$ :

$$\begin{aligned} \Rightarrow i \left( \langle \Phi_1 | \hat{A} | \Phi_2 \rangle - \langle \Phi_2 | \hat{A} | \Phi_1 \rangle \right) &\stackrel{!}{=} -i \left( \langle \Phi_1 | \hat{A} | \Phi_2 \rangle^* - \langle \Phi_2 | \hat{A} | \Phi_1 \rangle^* \right) \\ \langle \Phi_1 | \hat{A} | \Phi_2 \rangle - \langle \Phi_2 | \hat{A} | \Phi_1 \rangle &\stackrel{!}{=} \langle \Phi_2 | \hat{A} | \Phi_1 \rangle^* - \langle \Phi_1 | \hat{A} | \Phi_2 \rangle^* \quad (1.32) \end{aligned}$$

Addition von Gl. (1.31) und Gl. (1.32) liefert  $\langle \Phi_1 | \hat{A} | \Phi_2 \rangle = \langle \Phi_2 | \hat{A} | \Phi_1 \rangle^*$ .

Die bemerkenswerte Tatsache, daß aus der Annahme der Spezialfälle für die Diagonalelemente der Allgemeinfall folgt, liegt daran, daß komplexwertige Skalare verwendet wurden. Im rein Reellen geht das nicht.

**Def. 1.25 (anti-hermitesche Operatoren)** Ein Operator heißt anti-hermitesch, wenn

$$\hat{A} = -\hat{A}^\dagger \quad .$$

Ein wichtiges Beispiel eines anti-hermiteschen Operators ist der Kommutator  $[\hat{A}, \hat{B}]$  zweier hermitescher Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$

$$[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger = (\hat{A}\hat{B})^\dagger - (\hat{B}\hat{A})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger - \hat{A}^\dagger \hat{B}^\dagger = \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} = -[\hat{A}, \hat{B}] \quad (1.33)$$

### 1.3.6 Unitäre Operatoren

**Def. 1.26 (unitäre Operatoren)** Ein Operator  $\hat{U}$  heißt unitär, wenn

$$\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{\mathbb{1}} = \hat{U} \hat{U}^\dagger$$

Eine wichtige Eigenschaft unitärer Operatoren ist  $\|\hat{U}\Phi\| = \|\Phi\|$

Unitäre Transformationen entsprechen Drehungen oder Spiegelungen. Sie bilden Basistransformationen von einer Orthonormalbasis zu einer neuen Orthonormalbasis, denn

$$\begin{aligned} \text{alte Orthonormalbasis:} & \quad |\Psi_i\rangle \\ \text{neue Orthonormalbasis:} & \quad \hat{U}|\Psi_i\rangle = |\tilde{\Psi}_i\rangle \\ \Rightarrow \langle \tilde{\Psi}_i | \tilde{\Psi}_j \rangle &= \langle \Psi_i | \underbrace{\hat{U}^\dagger \hat{U}}_{=\hat{\mathbb{1}}} | \Psi_j \rangle = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} \end{aligned}$$

Die Spur eines Operators ist invariant gegenüber unitären Transformationen, denn es gilt

$$Sp(\hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}) = Sp(\hat{A} \hat{U} \hat{U}^\dagger) = Sp(\hat{A} \hat{1}) = Sp(\hat{A})$$

**Bemerkung:**

Für hermitesche, anti-hermitesche und unitäre Operatoren läßt sich eine Analogie zu den komplexen Zahlen herstellen: Ein hermitescher Operator entspricht einer reellen Zahl, ein antihermitescher Operator einer rein imaginären Zahl, und ein unitärer Operator entspricht einer komplexen Zahl auf dem Einheitskreis ( $e^{i\varphi}$ ).

### 1.3.7 Aktive und passive Transformationen

Wir unterwerfen alle Vektoren  $|\Psi_i\rangle$  eines Vektorraumes einer unitären Transformation  $U$

$$|\Psi\rangle \rightarrow U|\Psi\rangle \quad .$$

Bei dieser Transformation modifizieren sich die Matrixelemente eines Operators  $\hat{A}$  wie folgt

$$\langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_j \rangle \rightarrow \langle \Psi_i | \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U} | \Psi_j \rangle \quad .$$

Das heißt, wir erhalten dasselbe Ergebnis, wenn wir die Vektoren nicht verändern und dafür alle Operatoren gemäß

$$\hat{A} \rightarrow \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}$$

transformieren.

Den ersten Fall nennt man eine AKTIVE TRANSFORMATION und den zweiten eine PASSIVE TRANSFORMATION. Diese Bezeichnung ist in Bezug auf die Vektoren zu sehen, je nachdem ob an ihnen aktiv etwas getan wird oder eben passiv.

## 1.4 Eigenwertprobleme

Eigenwertprobleme spielen in der Quantenmechanik eine Schlüsselrolle. Sie sagen z.B. aus, welche Werte bei einer Messung überhaupt beobachtet werden können.

### 1.4.1 Das Eigenwertproblem

**Def. 1.27 (Eigenwert, -vektor)** Wenn für einen Operator  $\hat{A}$  und einen Vektor  $|\Phi\rangle$  aus  $V$ , der nicht der Nullvektor ist, gilt

$$\hat{A}|\Phi\rangle = a|\Phi\rangle \quad \text{mit } a \in \mathbb{C} \quad ,$$

dann nennt man  $|\Phi\rangle$  Eigenvektor von  $\hat{A}$  zum Eigenwert  $a$ .

Aus der antilinearen Beziehung zwischen Bra- und Ket-Vektoren (1.14) und der Definition des adjungierten Operators (1.26) folgt:

$$\langle\Phi|\hat{A}^\dagger = a^*\langle\Phi|$$

**Theorem 1.7** Für hermitesche Operatoren gilt:

- a) Hermitesche Operatoren haben nur reelle Eigenwerte.
- b) Eigenvektoren zu unterschiedlichen Eigenwerten sind orthogonal.
- c) Eigenvektoren zu gleichen (entarteten) Eigenwerten können immer orthogonal gewählt werden.
- d) Die Eigenvektoren eines hermiteschen Operators in einem abzählbaren Vektorraum bilden eine vollständige Basis (vollständigen Satz von Eigenzuständen).

**Beweis:**

- a) Für hermitesche Operatoren gilt:

$$\begin{aligned}\langle\Phi|\hat{A}|\Phi\rangle &= \langle\Phi|\hat{A}|\Phi\rangle^* \\ \langle\Phi|a|\Phi\rangle &= \langle\Phi|a|\Phi\rangle^* \\ a\langle\Phi|\Phi\rangle &= a^*\langle\Phi|\Phi\rangle \\ a &= a^*\end{aligned}$$

- b) Betrachte zwei Eigenvektoren  $|\Phi_1\rangle, |\Phi_2\rangle$  von  $\hat{A}$  mit den Eigenwerten  $a_1, a_2$ :

$$\begin{aligned}\hat{A}|\Phi_1\rangle &= a_1|\Phi_1\rangle \\ \hat{A}|\Phi_2\rangle &= a_2|\Phi_2\rangle\end{aligned} .$$

Da  $\hat{A}$  hermitesch ist, gilt:

$$\begin{aligned}\langle\Phi_1|\hat{A}|\Phi_2\rangle &= \langle\Phi_2|\hat{A}|\Phi_1\rangle^* \\ \langle\Phi_1|a_2|\Phi_2\rangle &= \langle\Phi_2|a_1|\Phi_1\rangle^* \\ a_2\langle\Phi_1|\Phi_2\rangle &= a_1^*\langle\Phi_2|\Phi_1\rangle^* \\ a_2\langle\Phi_1|\Phi_2\rangle &= a_1\langle\Phi_1|\Phi_2\rangle\end{aligned} .$$

Für  $a_1 \neq a_2$  folgt:  $\langle\Phi_1|\Phi_2\rangle = 0$ , Zustände zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal.

- c) Wir betrachten nun den Fall der Entartung. O.B.d.A. können wir die Zustände umnummerieren, so daß die ersten  $L$  Eigenwerte entartet sind  $a_1 = a_2 = \dots = a_L = a$ . Jede Linearkombination der Eigenvektoren  $|\Phi_1\rangle \dots |\Phi_L\rangle$  ist ebenfalls Eigenvektor von  $\hat{A}$  zum Eigenwert  $a$ :

$$\begin{aligned}|\Psi\rangle &= \sum_{i=1}^L c_i |\Phi_i\rangle \\ \hat{A}|\Psi\rangle &= \hat{A} \sum_{i=1}^L c_i |\Phi_i\rangle = \sum_{i=1}^L c_i \hat{A} |\Phi_i\rangle = \sum_{i=1}^L c_i a |\Phi_i\rangle = a \sum_{i=1}^L c_i |\Phi_i\rangle = a |\Psi\rangle\end{aligned}$$

Linear unabhängige Vektoren ( $|\Phi_1\rangle \dots |\Phi_L\rangle$ ) lassen sich aber immer orthogonalisieren! Wir können also in dem Unterraum orthogonale Zustände konstruieren. Vorausgesetzt, die Zustände haben eine endliche Norm, so können sie auch auf eins normiert werden. In dem Fall können wir immer eine Orthonormalbasis aufstellen.

- d) Es wird häufig stillschweigend angenommen, daß die Eigenzustände eines hermiteschen Operators eine vollständige Basis bilden, d.h. den Raum vollständig aufspannen. Das ist nicht notwendig der Fall und muß noch separat untersucht werden. Für endlich-dimensionale Vektorräume kann das in der Tat gezeigt werden. Für  $\infty$ -dimensionale Vektorräume ist das nicht immer der Fall, wie wir später sehen werden.

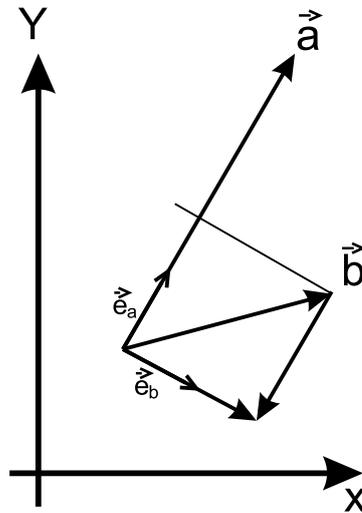


Abbildung 1.2: Orthonormierung nach Gram-Schmidt

## 1.4.2 Zwei Orthogonalisierungsverfahren

Im Nachfolgenden bezeichnet  $\hat{\Phi}$  orthonormierte Vektoren.

### 1. Das Verfahren nach Gram-Schmidt

Bei diesem iterativen Verfahren wird zuerst ein Vektor normiert. Dann wird von einem zweiten Vektor die Komponente in Richtung des ersten abgezogen, und das Ergebnis wird ebenfalls normiert. Vom nächsten Vektor werden alle Komponenten in die bereits normierten Richtungen abgezogen, bevor normiert wird. Das Verfahren wird durchgeführt, bis alle Vektoren orthonormiert sind. Abbildung 1 veranschaulicht das Verfahren.

$$\begin{aligned}
 |\hat{\Phi}_1\rangle &= \frac{|\Phi_1\rangle}{\|\Phi_1\|} \\
 n > 1: |\tilde{\Phi}_n\rangle &= |\Phi_n\rangle - \sum_{i=1}^{n-1} |\hat{\Phi}_i\rangle \langle \hat{\Phi}_i | \Phi_n \rangle \\
 |\hat{\Phi}_n\rangle &= \frac{|\tilde{\Phi}_n\rangle}{\|\tilde{\Phi}_n\|}
 \end{aligned}$$

Für alle  $j < n$  gilt  $|\hat{\Phi}_n\rangle \perp |\hat{\Phi}_j\rangle$ , was wir mittels vollständiger Induktion

beweisen wollen: Induktionsanfang:

$$\langle \hat{\Phi}_1 | \hat{\Phi}_2 \rangle = \left( \langle \hat{\Phi}_1 | \Phi_2 \rangle - \underbrace{\langle \hat{\Phi}_1 | \hat{\Phi}_1 \rangle}_{=1} \langle \hat{\Phi}_1 | \Phi_2 \rangle \right) \frac{1}{\|\tilde{\Phi}_2\|} = 0$$

Induktionsannahme:

$$\langle \hat{\Phi}_j | \hat{\Phi}_i \rangle = \delta_{ji} \quad \forall j, i \leq n$$

Induktionsschluß ( $j \leq n$ ):

$$\begin{aligned} \langle \hat{\Phi}_j | \hat{\Phi}_{n+1} \rangle &= \left( \langle \hat{\Phi}_j | \Phi_{n+1} \rangle - \sum_{i=1}^n \underbrace{\langle \hat{\Phi}_j | \hat{\Phi}_i \rangle}_{\delta_{ij}} \langle \hat{\Phi}_i | \Phi_{n+1} \rangle \right) \frac{1}{\|\tilde{\Phi}_{n+1}\|} \\ &= \left( \langle \hat{\Phi}_j | \Phi_{n+1} \rangle - \langle \hat{\Phi}_j | \Phi_{n+1} \rangle \right) \frac{1}{\|\tilde{\Phi}_{n+1}\|} = 0 \\ \Rightarrow \langle \hat{\Phi}_j | \hat{\Phi}_m \rangle &= \delta_{jm} \quad \forall j, m \leq n+1 \end{aligned}$$

## 2. Löwdin-Orthogonalisierung

Dieses in der Quantenchemie oft eingesetzte Verfahren kann in vielen Fällen besonders nützlich sein.

Wir definieren die Überlapp-Matrix:  $S_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle$ , mit der man orthonormierte Vektoren über die lineare Transformation

$$|\hat{\Phi}_l\rangle = \sum_{i=1}^n \left( S^{-\frac{1}{2}} \right)_{li} |\Phi_i\rangle \quad (1.34)$$

erhält. **Beweis:**

$$\begin{aligned} \langle \hat{\Phi}_l | \hat{\Phi}_{l'} \rangle &= \sum_{i,j} \left( S^{-\frac{1}{2}} \right)_{li}^* \left( S^{-\frac{1}{2}} \right)_{l'j} \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle \\ &= \sum_{i,j} \left( S^{-\frac{1}{2}} \right)_{il} \left( S^{-\frac{1}{2}} \right)_{l'j} \left( S \right)_{ji} \\ &= \sum_{i,j} \left( S^{-\frac{1}{2}} \right)_{l'j} \left( S \right)_{ji} \left( S^{-\frac{1}{2}} \right)_{il} \\ &= \left( S^{-\frac{1}{2}} \cdot S \cdot S^{-\frac{1}{2}} \right)_{l'l} = (\hat{\mathbb{1}})_{l'l} = \delta_{l'l} \end{aligned}$$

Es wurde ausgenutzt, daß  $S^{-\frac{1}{2}}$  hermitesch ist, da  $S$  diese Eigenschaft hat. Natürlich darf  $S$  keinen Eigenwert Null besitzen, da sonst die Inverse nicht existiert. Das ist dann und nur dann erfüllt, wenn die ursprünglichen Vektoren linear unabhängig sind. Anderenfalls spannen die ursprünglichen Vektoren nicht den ganzen Raum auf und

es kann aus ihnen dann auch keine vollständige Orthonormalbasis konstruiert werden.

**Beispiel:**

Wir betrachten das Eigenwertproblem eines beliebigen hermiteschen Operators  $\hat{A}$  ( $\hat{A}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ ) in einer nicht orthogonalen Basis  $|\Phi_i\rangle$ .

Der Eigenvektor läßt sich in dieser Basis schreiben als:  $|\Psi\rangle = \sum_i c_i |\Phi_i\rangle$

$$\begin{aligned} \hat{A} \sum_i c_i |\Phi_i\rangle &= \sum_i c_i \hat{A} |\Phi_i\rangle = E \sum_i c_i |\Phi_i\rangle \\ \langle \Phi_j | \sum_i c_i \hat{A} |\Phi_i\rangle &= \langle \Phi_j | E \sum_i c_i |\Phi_i\rangle \\ \sum_i c_i \underbrace{\langle \Phi_j | \hat{A} | \Phi_i \rangle}_{A_{ji}} &= E \sum_i c_i \underbrace{\langle \Phi_j | \Phi_i \rangle}_{S_{ji}} \end{aligned}$$

In einer nicht orthogonalen Basis erhalten wir also das verallgemeinerte Eigenwertproblem:

$$A\vec{c} = ES\vec{c}$$

Verwenden wir statt dessen die Löwdin-orthogonalisierte Basis  $\hat{\Phi}$  so erhalten wir

$$(S^{-\frac{1}{2}}AS^{-\frac{1}{2}}) \cdot \vec{c} = E\vec{c}$$

**Abschließende Bemerkung:**

Das Theorem 1.7 gilt nur für hermitesche Operatoren! Es kann im allgemeinen passieren, daß die Säkulargleichung  $\det(H - \lambda 1)$  in  $\lambda$  eine  $n$ -fache Wurzel (Eigenwert) besitzt, aber der Entartungsgrad dieses Eigenwertes nur  $m < n$  ist. Wir wollen diese beiden Punkte am Beispiel der  $2 \times 2$ -Matrix

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ \epsilon^2 & 0 \end{pmatrix}$$

studieren. Um das Eigenwertproblem der Matrix zu lösen, benötigen wir die Nullstellen des charakteristischen Polynoms (Säkulargleichung):

$$\begin{aligned} \left| \begin{pmatrix} -\lambda & 1 \\ \epsilon^2 & -\lambda \end{pmatrix} \right| &= \lambda^2 - \epsilon^2 \stackrel{!}{=} 0 \\ \text{Eigenwerte:} & \lambda = \pm\epsilon \\ \text{Eigenvektoren:} & \begin{pmatrix} 1 \\ \pm\epsilon \end{pmatrix} \end{aligned}$$



Abbildung 1.3: Eigenvektoren zu  $\epsilon > 0$  (a) und  $\epsilon = 0$  (b)

Im Grenzfall  $\epsilon \rightarrow 0$  geht die Matrix über in

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} .$$

Das charakteristische Polynom hat eine zweifache Nullstelle bei  $\lambda = 0$ . Es existiert aber nur noch ein Eigenvektor  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ .

### 1.4.3 Spektraltheorem

Wir werden uns in diesem Abschnitt ausführlich mit vollständigen Basissystemen und deren Nutzen auseinandersetzen. Zunächst werden wir uns mit endlichen Vektorräumen beschäftigen. Die Erweiterung auf  $\infty$ -dimensionale (abzählbare, bzw. überabzählbare) Vektorräume werden wir im Anschluß diskutieren. Wir wissen bereits, daß in endlichen Vektorräumen vollständige, orthonormale Basissysteme existieren  $\{|\Psi_i\rangle\}$ , die es erlauben, den Einheitsoperator Gl. (1.25) wie folgt auszudrücken

$$\hat{\mathbb{1}} = \sum_{i=1}^n |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| \quad . \quad (1.35)$$

Jeder hermitesche Operator  $\hat{A}$  kann außerdem über seine Eigenwerte und Eigenvektoren

$$\hat{A}|\Psi_i\rangle = a_i|\Psi_i\rangle \quad ,$$

die eine vollständige Orthonormalbasis bilden, in der SPEKTRALDARSTELLUNG ausgedrückt werden:

$$\hat{A} = \sum_{i=1}^n a_i|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| \quad (1.36)$$

**Beweis:**

$$\begin{aligned}
 \hat{A} &= \hat{\mathbb{1}} \hat{A} \hat{\mathbb{1}} = \sum_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \hat{A} \sum_j |\Psi_j\rangle \langle \Psi_j| \\
 &= \sum_{i,j} |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \underbrace{\hat{A} |\Psi_j\rangle}_{a_j |\Psi_j\rangle} \langle \Psi_j| \\
 &= \sum_{i,j} a_j |\Psi_i\rangle \underbrace{\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle}_{\delta_{ij}} \langle \Psi_j| = \sum_{i=1}^n a_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i|
 \end{aligned}$$

## Funktionen von Operatoren

Wir wollen nun zu den hermiteschen Operatoren auch Funktionen dieser Operatoren einführen. Die Bedeutung der Operatorfunktion  $\hat{A}^n$   $n \in \mathbb{N}$  ist sofort einsichtig und bedarf keiner weiteren Definition. Es ist die mehrfache Anwendung des Operators  $\hat{A}$  ( $\hat{A}\hat{A}\dots$ ).

Es muß jedoch erst definiert werden, was man unter einer Funktion eines Operators versteht. Jede analytische Funktion einer komplexen Variablen  $x$  läßt sich als Potenzreihe schreiben:  $\sum_{i=0}^{\infty} c_i x^i$ . Man erweitert nun die Wirkung dieser Funktionen auf Operatoren mit der naheliegenden Definition:

**Def. 1.28 (Funktion eines Operators)**

$$f(\hat{A}) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \hat{A}^i \quad (1.37)$$

Die  $c_i$  übernimmt man aus der Reihenentwicklung der Funktion  $f(x)$  für  $x \in \mathbb{C}$ .

Diese Definition ist für praktische Rechnungen weniger geeignet als die SPEKTRALDARSTELLUNG, die wir nun ableiten werden. Für ganzzahlige Potenzen gilt:

$$\hat{A}^m = \sum_{j=1}^n a_j^m |a_j\rangle \langle a_j| \quad (1.38)$$

**Beweis:** Vollständige Induktion

$$\begin{aligned}
 \text{Induktionsanfang } (m = 0): \quad \hat{A}^0 &= \hat{\mathbb{1}} \\
 \text{Induktionsannahme:} \quad \hat{A}^m &= \sum_{j=1}^n a_j^m |a_j\rangle \langle a_j| \quad \forall m \leq M
 \end{aligned}$$

$$\hat{A}^{M+1} = \hat{A}^M \hat{A} = \sum_{j=1}^n a_j^M |a_j\rangle \underbrace{\langle a_j | \hat{A}}_{\langle a_j | a_j^* = \langle a_j | a_j} = \sum_{j=1}^n a_j^{M+1} |a_j\rangle \langle a_j|$$

*q.e.d.*

Mit Gl. (1.37) und 1.38 ergibt sich für Operator-Funktionen:

$$f(\hat{A}) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \hat{A}^i = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \sum_{j=1}^n a_j^i |a_j\rangle \langle a_j| = \sum_{j=1}^n \underbrace{\left( \sum_{i=0}^{\infty} c_i a_j^i \right)}_{f(a_j)} |a_j\rangle \langle a_j|$$

$$f(\hat{A}) = \sum_{i=1}^n f(a_i) |a_i\rangle \langle a_i| \quad (1.39)$$

Wenn wir Gl. (1.39) als Definition der Funktion eines Operators verwenden, können wir auch nichtanalytische Funktionen  $f$  zulassen.

Wir fassen die Ergebnisse für Operatoren in abzählbaren Vektorräumen zusammen:

SPEKTRALDARSTELLUNG IN ABZÄHLBAREN VEKTORRÄUMEN	
$\hat{\mathbb{1}} = \sum_i  \varphi_i\rangle \langle \varphi_i $	(1.40a)
$\hat{A} = \sum_i a_i  \varphi_i\rangle \langle \varphi_i $	(1.40b)
$f(\hat{A}) = \sum_i f(a_i)  \varphi_i\rangle \langle \varphi_i $	(1.40c)

Die Gleichung (1.40c) enthält die beiden anderen Gleichungen als Spezialfälle. Allerdings folgen die Gleichungen (1.40a) und (1.40b) aus den elementaren Eigenschaften der linearen Vektorräume, wohingegen Gl. (1.40c) eine weitere Definition zugrunde liegt. Aus Gl. (1.37) leitet man leicht das Verhalten von Funktionen bei Transformationen

$$f(\hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}) = \hat{U}^\dagger f(\hat{A}) \hat{U} \quad (1.41)$$

mit einem unitären Operator  $\hat{U}$  ab.

Nicht nur in der Q.M. sondern auch in anderen Gebieten spielen Funktionen von Matrizen eine wichtige Rolle. Deshalb soll die Spektraldarstellung für Matrizen explizit untersucht werden. Wir betrachten die Darstellung der Operatoren in einer Orthonormalbasis  $\{|\Phi_i\rangle\}$ .

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_i | f(\hat{A}) | \Phi_j \rangle &= \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} \langle \Phi_i | \hat{A}^{\nu} | \Phi_j \rangle \\
 \langle \Phi_i | \hat{\mathbb{1}} | \Phi_j \rangle &= \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij} \\
 \langle \Phi_i | \hat{A} | \Phi_j \rangle &= A_{ij} \\
 \langle \Phi_i | \hat{A} \hat{A} | \Phi_j \rangle &= \langle \Phi_i | \hat{A} \hat{\mathbb{1}} \hat{A} | \Phi_j \rangle = \langle \Phi_i | \hat{A} \sum_{l=1}^n |\Phi_l\rangle \langle \Phi_l| \hat{A} | \Phi_j \rangle \\
 &= \sum_{l=1}^n \langle \Phi_i | \hat{A} | \Phi_l \rangle \langle \Phi_l | \hat{A} | \Phi_j \rangle = \sum_{l=1}^n A_{il} A_{lj} = (AA)_{ij} = (A^2)_{ij} \\
 &\vdots \\
 \langle \Phi_i | \hat{A}^{\nu} | \Phi_j \rangle &= (A^{\nu})_{ij} \\
 \langle \Phi_i | f(\hat{A}) | \Phi_j \rangle &= (f(A))_{ij} \\
 \text{z.B.: } \langle \Phi_i | e^{i\hat{A}} | \Phi_j \rangle &= (e^{iA})_{ij}
 \end{aligned}$$

In der Regel ist es das einfachste, Funktionen von Matrizen über

$$\langle \Phi_i | f(\hat{A}) | \Phi_j \rangle = \langle \Phi_i | \left( \sum_{\nu=1}^n f(a_{\nu}) |a_{\nu}\rangle \langle a_{\nu}| \right) | \Phi_j \rangle = \sum_{\nu=1}^n f(a_{\nu}) \langle \Phi_i | a_{\nu} \rangle \langle a_{\nu} | \Phi_j \rangle$$

zu berechnen.

Es sollen noch einige nützliche Eigenschaften von Determinanten angegeben werden. Wir unterscheiden drei Typen von  $n \times n$  Matrizen, beliebige  $A$  ( $B$ ), hermitesche  $H$  und unitäre  $U$ .

EIGENSCHAFTEN VON DETERMINANTEN	
$ \det(U)  = 1$	(1.42a)
$\det(A^\dagger) = \det(A)^*$	(1.42b)
$\det(A \ B) = \det(A) \cdot \det(B)$	(1.42c)
$\det(A) = \det(U^\dagger \ A \ U)$	(1.42d)
$\det(H) = \prod_i \lambda_i$	(1.42e)
$\det(H) = e^{\text{Sp}(\ln(H))}$	(1.42f)

Hierbei sind die  $\lambda_i$  die Eigenwerte der Matrix  $H$ . Determinanten sind nur für quadratische ( $n \times n$ ) Matrizen definiert<sup>1</sup>. Dennoch ist die Determinante des Produktes  $AB$  zweier nicht-quadratischer Matrizen definiert, wenn das Produkt eine quadratische Matrix liefert. Das heißt, wenn  $A$  eine  $n \times m$ - und  $B$  eine  $m \times n$ -Matrix ist. Allerdings gilt in diesem Fall Gl. (1.42c) nicht mehr in dieser einfachen Form. Die Determinante ist auf jeden Fall Null, wenn  $m < n$ .

Die Spektraldarstellung haben wir für abzählbare Vektorräume abgeleitet. Es stellt sich nun die Frage, ob diese Form auch für  $\infty$ -dimensionale Vektorräume gilt. Voraussetzung hierzu ist, daß die nötigen Eigenvektoren in  $V^n$  existieren. Wir wissen bereits, daß sich jeder Operator in  $V^n$  durch eine  $n \times n$  Matrix darstellen läßt. Damit  $M\Psi = \lambda\Psi$  eine nicht-triviale Lösung besitzt, muß gelten:  $\det(M - \lambda\hat{1}) \stackrel{!}{=} 0$ . Dies ist ein Polynom  $n$ -ten Grades in  $\lambda$

---

<sup>1</sup>Determinanten nicht-quadratischer Matrizen werden manchmal dadurch definiert, daß man die Matrix quadratisch ergänzt, d.h. die fehlenden Elemente zur quadratischen Form mit Nullen auffüllen. Die Determinante dieser Matrizen ist zwar Null aber immerhin definiert.

und besitzt als solches genau  $n$  Nullstellen. Es kann auch gezeigt werden, daß die  $n$  Eigenvektoren eines **hermiteschen** Operators eine vollständige Basis bilden. Diese Argumentation kann aber nicht auf den  $V^\infty$  übertragen werden. Das Polynom wird dort zu einer Potenzreihe, und diese muß keine Nullstellen aufweisen, selbst dann nicht, wenn sie konvergiert. Ein Beispiel soll illustrieren, daß die betrachtete Spektraldarstellung nicht immer existieren muß.

### Beispiele:

1) Wir betrachten den **Differentialoperator**  $D = i \frac{d}{dx}$ , der auf dem Raum der differenzierbaren Funktionen im Intervall  $(a, b)$ , wobei  $a = -\infty$  und/oder  $b = \infty$  sein kann, definiert ist.

$D^\dagger$  ist definiert über:

$$\begin{aligned} \int_a^b \Phi^*(x) D^\dagger \Psi(x) dx &= \left( \int_a^b \Psi^*(x) D \Phi(x) dx \right)^* \\ &= \left( i \Psi^*(x) \Phi(x) \Big|_a^b - \int_a^b \Phi(x) D \Psi(x)^* dx \right)^* \\ &= -i \Psi(x) \Phi^*(x) \Big|_a^b - \int_a^b \Phi(x)^* \underbrace{D^*}_{=-D} \Psi(x) dx \\ &= -i \Psi(x) \Phi^*(x) \Big|_a^b + \int_a^b \Phi(x)^* D \Psi(x) dx \end{aligned}$$

Wenn die Randbedingungen geeignet gewählt werden, so daß  $\Psi(x) \Phi^*(x) \Big|_a^b = 0$  gilt, dann ist  $D$  hermitesch:  $\langle \Phi | D^\dagger | \Psi \rangle = \langle \Phi | D | \Psi \rangle$ .

Die Eigenwertgleichung von  $\hat{D}$  lautet:  $i \frac{d}{dx} \Theta_\lambda(x) = \lambda \Theta_\lambda(x)$

Die Lösung dieser Gleichung ist:  $\Theta_\lambda(x) = c e^{-i\lambda x}$

Wenn wir die Eigenwertgleichung als Eigenwertgleichung des Operators  $D$  betrachten, sind wir allerdings nur an den Eigenvektoren interessiert, die einen vollständigen Vektorraum aufspannen. Es sind unterschiedliche Vektorräume denkbar:

a) **keine Randbedingung**

Alle komplexen  $\lambda$  sind Eigenwerte. Da  $D$  hier nicht hermitesch ist, ist dieser Fall für die Quantenmechanik uninteressant.

b)  $a = -\infty ; b = +\infty ; |\Phi(x)| \xrightarrow{|x| \rightarrow \infty} C$  ; mit  $0 < C < \infty$

(siehe Abb.(1.4))

$$\Rightarrow \Psi(x) \Phi^*(x) \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0$$

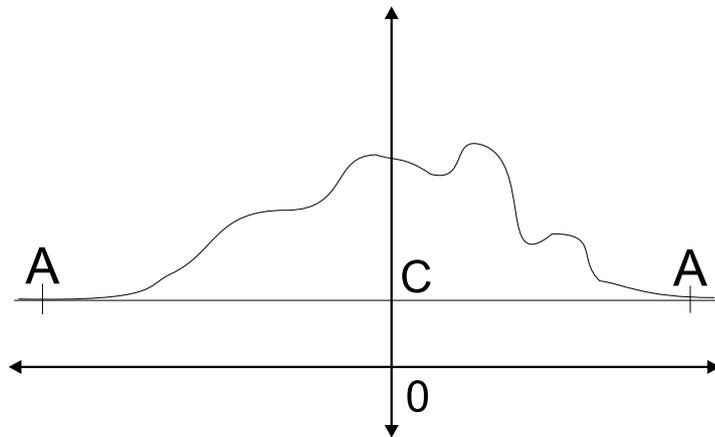


Abbildung 1.4: Verhalten einer kontinuierlichen Funktion für  $|x| \rightarrow \infty$ .

$\Rightarrow$  reelle Eigenwerte. Die Eigenvektoren  $\Theta_\lambda(x)$  sind aber nicht normierbar, denn

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Theta_\lambda(x)|^2 dx = \int_{-A}^{+A} |\Theta_\lambda(x)|^2 dx + \underbrace{\int_{-\infty}^{-A} C^2 dx + \int_A^{+\infty} C^2 dx}_{\rightarrow \infty}$$

A muß so groß gewählt werden, daß  $\Theta_\lambda(x)$  nicht mehr von C zu unterscheiden ist. Die Funktionen  $\Phi(x)$  bilden dennoch eine vollständige Basis, da jede Funktion als Linearkombination dargestellt werden kann. (Fouriertransformation!)

- c)  $a = -\frac{L}{2}$ ;  $b = +\frac{L}{2}$ ; **periodische Randbedingung**  $\Phi(-\frac{L}{2}) = \Phi(\frac{L}{2})$   
 Die Eigenwerte bilden ein diskretes Spektrum  $\lambda = \frac{2\pi}{L}n$ ;  $n = \dots, -1, 0, 1, \dots$ .  
 Die Eigenfunktionen bilden ein vollständiges Orthonormalsystem.  
 (Fourierreihen!)
- d)  $a = -\infty$ ;  $b = +\infty$ ;  $|\Phi(x)| \rightarrow 0$  für  $|x| \rightarrow \infty$   
 D ist hermitesch, aber in dem betrachteten Raum liegen keine Eigenfunktionen, da  $|\theta_\lambda(x)| = |c|$  nie Null wird.

Wir sehen, daß ein hermitescher Operator in  $V^\infty$  nicht immer eine vollständige Basis von Eigenvektoren besitzt und die Spektraldarstellung nicht anwendbar ist. Das gleiche gilt für den

2) Multiplikationsoperator  $\hat{Q} f(x) := x \cdot f(x)$ .

Das Eigenwertproblem dieses Operators lautet

$$\begin{aligned} \hat{Q} \Theta_\lambda(x) &= \lambda \Theta_\lambda(x) & \Rightarrow \\ x \Theta_\lambda(x) &= \lambda \Theta_\lambda(x) \end{aligned} \quad (1.43)$$

Das heißt, die Eigenfunktion  $\Theta_\lambda(x)$  darf nur für  $x = \lambda$  ungleich Null sein. Als gewöhnliche Funktion betrachtet, ist sie im Sinne des Lebesgue Integrals identisch Null. In der Quantenmechanik ist es üblich, auch Distributionen zuzulassen, und die Eigenfunktionen des Multiplikationsoperators (1.43) in der Form

$$\Theta_\lambda(x) = \delta(x - \lambda) \quad (1.44)$$

zu verwenden.

Es sei an die Eigenschaften der Diracschen Delta-Funktion erinnert

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - c) = f(c)$$

Die Deltafunktion ist nicht wirklich eine Funktion. Unter anderem ist ihre Bedeutung nur unter einem Integral definiert. Für das Weitere reicht jedoch folgende anschaulich Bedeutung der Deltafunktion aus. Sie kann verstanden werden als der Limes  $\epsilon \rightarrow 0$  einer Folge von Funktionen mit der Fläche 1. Eine mögliche Funktionen-Folge ist

$$\delta(x - c) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{2\pi\epsilon^2}} e^{-\frac{(x-c)^2}{2\epsilon^2}}$$

Diese Eigenfunktion ist allerdings nicht quadratintegabel und liegt nicht im Hilbertraum, das ist der Vektorraum, der für q.m. Probleme nahe liegt. Auf die genaue Definition des Hilbertraumes und seiner Erweiterung gehen wir später ein.

Wir können also nicht generell davon ausgehen, daß die Zustände, die in die Konstruktion der Spektraldarstellung eingehen, die Eigenzustände eines hermiteschen Operators im erlaubten Definitionsbereich sind. Wir wollen uns daher eine modifizierte Form der Spektraldarstellung überlegen, die sich auf kontinuierliche Spektren übertragen läßt.

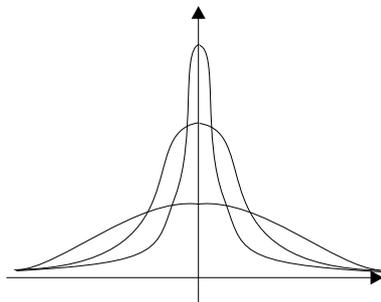


Abbildung 1.5: Folge von Funktionen, die gegen  $\delta(x)$  konvergiert.

### Das Spektraltheorem

Es gibt zwei gängige, alternative Sichtweisen. Die erste geht auf VON NEUMANN zurück. Wir betrachten zunächst weiterhin einen abzählbaren Vektorraum und konstruieren einen Projektionsoperator, der in den Unterraum der entarteten Eigenzustände zum Eigenwert  $a_i = a$  projiziert:

$$\hat{P}_{(a)} = \sum_{i=1}^n |\Phi_i\rangle \langle \Phi_i| \delta_{a,a_i} \quad (1.45)$$

Mit diesem Projektionsoperator kann Gl. (1.36) geschrieben werden als

$$\hat{A} = \sum_a a \hat{P}_{(a)} \quad , \quad (1.46)$$

wobei die Summe sich über alle unterschiedlichen Eigenwerte  $a$  erstreckt. Wir wollen nun Gl. (1.46) in eine Form bringen, die auch auf kontinuierliche Spektren anwendbar ist. Das kann man bequem über das Stieltjes Integral erreichen, das folgendermaßen definiert ist

$$\int_a^b g(x) d\sigma(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n g(x_i) (\sigma(x_i) - \sigma(x_{i-1})) \quad (1.47)$$

mit  $x_i - x_{i-1} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0 \quad \forall i$  .

Aus der nicht fallenden Funktion  $\sigma(x)$  erhält man das Maß  $d\sigma(x)$ . Wenn  $\frac{d\sigma(x)}{dx}$  existiert, gilt

$$\underbrace{\int_a^b g(x) d\sigma(x)}_{\text{Stieltjes}} = \underbrace{\int_a^b g(x) \frac{d\sigma(x)}{dx} dx}_{\text{Riemann}}$$

Für den speziellen Fall  $\sigma(x) = x$  wird Gl. (1.47) zum gewöhnlichen Riemann-Integral:

$$\int_a^b g(x) d\sigma(x) = \int_a^b g(x) \frac{d\sigma(x)}{dx} dx = \int_a^b g(x) \frac{dx}{dx} dx = \int_a^b g(x) dx$$

**Beispiel:**

Das Stieltjes-Integral wird dann interessant, wenn  $\sigma(x)$  Unstetigkeiten aufweist. Zum Beispiel bei  $\sigma(x) = h\Theta(x - c)$ , wobei  $\Theta$  die Heavisidesche Stufenfunktion ist (siehe Abb. (1.6))

$$\Theta(x - c) = \begin{cases} 1 & x > c \\ \frac{1}{2} & x = c \\ 0 & x < c \end{cases} .$$

Der einzige Term, der zur Summe in Gl. (1.47) beiträgt, ist der mit  $x_i > c > x_{i-1}$ .

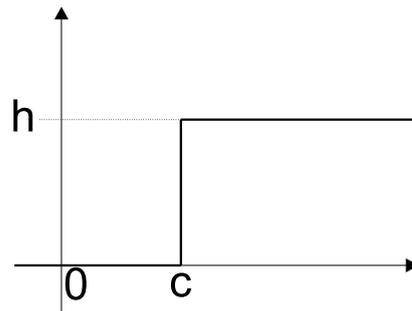


Abbildung 1.6: Stufenfunktion

In diesem Fall ist  $\sigma(x_i) - \sigma(x_{i-1}) = h$  und das Stieltjes-Integral liefert:

$$\int_a^b g(x) d\sigma(x) = \int_a^b g(x) d(h \Theta(x - c)) \begin{cases} hg(c) & a < c < b \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (1.48)$$

Wir definieren nun das Stieltjes-Integral für Projektionsoperatoren:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\lambda) d\hat{P}(\lambda) = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n g(\lambda_i) (\hat{P}(\lambda_i) - \hat{P}(\lambda_{i-1})) \quad (1.49)$$

Jetzt können wir das Spektraltheorem in allgemein gültiger Form angeben:

**Theorem 1.8 (Spektraltheorem)** Zu jedem selbstadjungierten Operator  $\hat{A}$  gibt es eine eindeutige Familie von Projektionsoperatoren  $P(\lambda)$  ( $\lambda \in \mathbb{R}$ ) mit folgenden Eigenschaften:

$$1. \hat{P}(\lambda_1)\hat{P}(\lambda_2) = \hat{P}(\lambda_2)\hat{P}(\lambda_1) = \hat{P}(\min(\lambda_1, \lambda_2))$$

$$2. \text{Für } \epsilon > 0 \text{ gilt: } \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \hat{P}(\lambda + \epsilon)|\Psi\rangle = \hat{P}(\lambda)|\Psi\rangle$$

$$3. \lim_{\lambda \rightarrow -\infty} \hat{P}(\lambda)|\Psi\rangle = 0$$

$$4. \lim_{\lambda \rightarrow +\infty} \hat{P}(\lambda)|\Psi\rangle = |\Psi\rangle,$$

so daß

SPEKTRALTHEOREM
$\hat{A} = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda d\hat{P}(\lambda)$

Die 5. Gleichung stellt eine Verallgemeinerung von Gl. (1.46) für beliebige selbstadjungierte Operatoren mit diskretem und/oder kontinuierlichem Spektrum dar. Weiter gilt auch

$$f(\hat{A}) = \int f(\lambda) d\hat{P}(\lambda)$$

**Beispiel zur Veranschaulichung:**

Wir betrachten den Multiplikationsoperator  $\hat{Q}$ , den wir zuvor definiert haben. Wir beweisen zunächst, daß  $\hat{Q}$  selbstadjungiert ist. Wir verwenden

hierbei das Skalarprodukt Gl. (1.13).

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi | \hat{Q}^\dagger | \Phi \rangle &= \langle \Phi | \hat{Q} | \Psi \rangle^* = \left( \int \Phi^*(x) \left( \hat{Q} \Psi(x) \right) dx \right)^* \\
 &= \left( \int \Phi^*(x) x \Psi(x) dx \right)^* \\
 &= \int \Phi(x) x \Psi^*(x) dx = \int \Psi^*(x) \hat{Q} \Phi(x) dx \\
 &= \langle \Psi | \hat{Q} | \Phi \rangle
 \end{aligned}$$

Da dies für beliebige Vektoren  $|\Psi\rangle, |\Phi\rangle$  des Definitionsbereiches gilt, haben wir die Operatoridentität  $\hat{Q} = \hat{Q}^\dagger$  und die Hermitezität des Multiplikationsoperator bewiesen. Als Eigenfunktion zum Eigenwert  $\lambda$  kann  $\delta(x - \lambda)$  verwendet werden. Es sei noch einmal daran erinnert, daß die Eigenwertgleichung nur verlangt, daß die Eigenfunktion für  $x \neq \lambda$  verschwindet, der Wert oder das Verhalten an der Stelle  $x = \lambda$  hängt mit der Wahl des Vektorraumes zusammen. Man kann zeigen, daß die für das Spektraltheorem benötigten Projektionsoperatoren folgende Eigenschaft haben

$$\hat{P}(\lambda)\Psi(x) = \Theta(\lambda - x)\Psi(x) = \begin{cases} \Psi(x) & x \leq \lambda \\ 0 & x > \lambda \end{cases}$$

Das Spektraltheorem ist erfüllt, weil

$$\begin{aligned}
 \hat{Q}\Psi(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} \lambda d\hat{P}(\lambda) \Psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \lambda \underbrace{d\left(\hat{P}(\lambda)\Psi(x)\right)}_{\text{d wirkt nur auf } \lambda} \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \lambda d(\Theta(\lambda - x)\Psi(x)) \\
 &= \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \lambda d(\Theta(\lambda - x))}_x \Psi(x) = x\Psi(x)
 \end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde das Ergebnis aus Gl. (1.48) übernommen. Wir sehen also, daß das Spektraltheorem tatsächlich das richtige Ergebnis liefert und es wurde an keiner Stelle ausgenutzt, daß der Definitionsbereich nur normierte Zustände enthält.

Die eben durchgeführte Rechnung kann anschaulich leicht interpretiert werden. Der Projektionsoperator  $\hat{P}(x_i) - \hat{P}(x_{i-1})$ , der in die Definition des Stieltjes-Integrals Gl. (1.49) eingeht, hat eine ganz einfache Bedeutung.

Wenn man ihn auf eine beliebige Funktion  $f(x)$  anwendet, liefert er eine neue Funktion  $\tilde{f}(x)$ ,

$$\tilde{f}(x) := \begin{cases} f(x) & \text{wenn } x \in (x_{i-1}, x_i) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases},$$

die im Intervall  $(x_{i-1}, x_i)$  mit  $f(x)$  übereinstimmt und ansonsten Null ist. Der Projektionsoperator schneidet sozusagen ein Intervall aus der Funktion heraus. Wenn man diese Funktionsstücke aller Intervalle wieder zusammensetzt, erhält man natürlich wieder die ursprüngliche Funktion. Das erklärt die Darstellung des Einheitsoperators  $\hat{1} = \sum_i (\hat{P}(x_i) - \hat{P}(x_{i-1}))$ . Ebenso sieht man unmittelbar ein, daß mit abnehmenden Intervallbreiten das Spektraltheorem gilt

$$\sum_{i=1}^n x_i (\hat{P}(x_i) - \hat{P}(x_{i-1})) \Psi(x) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} x \Psi(x)$$

Die meisten Versuche, die Quantenmechanik mathematisch rigoros zu begründen, haben die ursprünglichen Ideen der Quantenmechanik so eingeschränkt oder revidiert, daß sie im Hilbertraum formuliert werden können. Eine davon ist die eben beschriebene von-Neumannsche Vorgehensweise. Eine attraktive Alternative, die auf Dirac zurückgeht, bietet die Erweiterung des Hilbertraumes, so daß auch Vektoren unendlicher Norm konsistent behandelt werden können. Die genaue Definition des Hilbertraumes und dessen Erweiterung werden wir im nächsten Abschnitt besprechen. Die Diracsche Methode ist verwandt zu der für abzählbare Vektorräume und hat den Vorteil, daß sie einfacher zu handhaben ist und man sich in der praktischen Rechnung weniger mit mathematischen Subtilitäten herumschlagen muß. Sie kann ebenso rigoros im Rahmen der Distributionen-Theorie gerechtfertigt werden. Man schreibt z.B. die Spektraldarstellung für den Multiplikationsoperator in der Form

$$\hat{Q} = \int_{-\infty}^{\infty} \lambda |\lambda\rangle \langle \lambda| d\lambda \quad . \quad (1.50)$$

Hierbei sei  $|\lambda\rangle$  der Eigenzustand des Multiplikationsoperators zum Eigenwert  $\lambda$

$$\hat{Q}|\lambda\rangle = \lambda|\lambda\rangle \quad .$$

Die „Eigenfunktion“ in der „Ortsdarstellung“ ist wie bereits erwähnt  $\Theta_\lambda(x) = \delta(x - \lambda)$ . Diese Funktionen können nicht normiert werden. Sie sind jedoch in einem erweiterten Sinne orthonormiert:

$$\langle \lambda | \lambda' \rangle = \delta(\lambda - \lambda') \quad . \quad (1.51)$$

Interessanterweise kann Gl. (1.50) auch aus dem Spektraltheorem erhalten werden, wenn man den Projektionsoperator  $|\lambda\rangle\langle\lambda|$  auf die nicht-normierbaren Zustände zulässt. Denn es gilt  $\frac{d\hat{P}(\lambda)}{d\lambda} = |\lambda\rangle\langle\lambda|$ . Im Hilbertraum wäre dieser Projektionsoperator nicht erlaubt und somit auch nicht die Ableitung. Bevor wir den Hilbertraum und dessen Erweiterung genau definieren, wollen wir zuvor noch allgemeine Eigenschaften von Kommutatoren und die Konsequenzen kommutierender Operatoren untersuchen.

## 1.5 Der Statistische Operator

Es wird im Abschnitt (3.3.2) des Physikteil des QM-Skriptums gezeigt, daß sich das gesamte Wahrscheinlichkeitskonzept der Quantenmechanik mit statistischen Operatoren  $\hat{\rho}$  formulieren läßt. Ein statistischer Operator ist wie folgt definiert

DEFINITION EINES STATISTISCHEN OPERATORS	
hermitesch: $\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$	(1.52a)
Eigenwerte: $\lambda_i \in [0, 1]$	(1.52b)
$\sum_i \lambda_i = 1$	(1.52c)

Die Eigenwerte haben die Bedeutung von Wahrscheinlichkeiten. Sie sind nicht-negativ und addieren sich zu Eins. Man sieht unmittelbar, daß statistische Operatoren folgende Eigenschaften haben

EIGENSCHAFTEN STATISTISCHER OPERATOREN	
$\lambda_i^* = \lambda_i$	(1.53a)
$Sp(\hat{\rho}) = 1$	(1.53b)
$\frac{\langle \psi   \hat{\rho}   \psi \rangle}{\langle \psi   \psi \rangle} \in [0, 1] \quad \forall  \psi\rangle$	(1.53c)

Die Menge aller statistischen Operatoren bildet eine konvexe Menge. Das

bedeutet, daß jede Linearkombination

$$\hat{\rho} = \sum_i c_i \hat{\rho}_i$$

von zwei oder mehr statistischen Operatoren  $\hat{\rho}_i$  wieder einen statistischen Operator bildet, vorausgesetzt  $0 \leq c_i \leq 1$  und  $\sum_i c_i = 1$ . Ein solcher Operator wird konvexe Kombination der Menge  $\{\hat{\rho}_i\}$  genannt.

Der statistische Operator enthält die gesamte Wahrscheinlichkeitsinformation eines Quantensystems. Insbesondere ist der Erwartungswert einer Observablen  $A$ , zu der der Operator  $\hat{A}$  korrespondiert, gegeben als

$$\langle A \rangle = Sp(\hat{\rho}\hat{A}) \quad . \quad (1.54)$$

### 1.5.1 Reine Zustände

In der Menge aller Zustände gibt es eine besondere Klasse, die REINEN ZUSTÄNDE. Ein statistischer Operator für reine Zustände hat, per definitionem, die Form

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| \quad , \quad (1.55)$$

wobei der normierte Vektor  $|\psi\rangle$  Zustandsvektor genannt wird. Der Erwartungswert einer Observablen  $A$  geht dann in die einfachere Form

$$\langle A \rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \quad (1.56)$$

über.

Der Zustandsvektor  $|\psi\rangle$  ist nicht eindeutig. Alle Vektoren der Form  $e^{i\varphi}|\psi\rangle$ , mit beliebiger Phase  $\varphi$ , sind physikalisch äquivalent. Der statistische Operator  $\hat{\rho}$  zum diesem reinen Zustand ist jedoch eindeutig.

Eine weitere, notwendige und hinreichende Charakterisierung eines reinen Zustandes ist die Bedingung

$$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho} \quad .$$

Sie ist notwendig, da Gl. (1.55) das unmittelbar verlangt. Daß sie hinreichend ist sieht man über die Spektraldarstellung ein

$$\hat{\rho}^2 = \sum_i \lambda_i^2 |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \stackrel{!}{=} \sum_i \lambda_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad .$$

Das bedeutet, daß die Eigenvektoren  $|\psi\rangle$  des statistischen Operators orthonormal sind,

$$\lambda_i^2 = \lambda_i \quad .$$

Also sind nur die Eigenwerte 0 oder 1 verträglich. Wegen Gl. (1.52c) muß genau ein Eigenwert 1 sein und der Rest Null. Das bedeutet, daß in der Spektraldarstellung nur genau ein Projektionsoperator vorkommt.

**Theorem 1.9** *Eine reiner Zustand kann nicht als nicht-triviale konvexe Kombination anderer Zustände ausgedrückt werden. Allgemeine (nicht-reine) Zustände hingegen können immer als nicht-triviale Kombination anderer Zustände geschrieben werden.*

Der Beweis des zweiten Teils des Theorems ist trivial, da die Spektraldarstellung des statistischen Operators bereits eine solche Zerlegung liefert. Diese konvexe Zerlegung ist nicht eindeutig, da bei der konvexen Kombination nicht verlangt wird, daß die involvierten Zustände „orthogonal sind“. Wir betrachten z.B. den statistischen Operator

$$\hat{\rho} = c |\psi\rangle\langle\psi| + (1 - c) |\psi'\rangle\langle\psi'| \quad ,$$

mit  $0 < c < 1$  und zwei beliebigen, orthonormalen Vektoren  $|\psi\rangle$  und  $|\psi'\rangle$ . Wir definieren zwei neue Zustände

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle &= \sqrt{c} |\psi\rangle + \sqrt{1-c} |\psi'\rangle \\ |\varphi'\rangle &= \sqrt{c} |\psi\rangle - \sqrt{1-c} |\psi'\rangle \quad . \end{aligned}$$

Man sieht sofort, daß

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} |\varphi\rangle\langle\varphi| + \frac{1}{2} |\varphi'\rangle\langle\varphi'|$$

eine andere, konvexe Kombination zweier Zustände darstellt.

Ein allgemeiner Zustand kann gewissermaßen als STATISTISCHES GEMISCH reiner Zustände betrachtet werden. Dieser Begriff ist jedoch etwas irreführend, da die Zerlegung in reine Zustände nicht eindeutig ist.

## 1.5.2 Wahrscheinlichkeitsverteilungen

Die Formel für den Erwartungswert Gl. (1.54) reicht aus, daraus alle Wahrscheinlichkeitsverteilungen abzuleiten. Wir betrachten hierzu eine beliebige Funktion  $F(\hat{A})$  eines Operators  $\hat{A}$ . Es sei  $p(a)$  die Wahrscheinlichkeitsdichte, daß der Wert der Observablen  $A$  in  $(a, a + da]$  liegt. Die Definition der Wahrscheinlichkeitsdichte besagt

$$\langle F(A) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} F(a') p(a') da' \quad . \quad (1.57)$$

Gemäß Gl. (1.54) gilt ebenfalls

$$\langle F(A) \rangle = Sp(\hat{\rho} F(\hat{A})) \quad . \quad (1.58)$$

Durch geeignete Wahl der Funktion  $F(A)$  kann die Wahrscheinlichkeitsdichte ermittelt werden. Wir betrachten diskrete und kontinuierliche Spektren separat.

#### DISKRETE SPEKTREN

$\hat{A}$  sei ein selbstadjungierter Operator mit der Spektraldarstellung

$$\hat{A} = \sum_i a_i |a_i\rangle\langle a_i| \quad .$$

Wir betrachten speziell die Funktion  $F(\hat{A}) = \Theta(a - \hat{A})$ . Der Erwartungswert dieser Funktion ist gemäß Gl. (1.57)

$$\langle \Theta(a - A) \rangle = \int_{-\infty}^a p(a') da' = P(A < a | \hat{\rho}) \quad .$$

Das ist gerade die Wahrscheinlichkeit, daß der Wert der Observablen kleiner als  $a$  ist. Andererseits erhalten wir aus Gl. (1.54)

$$\begin{aligned} \langle \Theta(a - A) \rangle &= Sp(\hat{\rho} \Theta(a - \hat{A})) \\ &= Sp(\hat{\rho} \sum_i \Theta(a - a_i) |a_i\rangle\langle a_i|) \\ &= \sum_i \langle a_i | \hat{\rho} | a_i \rangle \Theta(a - a_i) \quad . \end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist in diesem Fall

$$\begin{aligned} p(a) &= \frac{\partial}{\partial a} P(A < a | \hat{\rho}) \\ &= \sum_i \langle a_i | \hat{\rho} | a_i \rangle \delta(a - a_i) \quad . \end{aligned}$$

Wir sehen, daß die Wahrscheinlichkeitsdichte verschwindet, wenn  $a$  kein Eigenwert von  $\hat{A}$  ist. Die Wahrscheinlichkeit ist also Null, daß eine dynamische Variable einen Wert annimmt, der nicht zu einem Eigenwert des korrespondierenden Operators gehört.

Die Wahrscheinlichkeit, daß eine dynamische Variable  $A$  im Zustand  $\hat{\rho}$  den Wert  $a$  annimmt ist

$$\begin{aligned} P(A = a | \rho) &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ P(A < a + \varepsilon | \hat{\rho}) - P(A < a - \varepsilon | \hat{\rho}) \right\} \\ &= \sum_i \langle a_i | \hat{\rho} | a_i \rangle \delta_{a, a_i} \quad . \end{aligned}$$

In einem reinen Zustand  $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$  erhalten wir für einen nicht-entarteten Eigenzustand  $|a_i\rangle$  das bekannte Ergebnis

$$P(A = a_i|\rho) = |\langle a_i|\psi\rangle|^2$$

### KONTINUIERLICHE SPEKTREN

Der Operator  $\hat{A}$ , mit einem rein kontinuierlichen Spektrum läßt sich in der Diracschen Formulierung schreiben als

$$\hat{A} = \int a' |a'\rangle\langle a'| da' \quad .$$

Seine nicht normierten Eigenvektoren erfüllen die „Orthogonalitätsbeziehung“  $\langle a'|a''\rangle = \delta(a' - a'')$ . Die Wahrscheinlichkeitsdichte erhalten wir, wie zuvor, aus dem Mittelwert der  $\theta$ -Funktion

$$\begin{aligned} \langle \Theta(a - A) \rangle &= \int_{-\infty}^a p(a') da' \\ &= P(A < a|\hat{\rho}) \quad . \end{aligned}$$

Wir haben aber auch die Beziehung

$$\begin{aligned} \langle \Theta(a - A) \rangle &= Sp(\hat{\rho} \Theta(a - \hat{A})) \\ &= Sp(\hat{\rho} \int_{-\infty}^a \Theta(a - a') |a'\rangle\langle a'| da') \\ &= \int_{-\infty}^a \langle a'|\hat{\rho}|a'\rangle da' \quad . \end{aligned}$$

$$p(a) = \frac{\partial}{\partial a} P(A < a|\rho) = \langle a|\hat{\rho}|a\rangle \quad . \quad (1.59)$$

Für den Spezialfall eines reinen Zustandes  $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$  wird hieraus

$$p(a) = |\langle a|\psi\rangle|^2 \quad .$$

Sowohl im diskreten, wie auch im kontinuierlichen Fall besteht die Wahrscheinlichkeitsdichte aus 2 Beiträgen. Einer charakterisiert den Zustand (hier  $|\psi\rangle$ ) und der andere einen Teil des Spektrums der dynamischen Variablen (hier  $|a\rangle$ ), d.h. einer Zustands- und einer Filterfunktion. Der Zustandsvektor gehört zum Hilbertraum und muß normierbar sein. Die Filterfunktion hingegen gehört nicht zum Hilbertraum, sondern zum erweiterten Raum  $\mathcal{H}^*$ .

## 1.6 Kommutatoren

### 1.6.1 Eigenwertproblem kommutierender Operatoren

Wir betrachten zwei Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$ , deren Kommutator verschwindet,  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ , und überlegen uns die daraus resultierenden Konsequenzen für die Eigenwertprobleme der beiden Operatoren

$$\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle \quad (1.60a)$$

$$\hat{B}|b\rangle = b|b\rangle \quad (1.60b)$$

Wir beginnen mit Gl. (1.60a) und nutzen aus, daß die Operatoren vertauschen.

$$\hat{A}(\hat{B}|a\rangle) = \hat{A}\hat{B}|a\rangle = \hat{B}\underbrace{\hat{A}|a\rangle}_{a|a\rangle} = a(\hat{B}|a\rangle) \quad (1.61)$$

$\hat{B}|a\rangle$  ist also gleichzeitig Eigenvektor von  $\hat{A}$  zum Eigenwert  $a$ . Wenn dieser Eigenwert nicht entartet ist, heißt das  $\hat{B}|a\rangle \propto |a\rangle$ . Somit ist  $|a\rangle$  gleichzeitig Eigenvektor von  $\hat{B}$

$$\hat{B}|a\rangle = b|a\rangle \quad (1.62)$$

Komplizierter wird die Angelegenheit, wenn der Eigenwert  $a$  entartet ist. Z.B.  $a_1 = a_2 = \dots = a_l = a$ . (Wenn die entarteten Vektoren andere Indizes haben, kann man sie immer zunächst umnummerieren.) In diesem Fall spannen die zugehörigen Vektoren einen Unterraum  $V^a$  auf.

#### Beweis:

Es ist zweckmäßig, die entarteten Eigenvektoren mit einem zusätzlichen Entartungsindex zu versehen  $|a, i\rangle$   $i = 1, 2, \dots, l$

Es gilt weiterhin

$$\hat{A}|a, i\rangle = a|a, i\rangle \quad i = 1, 2, \dots, l$$

1. Jede Linearkombination der Vektoren aus dem Unterraum  $V^a$

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^l c_i |a, i\rangle$$

ist Eigenvektor von  $\hat{A}$  zum Eigenwert  $a$  und somit Element von  $V^a$

$$\hat{A}|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^l c_i \hat{A}|a, i\rangle = \sum_{i=1}^l c_i a |a, i\rangle = a|\Psi\rangle$$

2. Zu jedem Vektor  $|\Psi\rangle \in V^a$  existiert das Inverse in  $V^a$ ,  $|\Psi\rangle = -|\Psi\rangle$

$$(-|\Psi\rangle) + |\Psi\rangle = |0\rangle \quad .$$

3. Das Nullelement liegt ebenfalls in  $V^a$ .

$$\hat{A}|0\rangle = 0|0\rangle = a|0\rangle \quad .$$

Aus Gl. (1.61) folgt, daß  $\hat{B}|\Psi\rangle$  ebenfalls Eigenvektor von  $A$  zum Eigenwert  $a$  ist. Demzufolge gilt  $\hat{B}|\Psi\rangle \in V^a \quad \forall |\Psi\rangle \in V^a$

Wir können daher auch  $\hat{B}$  im Unterraum  $V^a$  diagonalisieren, d.h. es gibt eine Linearkombination  $|a, b\rangle = \sum_{i=1}^l c_i |a, i\rangle$  mit der Eigenschaft

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

Hieraus ergibt sich unmittelbar

**Theorem 1.10 (kommutierende Operatoren)** *Wenn zwei selbstadjungierte Operatoren  $\hat{A}, \hat{B}$  einen vollständigen Satz von Eigenvektoren besitzen und außerdem vertauschbar sind ( $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ ), dann existiert ein vollständiger Satz von gemeinsamen Eigenvektoren mit den Eigenschaften*

- $\hat{A}|a, b\rangle = a|a, b\rangle$
- $\hat{B}|a, b\rangle = b|a, b\rangle$
- $\sum_{i,j} |a_i, b_j\rangle \langle a_i, b_j| = \hat{\mathbb{1}}$  (Vollständigkeit)
- $\langle a_i, b_j | a_{i'}, b_{j'} \rangle = \delta_{i,i'} \delta_{j,j'}$

Wir können immer die Notation  $|a, b\rangle$  verwenden, auch wenn keine Entartung vorliegt. In diesem Fall ist eine der „Quantenzahlen“ jedoch redundant.

Das Theorem läßt sich auch auf drei Operatoren ausdehnen.

Wenn  $[\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] = 0$ , dann existiert ein gemeinsamer Satz von Eigenvektoren  $|a, b, c\rangle$  mit

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

Die Verallgemeinerung läßt sich für beliebig viele Operatoren fortsetzen, allerdings gibt es eine Höchstzahl kommutierender Operatoren. Ist diese erreicht, so ist jede Entartung der Vektoren aufgehoben, und die Eigenwerte charakterisieren den Zustand eindeutig. Ein derartiger Satz von Operatoren heißt **vollständiger Satz kommutierender Operatoren**. Alle weiteren kommutierenden Operatoren lassen sich dann durch die bereits gefundenen Operatoren ausdrücken. Diese Aussage wird weiter unten genauer besprochen.

Anstatt die Eigenvektoren durch alle Eigenwerte zu kennzeichnen ( $|a, b, c, \dots\rangle$ ) verwendet man oft einen kollektiven Index (z.B.  $|k\rangle$ ), insbesondere wenn es sich um „verwandte“ Quantenzahlen handelt. Es gilt dann

$$\begin{aligned} |k\rangle &= |a, b, c, \dots\rangle \\ \langle k|k'\rangle &= \delta_{k,k'} = \delta_{a,a'}\delta_{b,b'}\delta_{c,c'}\dots \\ \hat{\mathbb{1}} &= \sum_k |k\rangle\langle k| = \sum_{a,b,c,\dots} |a, b, c, \dots\rangle\langle a, b, c, \dots| \quad . \end{aligned}$$

Zum Auffinden einer vollständigen Basis geht man folgendermaßen vor. Nehmen wir an, der Operator  $\hat{A}$  sei bereits diagonalisiert worden, d.h. das Eigenwertproblem  $\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle$  sei gelöst. Allerdings sei mindestens ein Eigenwert  $a$  entartet. Die Eigenwerte werden nun mit einem zusätzlichen Index durchnummeriert  $\hat{A}|a, i\rangle = a|a, i\rangle$ . Wendet man nun einen mit  $\hat{A}$  kommutierenden Operator  $\hat{B}$  auf  $|a, i\rangle$  an, so liefert dies zwar nicht unbedingt  $|a, i\rangle$  zurück, aber es muß sich um einen Vektor im Unterraum, der von den entarteten  $|a, i\rangle$  aufgespannt wird, handeln. D.h.

$$\hat{B}|a, i\rangle = \sum_j c_j |a, j\rangle$$

In diesem Unterraum diagonalisieren wir  $\hat{B}$  und erhalten schließlich

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

Wenn die Entartung nun vollständig aufgehoben ist, hat man den vollständigen Satz  $\hat{A}, \hat{B}$  gefunden. Andernfalls läßt sich das Verfahren mit einem weiteren mit  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  kommutierenden Operator fortsetzen.

## Beispiele

1. Der Spin eines Spin- $\frac{1}{2}$  Teilchens ist vollständig durch die Eigenwerte von  $\hat{S}_z$  bestimmt, da gilt

$$\begin{aligned} [\hat{S}_z, \hat{S}_x] &\neq 0 \\ [\hat{S}_z, \hat{S}_y] &\neq 0 \end{aligned}$$

2. Bezieht man noch den Ort eines freien Teilchens mit ein, so ist der Zustand gekennzeichnet durch

$$|x, y, z, \sigma\rangle = |\vec{x}, \sigma\rangle \quad .$$

Wir werden später noch sehen, daß  $[\hat{X}_i, \hat{X}_j] = 0$  ist, d.h. alle kartesischen Koordinaten charakterisieren den Zustand. Allerdings können gemäß Theorem (1.12) nicht gleichzeitig die Impulskoordinaten des Teilchens angegeben werden, da  $[\hat{X}_i, \hat{P}_i] \neq 0$ .

$|\vec{x}, \sigma\rangle$  bildet eine vollständige Basis.

Ebenso bildet  $|\vec{p}, \sigma\rangle$  oder z.B.  $|x, y, p_z, \sigma\rangle$  eine vollständige Basis.

**Theorem 1.11** *Jeder Operator, der mit allen Elementen eines vollständigen Satzes kommutierender Operatoren vertauscht, ist eine Funktion der Operatoren dieses Satzes.*

### Beweis:

$\mathcal{L} = \{\hat{A}\hat{B}\hat{C}\dots\}$  sei ein vollständiger Satz kommutierender Operatoren mit den Eigenvektoren  $|a, b, c, \dots\rangle$

$\hat{F}$  sei ein Operator, der mit allen Operatoren aus  $\mathcal{L}$  vertauscht.

Da  $\mathcal{L}$  ein vollständiger Satz ist, müssen die Vektoren  $|a, b, c, \dots\rangle$  bereits Eigenvektoren von  $\hat{F}$  sein

$$\hat{F}|a, b, c, \dots\rangle = f_{a,b,c,\dots}|a, b, c, \dots\rangle \quad .$$

Der Eigenwert  $f_{a,b,c,\dots}$  ist eine eindeutige Funktion  $\mathcal{F}$  der Eigenwerte

$$f_{a,b,c,\dots} = \mathcal{F}(a, b, c, \dots)$$

Nach dem Spektraltheorem gilt aber

$$\begin{aligned} \hat{F} &= \int f_{a,b,c,\dots} d\hat{P}(a, b, c, \dots) \\ &= \int \mathcal{F}(a, b, c, \dots) d\hat{P}(a, b, c, \dots) \\ &= \mathcal{F}(\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots) \end{aligned}$$

**Theorem 1.12** Operatoren, die nicht vertauschen, haben keinen vollständigen Satz gemeinsamer Eigenvektoren!

**Beweis:**

Wir führen den Beweis indirekt.  $|a, b\rangle$  sei ein gemeinsamer Satz von Eigenvektoren. Dann gilt aber

$$\begin{aligned} \hat{A}\hat{B}|a, b\rangle &= \hat{A}b|a, b\rangle = b\hat{A}|a, b\rangle = ba|a, b\rangle \\ &= ab|a, b\rangle = a\hat{B}|a, b\rangle = \hat{B}a|a, b\rangle = \hat{B}\hat{A}|a, b\rangle \\ \hat{A}\hat{B}|a, b\rangle - \hat{B}\hat{A}|a, b\rangle &= 0 \\ (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})|a, b\rangle &= 0 \\ [\hat{A}, \hat{B}]|a, b\rangle &= 0 \end{aligned}$$

Wenn dies für alle  $|a, b\rangle$  gilt, dann wäre  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ , also ein Widerspruch. Es kann daher keinen vollständigen Satz gemeinsamer Eigenvektoren geben. Allerdings kann es einen Unterraum gemeinsamer Eigenvektoren geben!

## 1.6.2 Kommutatoren der Orts- und Impulsoperatoren

In der Quantenmechanik spielen die Ortsoperatoren  $\hat{X}_\alpha$  und die Impulsoperatoren  $\hat{P}_\alpha$  eine zentrale Rolle. Hierbei bezieht sich der Index  $\alpha = \{x, y, z\}$  (bzw.  $\alpha = \{1, 2, 3\}$ ) auf die kartesischen Koordinaten. Zwischen diesen Operatoren gelten die fundamentalen Vertauschungsrelationen

FUNDAMENTALE VERTAUSCHUNGSRELATIONEN	
$\begin{aligned} [\hat{X}_\alpha, \hat{X}_\beta] &= 0 \\ [\hat{P}_\alpha, \hat{P}_\beta] &= 0 \\ [\hat{X}_\alpha, \hat{P}_\beta] &= i\hbar\delta_{\alpha,\beta} \hat{\mathbb{1}} \end{aligned}$	(1.63)

Für analytische Funktionen  $f$  und  $g$  dieser Operatoren gilt

$$[f(\vec{X}), \hat{P}_\alpha] = i\hbar \frac{\partial}{\partial \hat{X}_\alpha} f(\vec{X}) \quad (1.64)$$

$$[g(\vec{P}), \hat{X}_\alpha] = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \hat{P}_\alpha} g(\vec{P}) \quad (1.65)$$

$$[f(\vec{X}), \hat{X}_\alpha] = 0 \quad (1.66)$$

$$[g(\vec{P}), \hat{P}_\alpha] = 0 \quad (1.67)$$

$\frac{\partial}{\partial \hat{O}_\alpha} g(\vec{O})$  ist zu verstehen als  $\left( \frac{\partial}{\partial O_\alpha} g(\vec{O}) \right) \Big|_{O_\alpha \rightarrow \hat{O}_\alpha}$ .

Für den Beweis von Gl. (1.64) nutzen wir aus, daß wir eine analytische Funktion in den drei kartesischen Koordinaten wie folgt entwickeln können

$$f(\vec{x}) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} C(n_1, n_2, n_3) \cdot x_1^{n_1} x_2^{n_2} x_3^{n_3}$$

Unter Verwendung von Gl. (1.21) und Gl. (1.64) erhalten wir somit

$$[f(\vec{X}), \hat{P}_\alpha] = \sum_{n_1, n_2, n_3} C(n_1, n_2, n_3) \cdot [\hat{X}_\alpha^{n_\alpha}, \hat{P}_\alpha] \prod_{\beta \neq \alpha} \hat{X}_\beta^{n_\beta}$$

Wir berechnen zunächst den Kommutator  $[\hat{X}_\alpha^{n_\alpha}, \hat{P}_\alpha]$ , wobei wir den Index  $\alpha$  vorübergehend unterdrücken

$$\begin{aligned} [\hat{X}^n, \hat{P}] &= \hat{X}^{n-1} \underbrace{[\hat{X}, \hat{P}]}_{i\hbar} + [\hat{X}^{n-1}, \hat{P}] \hat{X} \\ &= i\hbar \hat{X}^{n-1} + [\hat{X}^{n-1}, \hat{P}] \hat{X} \\ &= i\hbar \cdot 2\hat{X}^{n-1} + [\hat{X}^{n-2}, \hat{P}] \cdot \hat{X}^2 \\ &\vdots \\ [\hat{X}^n, \hat{P}] &= i\hbar n \hat{X}^{n-1} \quad . \end{aligned} \quad (1.68)$$

Das vervollständigt zusammen mit Gl. (1.63)

$$[f(\vec{X}), \hat{P}_\alpha] = i\hbar \sum_{n_1, n_2, n_3} C(n_1, n_2, n_3) \cdot n_\alpha \hat{X}_\alpha^{n_\alpha-1} \prod_{\beta \neq \alpha} \hat{X}_\beta^{n_\beta}$$

den Beweis von Gl. (1.64). Die Gl. (1.68) kann als Spezialfall von Gl. (1.64) betrachtet werden. Die Beweise von Gl. (1.65)-Gl. (1.67) gehen ganz analog.

### 1.6.3 Die Unbestimmtheitsrelation

Wir definieren zunächst

**Def. 1.29 (Varianz)** *Im Zustand, der durch den statistischen Operator  $\hat{\rho}$  beschrieben wird, ist die Varianz (Dispersion, Unbestimmtheit) einer Observablen  $A$ , der der hermitesche Operator  $\hat{A}$  zugeordnet ist, definiert als*

$$\begin{aligned} \text{var}(A) &:= \langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle \\ &\text{mit} \\ \Delta \hat{A} &= \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle \\ \langle \hat{A} \rangle &= \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{A}) \quad . \end{aligned}$$

Es gilt auch für Operatoren die bekannte Beziehung

$$\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2 \quad .$$

Die Unbestimmtheitsrelation besagt

**Theorem 1.13 (Unbestimmtheitsrelation)** *Im Zustand, beschrieben durch den statistischen Operator  $\hat{\rho}$ , erfüllen die Varianzen zweier Observablen  $A$  und  $B$ , die durch die selbstadjungierten Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  beschrieben werden, die Ungleichung*

$$\text{var}(A) \cdot \text{var}(B) \geq \frac{|\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|^2}{4} \quad . \quad (1.69)$$

**Beweis:**

Für einen beliebigen Operator  $\hat{T}$  gilt die Ungleichung

$$\langle \hat{T} \hat{T}^\dagger \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{T} \hat{T}^\dagger) \geq 0 \quad .$$

Diese Ungleichung ist sofort einsichtig, wenn wir für  $\hat{\rho}$  die Spektraldarstellung verwenden

$$\text{Sp}(\hat{\rho} \hat{T} \hat{T}^\dagger) = \sum_i \underbrace{\lambda_i}_{\geq 0} \underbrace{\langle \varphi_i | \hat{T} \hat{T}^\dagger | \varphi_i \rangle}_{\geq 0} \geq 0 \quad .$$

Die Eigenwerte des statistischen Operators liegen bekanntlich zwischen 0 und 1 und der Mittelwert  $\langle \varphi_i | \hat{T} \hat{T}^\dagger | \varphi_i \rangle$  in den Eigenvektoren  $|\varphi_i\rangle$  des Zustandsoperators  $\hat{\rho}$  kann als Normquadrat des Vektors  $\hat{T}^\dagger |\varphi_i\rangle$  aufgefaßt werden. Wir wählen speziell  $\hat{T} = \Delta\hat{A} + i\alpha\Delta\hat{B}$ , wobei  $\alpha$  eine beliebige reelle Zahl sein soll. Die Ungleichung liefert dann

$$\langle \hat{T} \hat{T}^\dagger \rangle = Sp(\hat{\rho} (\Delta\hat{A})^2) - i\alpha Sp(\hat{\rho} [\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}]) + \alpha^2 Sp(\hat{\rho} (\Delta\hat{B})^2) \geq 0 \quad .$$

Der Kommutator kann umgeformt werden in

$$[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}] =: i\hat{C} \quad .$$

Kommutatoren hermitescher Operatoren sind anti-hermitesch<sup>2</sup>.  $\hat{C}$  ist deshalb hermitesch und besitzt nur reelle Eigenwerte. Somit wird aus der Ungleichung

$$\langle \hat{T} \hat{T}^\dagger \rangle = Sp(\hat{\rho} (\Delta\hat{A})^2) + \alpha^2 Sp(\hat{\rho} (\Delta\hat{B})^2) + \alpha Sp(\hat{\rho} \hat{C}) \geq 0 \quad .$$

Alle Terme in dieser Ungleichung sind also reell und die ersten beiden sind sogar positiv. Die linke Seite beschreibt eine nach oben geöffnete Parabel in  $\alpha$ . Die Ungleichung muß für alle Werte von  $\alpha$  erfüllt sein. Deshalb ist es eine notwendige und hinreichende Bedingung, wenn die Ungleichung am Minimum, also für

$$\alpha = -\frac{1}{2} \frac{Sp(\hat{\rho} \hat{C})}{Sp(\hat{\rho} (\Delta\hat{B})^2)} \quad ,$$

erfüllt ist. In diesem Fall liefert die Ungleichung die gesuchte Unbestimmtheitsrelation

$$Sp(\hat{\rho} (\Delta\hat{A})^2) Sp(\hat{\rho} (\Delta\hat{B})^2) \geq \frac{\left( Sp(\hat{\rho} \hat{C}) \right)^2}{4}$$

Die physikalische Konsequenz der Unbestimmtheitsrelation ist sehr weitreichend. Die Unbestimmtheitsrelation besagt u.a., daß Meßgrößen, die durch nicht kommutierende Operatoren beschrieben werden (etwa Impuls und Ort), nicht gleichzeitig beliebig genau angegeben werden können.

Beispiel:

Der Erwartungswert des Kommutators vom Orts- und Impulsoperator

---

<sup>2</sup>siehe Gl. (1.33)

$(\hat{X}, \hat{P})$  in einer Raumrichtung ist gemäß Gl. (1.63)  $|\langle [\hat{X}, \hat{P}] \rangle| = \hbar$ . Daraus folgt die Unschärferelation

$$\text{var}(X) \cdot \text{var}(P) \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

## 1.7 Der Hilbertraum

Wir haben einen linearen Vektorraum definiert als eine Menge von Elementen, die unter Addition und Multiplikation mit Skalaren abgeschlossen ist. Bemerkenswerter Weise sind alle endlich-dimensionalen Vektorräume gleicher Dimension isomorph<sup>3</sup>. Bei unendlich-dimensionalen Vektorräumen, solche sind in quantenmechanischen Anwendungen relevant, muß man jedoch Unterscheidungen machen.

Wir betrachten einen  $\infty$ -dimensionalen Satz von Basisvektoren  $|\Phi_n\rangle$   $n \in \mathbb{N}$ . Hieraus konstruieren wir einen Vektorraum  $V$ , der aus allen Vektoren der Form

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |\Phi_i\rangle \quad (1.70)$$

aufgebaut ist, in denen allerdings nur endlich viele Koeffizienten ungleich Null sind. Mit anderen Worten, es sind beliebige, endliche Linearkombinationen der Basisvektoren erlaubt. Die Grenzelemente von Cauchy-Folgen in diesem Vektorraum  $V$  liegen nicht unbedingt in  $V$ . Die Konvergenz einer Folge haben wir bereits im Abschnitt 1.2.5 definiert.

Zum Beispiel sind alle Vektoren der Form

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{n=1}^i c_n |\Phi_n\rangle$$

für beliebige, endliche Werte  $i$  in  $V$  enthalten. Der Grenzvektor für  $i \rightarrow \infty$  ist jedoch kein Element von  $V$ , da er unendlich viele Basisvektoren enthält.

Wenn wir zu  $V$  die Grenzelemente aller konvergenten, unendlichen Folgen von Vektoren in  $V$  hinzunehmen, erhalten wir einen größeren Vektorraum. Dieser Vektorraum wird HILBERTRAUM  $\mathcal{H}$  genannt, wenn zusätzlich  $\sum_i |c_i|^2 < \infty$ . Wir betrachten zunächst den Vektorraum  $\Omega$ , der alle beliebigen Linearkombinationen der Form  $|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\Phi_n\rangle$  enthält. Für physikalische Anwendungen sind vor allem normierbare Vektoren relevant, da sie die Definition von Wahrscheinlichkeiten erlauben. Der Hilbertraum ist ein Unterraum von  $\Omega$ , bei dem nur Linearkombinationen mit einer endlichen Norm zugelassen sind.

---

<sup>3</sup>Ein endlicher Vektorraum  $V^n$  mit einem darauf definierten Skalarprodukt heißt unitärer Raum.

**Def. 1.30 (Hilbertraum)** Ein linearer Vektorraum heißt Hilbertraum  $\mathcal{H}$ , wenn

- in ihm ein Skalarprodukt definiert ist (Unitärer Raum)
- jede Cauchy-Folge ein Grenzelement in ihm besitzt (Vollständigkeit).

Wir hatten bei der Diskussion des Spektraltheorems bereits gesehen, daß es für einige Probleme rechentechisch sinnvoll oder sogar physikalisch notwendig ist, auch nicht-normierbare Vektoren zu erlauben. Für die folgenden Überlegungen benötigen wir folgende Definition:

**Def. 1.31 (konjugierter Raum  $\mathcal{W}^*$ )** Der zum Vektorraum  $\mathcal{W}$  konjugierte Raum<sup>4</sup>  $\mathcal{W}^*$  ist die Menge aller Vektoren  $|\chi\rangle = \sum_n b_n |\Phi_n\rangle$  für die gilt

$$\langle \Psi | \chi \rangle < \infty \quad \forall |\Psi\rangle \in \mathcal{W}$$

$$d.h.: \sum_n c_n^* b_n < \infty$$

und für die  $\langle \Psi |$  ein stetiges Funktional auf  $\mathcal{W}^*$  ist.

Es soll zunächst gezeigt werden, daß der Hilbertraum zu sich selbst konjugiert ist. Das heißt, jedes Element aus  $\mathcal{H}$  ist auch Element aus  $\mathcal{H}^*$  und umgekehrt

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^*$$

Zum Beweis gehen wir vom Gegenteil aus. Wir nehmen an, es gäbe einen Vektor  $|\chi\rangle \notin \mathcal{H}$ , für den gilt  $\langle \Psi | \chi \rangle < \infty$ . Da dies für beliebige  $|\Psi\rangle$  gelten muß, wählen wir  $|\Psi\rangle$  speziell so, daß seine Entwicklungskoeffizienten  $b_j$  dieselben Phasen haben wie der Vektor  $|\chi\rangle$ . Das soll bedeuten

$$b_j = |b_j| e^{i\varphi_j}$$

$$c_j = |c_j| e^{i\varphi_j}$$

Dann gilt also

$$\sum_j |b_j|^2 = \infty \tag{1.71a}$$

$$\sum_j |c_j| |b_j| < \infty \quad . \tag{1.71b}$$

---

<sup>4</sup>Es besteht eine enge Verwandtschaft zwischen dem Dualraum und dem konjugierten Raum. Der einzige, wichtige Unterschied ist der, daß die Beziehung zwischen  $\mathcal{W}$  und dem Dualraum anti-linear ist, wohingegen ein strikter Isomorphismus zwischen  $\mathcal{W}$  und  $\mathcal{W}^*$  besteht.

Gl. (1.71b) besagt aber, daß es in  $\mathcal{H}$  einen Vektor  $|\Psi^{(1)}\rangle$  mit den Koeffizienten  $c_j^{(1)} = |c_j|^{1/2} |b_j|^{1/2} e^{i\varphi_j}$  gibt, da dessen Norm nach Gl. (1.71b) endlich ist. Dann können wir aber statt  $|\Psi\rangle$  den Vektor  $|\Psi^{(1)}\rangle$  in Gl. (1.71b) verwenden. Das bedeutet nun aber wieder, daß es in  $\mathcal{H}$  einen Vektor  $|\Psi^{(2)}\rangle$  mit den Koeffizienten  $c_j^{(2)} = |c_j|^{1/4} |b_j|^{3/4} e^{i\varphi_j}$  gibt. Dieses Argument kann iteriert werden und besagt nach  $n$  Wiederholungen: Es gibt in  $\mathcal{H}$  einen Vektor  $|\Psi^{(n)}\rangle$  mit den Koeffizienten  $c_j^{(n)} = |c_j|^{2^{-n}} |b_j|^{1-2^{-n}} e^{i\varphi_j}$ . Alle Vektoren  $|\Psi^{(n)}\rangle$  liegen in  $\mathcal{H}$ . Da wir gefordert haben, daß  $\langle\Psi|\chi\rangle$  ein stetiges Funktional auf  $\mathcal{H}$  sein soll, muß auch  $|\Psi^{(\infty)}\rangle := \lim_{n\rightarrow\infty} |\Psi^{(n)}\rangle = |\chi\rangle \in \mathcal{H}$ . Damit haben wir einen Widerspruch zu unserer anfänglichen Annahme und somit gibt es keinen Vektor  $|\chi\rangle \in \mathcal{H}^*$ , der nicht auch in  $\mathcal{H}$  enthalten ist.

Wir definieren nun den Raum  $\mathcal{W}$  aller Vektoren der Form  $|\omega\rangle = \sum_n \omega_n |\Phi_n\rangle$  mit der Einschränkung

$$\sum_n |\omega_n|^2 n^m < \infty \quad \forall m \in \mathbb{N}_0 \quad .$$

$\mathcal{W}$  ist ein Unterraum von  $\mathcal{H}$ . Der konjugierte Raum  $\mathcal{W}^*$  enthält alle Vektoren  $|\nu\rangle = \sum_n \nu_n |\Phi_n\rangle$  mit

$$\langle\omega|\nu\rangle = \sum_n \omega_n^* \nu_n < \infty \quad \forall |\omega\rangle \in \mathcal{W}$$

$\langle\omega|$  ist ein stetiges Funktional auf  $\mathcal{W}^*$ . Offensichtlich ist  $\mathcal{W}^*$  wesentlich größer als  $\mathcal{W}$ , denn es sind auch Vektoren enthalten, deren Entwicklungskoeffizienten so schnell wie eine beliebige Potenz von  $n$  für  $n \rightarrow \infty$  ansteigen.  $\mathcal{W}^*$  heißt erweiterter (rigged) Hilbertraum, und es gilt also

$$\mathcal{W} \subset \mathcal{H} = \mathcal{H}^* \subset \mathcal{W}^*$$

Es kann gezeigt werden, daß für jeden selbstadjungierten  $\hat{A}$  in  $\mathcal{H}$  ein vollständiger Satz von Eigenvektoren in  $\mathcal{W}^*$  existiert.

Wir haben somit zwei Lösungen für das Problem, daß ein selbstadjungierter Operator nicht immer eine vollständige Eigenbasis im Hilbertraum mit endlicher Norm besitzt:

1. Basierend auf dem Spektraltheorem: Transformiere die Gleichungen in solche mit Projektionsoperatoren, die im Hilbertraum wohldefiniert sind, selbst wenn sie nicht als äußeres Produkt  $(|x\rangle\langle x|)$  geschrieben werden können.

2. Erweiterung des betrachteten Vektorraums über quadratintegrabere Funktionen hinaus. ( $\rightarrow \mathcal{W}^*$ ). In diesem Raum existiert immer eine vollständige Orthonormalbasis. Mit dieser Erweiterung kann der Bra-Ket-Formalismus generell angewendet werden. Diese Alternative wird im weiteren Teil des Skriptums verfolgt.

**Beispiel:**

Der Raum der Funktionen einer Variablen  $\Psi(x)$ .

Die Funktionen spannen einen Vektorraum auf. Konstruktion eines Hilbertraumes über quadratintegrabere Funktionen

$$\int |\Psi(x)|^2 dx < \infty$$

Konstruktion des  $\mathcal{W}$ -Raumes von Funktionen  $\Psi(x)$  ist

$$\int |\Psi(x)|^2 (1 + |x|)^m dx < \infty \quad \forall m = 0, 1, 2, \dots$$

Konstruktion des  $\mathcal{W}^*$ -Raumes

$$\chi(x) \in \mathcal{W}^*$$

$$\left| \int \Psi(x)^* \chi(x) dx \right| < \infty \quad \forall \Psi(x) \in \mathcal{W}$$

$\mathcal{W}^*$  enthält zu den quadratintegraberen Funktionen auch solche, die nicht schneller als eine beliebige Potenz von  $x$  divergieren.

$\mathcal{W}^*$  enthält  $e^{ikx}$ , die Eigenfunktion des Operators  $-i \frac{d}{dx}$

$\mathcal{W}^*$  enthält die  $\delta$ -Funktion, die Eigenfunktion des Ortsoperators  $\hat{Q}$ .

## 1.8 Der Produktraum

Viele physikalischen Probleme bestehen aus Teilsystemen bzw. mehreren Freiheitsgraden. Z.B. bestehen Atome aus Atomkern und Elektronen. Elektronen wiederum besitzen eine Ortskoordinate und einen Spin-Freiheitsgrad. Es ist zweckmäßig, von den Hilberträumen  $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2, \dots$  der einzelnen Teilsysteme/Freiheitsgrade auszugehen und daraus den Hilbertraum des gesamten Systems aufzubauen.

### Beispiel:

Elektron:  $\mathcal{H}_R$  für den Ort (gebundener Zustand):

Menge aller Funktionen  $f(\vec{x})$  mit  $\int |f(\vec{x})| d^3x < \infty$

$\mathcal{H}_S$  für Spin:

Vektorraum, der durch die Eigenzustände von  $\hat{S}^z$  der Spin-Operatoren aufgespannt wird.

### 1.8.1 Das Tensor-Produkt

Wir greifen aus den Vektoren zweier verschiedener Hilberträume 1 und 2 je einen Vektor  $|\Phi\rangle_1$  und  $|\Psi\rangle_2$  heraus und bilden aus ihnen formal ein Produkt (kein Skalarprodukt und auch kein äußeres Produkt), das kommutativ sein soll. Für das Produkt schreiben wir:

$$|\Phi, \Psi\rangle := |\Phi\rangle_1 \otimes |\Psi\rangle_2 = |\Psi\rangle_2 \otimes |\Phi\rangle_1 \quad . \quad (1.72)$$

Das soll einfach bedeuten: Das Teilsystem 1 befindet sich im Zustand  $|\Phi\rangle$  das Teilsystem 2 befindet sich im Zustand  $|\Psi\rangle$ . Auf die Reihenfolge kommt es hierbei nicht an.

Dieses Produkt, das direktes oder Tensor-Produkt genannt wird, soll wieder ein Vektor aus einem linearen Vektorraum sein, der die Physik zusammengesetzter Systeme beschreiben soll. Offensichtlich liegt der Vektor weder in  $\mathcal{H}_1$  noch in  $\mathcal{H}_2$ . Er liegt in einem sogenannten Produktraum

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \quad .$$

$\mathcal{H}$  wird von allen Vektoren (1.72) und deren Linearkombinationen aufgespannt.

Aus der Distributivität von  $|\Phi\rangle_1$  soll folgen:

$$\begin{aligned} \text{Wenn: } |\Phi\rangle_1 &= a|\Phi_1\rangle_1 + b|\Phi_2\rangle_1 \\ |\Phi\rangle_1 \otimes |\Psi\rangle_2 &= a|\Phi_1\rangle_1 \otimes |\Psi\rangle_2 + b|\Phi_2\rangle_1 \otimes |\Psi\rangle_2 \end{aligned}$$

Dasselbe gilt für  $|\Psi\rangle_2$ .

**Def. 1.32 (Skalarprodukt im Produktraum)** Das Skalarprodukt zweier Produktvektoren ist definiert als das Produkt der Skalarprodukte in den beiden Teilräumen:

$$\langle \Phi_1, \Psi_1 | \Phi_2, \Psi_2 \rangle = \langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle \quad (1.73)$$

## 1.8.2 Vollständige Basis im Produkt-Raum

Wenn  $|\Phi_k\rangle$  eine vollständige Basis in  $\{\mathcal{H}_1\}$  und  $\{|\Psi_l\rangle\}$  eine vollständige Basis in  $\mathcal{H}_2$  ist, dann ist  $\{|\Phi_k\rangle_1 \otimes |\Psi_l\rangle_2\}$  vollständige Basis des Produktraumes  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ .

Im Produktraum nummerieren die Indextupel  $(k,l)$  die Vektoren durch. Wenn die Dimension von  $\mathcal{H}_\alpha$  durch  $N_\alpha$  gegeben ist, dann ist die Dimension des Produktraumes  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$  gleich  $N_1 \cdot N_2$ . Dieses Konzept kann auch auf  $\infty$ -dimensionale Teilräume angewandt werden.

## 1.8.3 Orthonormierung im Produkt-Raum

Aus den orthonormierten Vektoren der Teilräume folgt mit Gl. (1.73) sofort

$$\langle \Phi_k, \Psi_l | \Phi_{k'}, \Psi_{l'} \rangle = \langle \Phi_k | \Phi_{k'} \rangle \langle \Psi_l | \Psi_{l'} \rangle = \delta_{k,k'} \delta_{l,l'}$$

Wenn  $|\Phi_k\rangle, |\Psi_l\rangle$  vollständige Orthonormalbasen in  $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2$  sind, dann gilt

$$\sum_k \sum_l |\Phi_k, \Psi_l\rangle \langle \Phi_k, \Psi_l| dk dl = \hat{1}$$

$\sum_k$  soll entweder eine Summe oder ein Integral über die Variable  $k$  darstellen, je nachdem, ob es sich um eine diskrete oder kontinuierliche Größe handelt.

Ein beliebiger Vektor im Produktraum läßt sich entwickeln als

$$|\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)}\rangle = \sum_k \sum_l \underbrace{\langle \Phi_k, \Psi_l | \varphi^{(1)}, \varphi^{(2)} \rangle}_{=\varphi_{(k,l)}} |\Phi_k\rangle_1 \otimes |\Psi_l\rangle_2 dk dl$$

## Beispiele:

### 1. Elektron mit Spin:

$|\Psi\rangle$  beschreibt den Ort (Basis: Ortsraumeigenzustände  $|\vec{x}\rangle$ )

$|\chi\rangle$  beschreibt den Spin (Basis:  $\hat{S}^z$ -Eigenzustände  $|\sigma\rangle = |\pm z\rangle$ )

$|\Psi, \chi\rangle = |\Psi\rangle \otimes |\chi\rangle$  beschreibt den Gesamtzustand des Elektrons.

Die sogenannte WELLENFUNKTION ist dann

$$\begin{aligned}\psi(\vec{x}, \sigma) &:= \langle \vec{x}, \sigma | \Psi, \chi \rangle = (\langle \vec{x} | \otimes \langle \sigma |) (|\Psi\rangle \otimes |\chi\rangle) \\ &= \langle \vec{x} | \Psi \rangle \langle \sigma | \chi \rangle = \Psi(\vec{x}) \cdot \chi(\sigma)\end{aligned}$$

Eine mögliche Wellenfunktion ist aber auch

$$\psi(\vec{x}, \sigma) = \Psi(\vec{x})\chi(\sigma) + \tilde{\Psi}(\vec{x})\tilde{\chi}(\sigma) \quad .$$

Sie beschreibt einen VERSCHRÄNKTEN Zustand.

### 2. Zwei Elektronen ohne Spin:

$|\Psi^1\rangle$  beschreibt den Ort des ersten Elektrons.

$|\Psi^2\rangle$  beschreibt den Ort des zweiten Elektrons.

$|\Psi^1, \Psi^2\rangle$  beschreibt den Gesamtzustand. (Basis:  $|\vec{x}^1, \vec{x}^2\rangle$ )

Die Wellenfunktion ist

$$\psi(\vec{x}^1, \vec{x}^2) = \langle \vec{x}^1, \vec{x}^2 | \Psi^1, \Psi^2 \rangle = \psi^1(\vec{x}^1) \cdot \psi^2(\vec{x}^2)$$

Auch hier ist eine verschränkte Wellenfunktion möglich

$$\psi = \left( \psi^1(\vec{x}^1)\psi^2(\vec{x}^2) + \tilde{\psi}^1(\vec{x}^1)\tilde{\psi}^2(\vec{x}^2) \right)$$

(verschränkter Zustand, klassisch undenkbar)

Man sieht sofort, daß nicht alle Vektoren in  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$  ein bloßes direktes Produkt der Gestalt  $|\Phi\rangle_1 \otimes |\Psi\rangle_2$  sind.

Das ist der Grund, warum im Produktraum auch Wechselwirkungen der Teilchen erfaßt werden können. Zustände vom  $|\Psi\rangle \otimes |\Phi\rangle$ -Typ beschreiben unkorrelierte Teilchen. Man nennt diese Vektoren auch ELEMENTARE TENSOREN. Zustände, die nicht so dargestellt werden können, nennt man 'verschränkte' (entangled) Zustände.

Zum Beispiel können sich zwei Spins im Zustand

$$|\Psi\rangle = \left( |+\rangle_1 \otimes |-\rangle_2 \right) + \left( |-\rangle_1 \otimes |+\rangle_2 \right)$$

befinden. Es ist keines der Teilchen im Eigenzustand der zugehörigen Operatoren  $\hat{S}_1^z, \hat{S}_2^z$ :

$$\begin{aligned}\hat{S}_1^z|\Psi\rangle &= \hat{S}_1^z\left(|+z\rangle_1 \otimes |-z\rangle_2 + |-z\rangle_1 \otimes |+z\rangle_2\right) \\ &= \frac{\hbar}{2}|+z\rangle_1 \otimes |-z\rangle_2 + \frac{-\hbar}{2}|-z\rangle_1 \otimes |+z\rangle_2 \\ &= \frac{\hbar}{2}\left(|+z\rangle_1 \otimes |-z\rangle_2 - |-z\rangle_1 \otimes |+z\rangle_2\right) \neq \frac{\hbar}{2}|\Psi\rangle\end{aligned}$$

Nur für elementare Tensoren gilt:

$$\langle\Phi_k, \Psi_l|\Phi_{k'}, \Psi_{l'}\rangle = \langle\Phi_k|\Phi_{k'}\rangle_1 \langle\Psi_l|\Psi_{l'}\rangle_2$$

Unitäre Transformationen lassen sich direkt auf Produkträume übertragen.

Das Konzept des direkten Produktes läßt sich sofort auf eine beliebige Zahl von Teilräumen erweitern.

$$\begin{aligned}|\Psi^1, \Psi^2, \dots, \Psi^n\rangle &= |\Psi^1\rangle_1 \otimes |\Psi^2\rangle_2 \otimes \dots \otimes |\Psi^n\rangle_n = \bigotimes_{i=1}^n |\Psi^i\rangle_i \\ \mathcal{H} &= \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_n\end{aligned}$$

## 1.8.4 Operatoren im direkten Produktraum

Alle bisherigen Überlegungen über lineare Operatoren gelten auch für Operatoren in Produkträumen. Betrachte einen Operator  $\hat{\mathcal{L}}$  in den Basiszuständen

$$\begin{aligned}|\Phi_k, \Psi_l\rangle &:= |\Phi_k\rangle_1 \otimes |\Psi_l\rangle_2 \\ L_{(kl; k'l')} &:= \langle\Phi_k, \Psi_l|\hat{\mathcal{L}}|\Phi_{k'}, \Psi_{l'}\rangle\end{aligned}$$

Wenn  $\hat{\mathcal{L}}$  nur in  $\mathcal{H}_1$  wirkt, wird er in  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$  eingebettet als:

$$\hat{\mathcal{L}}^1 := (\hat{\mathcal{L}} \otimes \hat{\mathbb{1}}) \Rightarrow (\hat{\mathcal{L}}^1 \otimes \hat{\mathbb{1}})|\Phi_k, \Psi_l\rangle = (\hat{\mathcal{L}}^1|\Phi_k\rangle_1) \otimes |\Psi_l\rangle_2 \quad .$$

Analog, wenn der Operator  $\hat{\mathcal{M}}$  nur auf Vektoren im Raum  $\mathcal{H}_2$  wirkt, wird er im Produktraum wie folgt eingebettet

$$\hat{\mathcal{M}}^2 := (\hat{\mathbb{1}} \otimes \hat{\mathcal{M}}) \Rightarrow (\hat{\mathbb{1}} \otimes \hat{\mathcal{M}})|\Phi_k, \Psi_l\rangle = |\Phi_k\rangle_1 \otimes (\hat{\mathcal{M}}|\Psi_l\rangle_2) \quad .$$

Die Matrixelemente von  $\hat{\mathcal{L}}^\alpha$  sind in der Produktraumbasis

$$\begin{aligned} L_{(kl;k'l')}^1 &= \langle \Phi_k | \hat{\mathcal{L}} | \Phi_{k'} \rangle \cdot \delta_{ll'} \\ L_{(kl;k'l')}^2 &= \delta_{kk'} \cdot \langle \Psi_l | \hat{\mathcal{M}} | \Psi_{l'} \rangle \end{aligned}$$

Operatoren verschiedener Teilsysteme kommutieren!

$$[\hat{\mathcal{L}}^1, \hat{\mathcal{M}}^2] = 0$$

Für die Matrixelemente des Produktoperators  $\hat{\mathcal{L}}^1 \hat{\mathcal{M}}^2 = \hat{\mathcal{L}} \otimes \hat{\mathcal{M}}$  gilt:

$$\langle \Phi_k, \Psi_l | \hat{\mathcal{L}}^1 \hat{\mathcal{M}}^2 | \Phi_{k'}, \Psi_{l'} \rangle = \langle \Phi_k | \hat{\mathcal{L}} | \Phi_{k'} \rangle \cdot \langle \Psi_l | \hat{\mathcal{M}} | \Psi_{l'} \rangle$$

Als Beispiel betrachten wir die Spin-Bahnkopplung, die bei der relativistischen Behandlung der Atom-Wellenfunktionen eine wichtige Rolle spielt.

Der Operator, der die Kopplung beschreibt, ist proportional zu  $\vec{S} \vec{L}$ , dem Produkt aus Spin- und Drehimpuls-Vektoroperator. Als Basiszustände für den Spin können die Eigenvektoren  $|\sigma\rangle$  von  $\hat{S}^z$  verwendet werden.

Eine mögliche Basis für den Bahnanteil bilden die gemeinsamen Eigenvektoren  $|l, m\rangle$  von  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}^z$ .

Die elementaren Tensorprodukte sind  $|l, m, \sigma\rangle = |l, m\rangle \otimes |\sigma\rangle$ . In dieser Basis sind die Matrixelemente des z-Anteils der Spin-Bahnkopplung

$$\begin{aligned} \langle l, m, \sigma | \hat{L}^z \hat{S}^z | l', m', \sigma' \rangle &= \langle l, m | \hat{L}^z | l', m' \rangle \cdot \langle \sigma | \hat{S}^z | \sigma' \rangle \\ &= \hbar m \delta_{m,m'} \delta_{l,l'} \cdot \frac{\hbar}{2} \sigma \delta_{\sigma,\sigma'} \quad . \end{aligned}$$



# Kapitel 2

## Näherungsverfahren

### 2.1 Zeitunabhängige Störungstheorie

Eine ganz zentrale Aufgabe beim Lösen quantenmechanischer Probleme ist die Bestimmung der Eigenwerte und Eigenvektoren hermitescher Operatoren

$$\hat{H}|\Phi_n\rangle = E_n|\Phi_n\rangle \quad . \quad (2.1)$$

Es ist allerdings nur in den wenigsten Fällen möglich, das Eigenwertproblem analytisch exakt zu lösen. Neben analytisch exakten Lösungen gibt es eine Reihe sehr leistungsstarker Verfahren zum Lösen von Eigenwertproblemen. Zunächst stellen wir das Eigenwertproblem in einer endlichen Basis  $\{|\psi_i\rangle\}$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) dar

$$\begin{aligned} H\vec{x}^{(n)} &= E_n\vec{x}^{(n)} & (2.2) \\ \text{mit } |\Phi_n\rangle &= \sum_{i=1}^N x_i^{(n)}|\psi_i\rangle \\ \text{und } H_{ij} &= \langle\psi_i|\hat{H}|\psi_j\rangle \quad . \end{aligned}$$

Entweder ist der betrachtete Vektorraum endlich oder er wird durch eine physikalisch motivierte, endliche Basis approximiert. Wenn die Dimension des Hilbertraumes nicht „zu groß“ ist, kann man das Eigenwertproblem der Hamilton-Matrix Gl. (2.2) numerisch lösen. Hierbei gibt es je nach Größe von  $N$  unterschiedliche Verfahren.

- $N \leq 10^3$  : Standardverfahren der numerischen Mathematik, liefern vollständiges Spektrum und alle Eigenvektoren  
 $10^3 \leq N \leq 10^{10}$  : Lanczos-Verfahren, exaktes Verfahren für tiefliegende Eigenwerte und -zustände  
 $10^{10} \leq N$  : Quanten-Monte-Carlo-Verfahren zur Bestimmung des Grundzustandes und tiefliegender Eigenzustände sowie dynamischer Eigenschaften. Statistisch exakt, d.h.  $E_0^{QMC} = E_0^{exakt} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{N_{MC}}}$

Ein alternatives, approximatives Verfahren zur Lösung des Eigenwertproblems bietet die Störungstheorie. Dazu muß

1. der Hamiltonoperator sich aufspalten lassen in:  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$
2. die 'Störung' klein sein: „ $\hat{H}_1 \ll \hat{H}_0$ “
3. die Eigenwertgleichung von  $\hat{H}_0$  gelöst sein

$$\hat{H}_0 |\Phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle \quad . \quad (2.3)$$

Bei vielen praktischen Problemen läßt sich  $\hat{H}$  in der Tat so zerlegen. Um die Ordnung des Störterms in der Reihenentwicklung identifizieren zu können, schreibt man formal

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad . \quad (2.4)$$

Wir werden die Eigenwertgleichung nach Potenzen von  $\lambda$  sortieren. Dieses Näherungsverfahren nennt man SCHRÖDINGERSCHE STÖRUNGSRECHNUNG.

### 2.1.1 Nicht entartete Störungstheorie

Wir gehen zunächst davon aus, daß  $E_n^{(0)}$  nicht entartet ist. Weiter nehmen wir an, daß die Eigenwerte und Eigenvektoren nach  $\lambda$  entwickelt werden können

$$\begin{aligned}
 |\Phi_n\rangle &= |\Phi_n^{(0)}\rangle & + & \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle & + & \lambda^2 |\Phi_n^{(2)}\rangle & + & \dots \\
 E_n &= E_n^{(0)} & + & \lambda E_n^{(1)} & + & \lambda^2 E_n^{(2)} & + & \dots
 \end{aligned} \quad (2.5)$$

Die Bedeutung von  $\lambda$  soll noch etwas genauer erläutert werden. So wie Gl. (2.4) geschrieben ist, ist  $\lambda = 1$  und nicht wirklich klein. Die Reihenentwicklung nach  $\lambda$  macht dennoch Sinn, da hierdurch gleichzeitig nach Potenzen von  $\hat{H}_1$  entwickelt wird.

Besser zu verstehen ist die Vorgehensweise, wenn man  $\hat{H}_1 = \lambda \hat{\hat{H}}_1$  schreibt und  $\lambda$  die "Größe" von  $\hat{H}_1$  angibt.  $\hat{\hat{H}}_1$  ist dann von der gleichen Ordnung wie  $\hat{H}_0$ . Dadurch ist  $\lambda$  wirklich eine kleine Größe und wir sind in der Lage, auch die Zustände nach dem Einfluß des Störterms zu entwickeln.

Es soll aber auch darauf hingewiesen werden, daß es Störungen  $\hat{H}_1$  gibt, die zu einem nichtanalytischen Ergebnis führen, das sich nicht nach  $\lambda$  um  $\lambda = 0$  entwickeln läßt (z.B.  $e^{-\frac{1}{\lambda}}$ ).

In den meisten Fällen existiert jedoch die Entwicklung in Gl. (2.5).

Einsetzen der Reihenentwicklung Gl. (2.5) in die Eigenwertgleichung Gl. (2.1) liefert

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) (|\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Phi_n^{(2)}\rangle + \dots) = \\ = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (|\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Phi_n^{(2)}\rangle + \dots) \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda (\hat{H}_1 |\Phi_n^{(0)}\rangle + \hat{H}_0 |\Phi_n^{(1)}\rangle) + \lambda^2 (\hat{H}_1 |\Phi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}_0 |\Phi_n^{(2)}\rangle) + \dots = \\ E_n^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda (E_n^{(1)} |\Phi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(0)} |\Phi_n^{(1)}\rangle) \\ + \lambda^2 (E_n^{(2)} |\Phi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} |\Phi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(0)} |\Phi_n^{(2)}\rangle) + \dots \quad (2.6) \end{aligned}$$

Da die Taylorentwicklung für beliebige  $\lambda$  gelten soll, müssen die einzelnen Ordnungen individuell verschwinden.

$$\mathcal{O}(\lambda^0): \quad \hat{H}_0 |\Phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle \quad (2.7a)$$

$$\mathcal{O}(\lambda^1): \quad \hat{H}_1 |\Phi_n^{(0)}\rangle + \hat{H}_0 |\Phi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(1)} |\Phi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(0)} |\Phi_n^{(1)}\rangle \quad (2.7b)$$

$$\mathcal{O}(\lambda^2): \quad \hat{H}_1 |\Phi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}_0 |\Phi_n^{(2)}\rangle = E_n^{(2)} |\Phi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} |\Phi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(0)} |\Phi_n^{(2)}\rangle \quad (2.7c)$$

## Energiekorrektur erster Ordnung

Die Gleichung 0-ter Ordnung (2.7a) entspricht dem Eigenwertproblem des ungestörten Hamiltonoperators. Um die Energiekorrektur erster Ordnung

zu erhalten, multiplizieren wir Gl. (2.7b) von links mit  $\langle \Phi_n^{(0)} |$

$$\langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle + \underbrace{\langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \Phi_n^{(1)} \rangle}_{E_n^{(0)} \langle \Phi_n^{(0)} |} = E_n^{(0)} \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(0)} \rangle}_1$$

Die Energiekorrektur erster Ordnung ist somit lediglich der Erwartungswert des Störoperators im Eigenzustand  $|\Phi_n^{(0)}\rangle$  des ungestörten Systems.

ENERGIEKORREKTUR ERSTER ORDNUNG	
$E_n^{(1)} = \langle \Phi_n^{(0)}   \hat{H}_1   \Phi_n^{(0)} \rangle$	(2.8)

Das bedeutet auch, daß die Gesamtenergie bis zur ersten Ordnung durch den Erwartungswert des Gesamt-Hamiltonoperators

$$E_n = \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H} | \Phi_n^{(0)} \rangle$$

im Eigenzustand  $|\Phi_n^{(0)}\rangle$  des ungestörten Systems gegeben ist.

### Vektorkorrektur erster Ordnung

Als nächstes soll die Korrektur für den Eigenvektor gefunden werden. Dazu multiplizieren wir Gl. (2.7b) von links mit  $\langle \Phi_m^{(0)} |$  für  $m \neq n$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle + \underbrace{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_0 | \Phi_n^{(1)} \rangle}_{E_m^{(0)} \langle \Phi_m^{(0)} |} &= E_n^{(0)} \langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(0)} \rangle}_{=0} \\ \langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle &= (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) \langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle \\ \Rightarrow \langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle &= \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Wenn wir  $|\Phi_n^{(1)}\rangle$  nach  $\{|\Phi_m^{(0)}\rangle\}$  entwickeln, erhalten wir

$$\begin{aligned}
|\Phi_n^{(1)}\rangle &= \sum_m |\Phi_m^{(0)}\rangle \langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle \\
|\Phi_n^{(1)}\rangle &= |\Phi_n^{(0)}\rangle \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle + \sum_{m \neq n} |\Phi_m^{(0)}\rangle \overbrace{\langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle}^{\rightarrow \text{Gl. (2.9)}} \\
|\Phi_n^{(1)}\rangle &= |\Phi_n^{(0)}\rangle \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle + \sum_{m \neq n} |\Phi_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2.10)
\end{aligned}$$

Der Entwicklungskoeffizient  $\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle$  kann aus Gl. (2.7b) nicht bestimmt werden. Um diesen Entwicklungskoeffizienten festzulegen, muß die Normierung des Vektors  $|\Phi_n\rangle$  in der betrachteten Ordnung in  $\lambda$  berücksichtigt werden

$$\begin{aligned}
|\Phi_n\rangle &= \frac{|\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)}{\left( \left( \langle \Phi_n^{(0)} | + \lambda \langle \Phi_n^{(1)} | + \mathcal{O}(\lambda^2) \right) \left( |\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \right) \right)^{1/2}} \\
&= \frac{|\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)}{\left( \underbrace{\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(0)} \rangle}_{=1} + \lambda \underbrace{\left( \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle + \langle \Phi_n^{(1)} | \Phi_n^{(0)} \rangle \right)}_{=: \kappa} + \mathcal{O}(\lambda^2) \right)^{1/2}} \\
&= \left( 1 - \frac{1}{2} \lambda \kappa + \mathcal{O}(\lambda^2) \right) \left( |\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \right) \\
&= |\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda \underbrace{\left( |\Phi_n^{(1)}\rangle - \frac{\kappa}{2} |\Phi_n^{(0)}\rangle \right)}_{|\tilde{\Phi}_n^{(1)}\rangle} + \mathcal{O}(\lambda^2)
\end{aligned}$$

Das heißt, die Korrektur erster Ordnung  $|\tilde{\Phi}_n^{(1)}\rangle$  für einen normierten Vektor  $|\Phi_n\rangle$  ist

$$|\tilde{\Phi}_n^{(1)}\rangle = |\Phi_n^{(1)}\rangle - \frac{\kappa}{2} |\Phi_n^{(0)}\rangle \quad (2.11)$$

Die Entwicklung nach  $|\Phi_m^{(0)}\rangle$  lautet

$$|\tilde{\Phi}_n^{(1)}\rangle = \sum_m |\Phi_m^{(0)}\rangle \langle \Phi_m^{(0)} | \tilde{\Phi}_n^{(1)} \rangle = |\Phi_n^{(0)}\rangle \langle \Phi_n^{(0)} | \tilde{\Phi}_n^{(1)} \rangle + \sum_{m \neq n} |\Phi_m^{(0)}\rangle \langle \Phi_m^{(0)} | \tilde{\Phi}_n^{(1)} \rangle$$

Mit Gl. (2.11) wird daraus

$$\begin{aligned}
|\tilde{\Phi}_n^{(1)}\rangle &= |\Phi_n^{(0)}\rangle \overbrace{\left( \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle - \frac{\kappa}{2} \underbrace{\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(0)} \rangle}_{=1} \right)}{=: \xi} \\
&+ \sum_{m \neq n} |\Phi_m^{(0)}\rangle \left( \underbrace{\langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle}_{\rightarrow \text{Gl. (2.9)}} - \frac{\kappa}{2} \underbrace{\langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(0)} \rangle}_{=0} \right) \\
|\tilde{\Phi}_n^{(1)}\rangle &= \xi |\Phi_n^{(0)}\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\Phi_m^{(0)}\rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\xi &= \left( \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle - \frac{1}{2} (\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle + \langle \Phi_n^{(1)} | \Phi_n^{(0)} \rangle) \right) \\
&= \frac{1}{2} \left( \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle - \langle \Phi_n^{(1)} | \Phi_n^{(0)} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{2} \left( \underbrace{\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle}_{a+ib} - \underbrace{\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle^*}_{a-ib} \right) \quad (a, b \in \mathbb{R}) \\
&= ib
\end{aligned}$$

Die Korrektur erster Ordnung lässt sich also schreiben als

$$|\tilde{\Phi}_n^{(1)}\rangle = ib |\Phi_n^{(0)}\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\Phi_m^{(0)}\rangle$$

Der gesuchte Eigenvektor ist somit

$$\begin{aligned}
|\Phi_n\rangle &= |\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\tilde{\Phi}_n^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \\
|\Phi_n\rangle &= (1 + ib\lambda) |\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} |\Phi_m^{(0)}\rangle \underbrace{\frac{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}_{=: c_{mn}} + \mathcal{O}(\lambda^2)
\end{aligned}$$

Unter Verwendung der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion

$$e^{ib\lambda} = 1 + ib\lambda + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

folgt

$$\begin{aligned}
 |\Phi_n\rangle &= e^{ib\lambda} |\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} c_{mn} |\Phi_m^{(0)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \\
 &= e^{ib\lambda} \left( |\Phi_n^{(0)}\rangle + \underbrace{\lambda e^{-ib\lambda}}_{=\lambda + \mathcal{O}(\lambda^2)} \sum_{m \neq n} c_{mn} |\Phi_m^{(0)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \right) \\
 &= e^{ib\lambda} \left( |\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} c_{mn} |\Phi_m^{(0)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \right)
 \end{aligned}$$

Da der konstante Phasenfaktor beliebig gewählt werden kann, setzen wir  $b = 0$  und erhalten schließlich die Korrektur erster Ordnung zum Eigenvektor

KORREKTUR ERSTER ORDNUNG DES EIGENVEKTORS
$ \Phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n}  \Phi_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \Phi_m^{(0)}   \hat{H}_1   \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2.12)$
$\langle \Phi_n^{(0)}   \Phi_n^{(1)} \rangle = 0 \quad . \quad (2.13)$

Wir können nun auch quantifizieren, was " $\hat{H}_1 \ll \hat{H}_0$ " bedeutet. Damit Gl. (2.12) eine gute Näherung ist, muß gelten

$$|c_{mn}| = \left| \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| \ll 1 \quad \forall m \neq n \quad (2.14)$$

Bei der Störungstheorie geht man nur selten über die Korrektur erster Ordnung für die Vektoren hinaus. Allerdings ist es notwendig, für die Energiekorrektur bis zur zweiten Ordnung zu gehen, insbesondere wenn der Beitrag erster Ordnung (aus Symmetriegründen) verschwindet. Wenn die Störung klein ist, genügt es, den ersten nicht-verschwindenden Beitrag zu berechnen. Falls die Reihe nicht schnell genug konvergiert, kann es nötig werden, bestimmte Beiträge zur Störungstheorie bis zu unendlicher Ordnung aufzusummieren. Hierfür gibt es sogenannte diagrammatische Methoden.

## Energiekorrektur zweiter Ordnung

Wir multiplizieren Gl. (2.7c) von links mit  $\langle \Phi_n^{(0)} |$  und erhalten

$$\langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(1)} \rangle + \overbrace{\langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \Phi_n^{(2)} \rangle}^{E_n^{(0)} \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(2)} \rangle} = E_n^{(2)} + E_n^{(1)} \overbrace{\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle}^{0 \text{ (Gl.(2.13))}} + E_n^{(0)} \cancel{\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(2)} \rangle}$$

$$E_n^{(2)} = \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(1)} \rangle$$

Einsetzen der Gl. (2.12) liefert somit

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_m^{(0)} \rangle c_{mn}$$

$$= \sum_{m \neq n} \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_m^{(0)} \rangle \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} .$$

### ENERGIEKORREKTUR ZWEITER ORDNUNG

$$E_n^{(2)} = \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}}^N \frac{|\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} . \quad (2.15)$$

- Die Korrektur zum Grundzustand (n=0) ist immer negativ, da  $E_0^{(0)} - E_m^{(0)} < 0 \quad \forall m \neq 0$
- Die Korrektur zum obersten Zustand (n=N) ist immer positiv, da  $E_N^{(0)} - E_m^{(0)} > 0 \quad \forall m \neq N$
- Paare von Niveaus  $i, j$  stoßen sich ab!(Anti-level-crossing!)

## BEISPIEL: SPIN-1/2 TEILCHEN IM EXTERNEN MAGNETFELD

Wir wollen nun ein einfaches Beispiel exakt lösen und anschließend mit dem Ergebnis der Störungstheorie vergleichen.

Wir betrachten ein Spin-1/2 Teilchen in einem externen Magnetfeld  $\vec{B} = B\vec{e}_z$  in z-Richtung. Der Hamiltonoperator dieses Systems lautet  $\hat{H} = -gB_z\hat{S}_z$ . Die Eigenvektoren sind gleichzeitig Eigenvektoren von  $\hat{S}_z$ , d.h.  $|\pm z\rangle$ , mit den Eigenwerten  $\mp gB_z\hbar/2$ . Als Störung schalten wir nun ein schwaches B-Feld in x-Richtung hinzu. Der Hamiltonoperator lautet nun  $\hat{H} = -gB_z\hat{S}_z - gB_x\hat{S}_x$ , mit  $|B_x| \ll |B_z|$ . In der  $S_z$ -Basis ist die Hamilton-Matrix

$$\begin{array}{c|cc} & | +z \rangle & | -z \rangle \\ \hline | +z \rangle & -gB_z\frac{\hbar}{2} & -gB_x\frac{\hbar}{2} \\ | -z \rangle & -gB_x\frac{\hbar}{2} & gB_z\frac{\hbar}{2} \end{array} \quad (2.16)$$

Die Eigenwertgleichung lautet daher in Matrixform

$$-\frac{g\hbar}{2} \begin{pmatrix} B_z & B_x \\ B_x & -B_z \end{pmatrix} \vec{x} = E\vec{x} \quad . \quad (2.17)$$

Eine nicht triviale Lösung existiert nur, wenn

$$\left| -\frac{g\hbar}{2} \begin{pmatrix} B_z & B_x \\ B_x & -B_z \end{pmatrix} - \hat{1}E \right| = E^2 - (g\frac{\hbar}{2})^2(B_x^2 + B_z^2) \stackrel{!}{=} 0 \quad . \quad (2.18)$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= \pm g\frac{\hbar}{2}B \\ B &:= \sqrt{B_x^2 + B_z^2} \quad . \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis ist unmittelbar einsichtig. Da das physikalische Problem rotationsinvariant ist, kann man die z-Achse auch in Richtung des Gesamtmagnetfeldes legen. Als nächstes bestimmen wir noch die Eigenvektoren. Einsetzen der Eigenwerte  $\pm g\hbar B/2$  in die Eigenwertgleichung (2.17) liefert

$$\left( \begin{pmatrix} B_z & B_x \\ B_x & -B_z \end{pmatrix} \pm \hat{1}B \right) \vec{x} = 0$$

Aufgrund der verschwindenden Determinante genügt es, die erste Gleichung zu erfüllen,  $(B_z \pm B) x_1 + B_x x_2 = 0$ . Bis auf die Normierung lautet der Eigenvektor also

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} B_x \\ -(B_z \pm B) \end{pmatrix} .$$

Zum späteren Vergleich entwickeln wir nun die Lösung nach dem kleinen Parameter  $\lambda := B_x/B_z$ .

$$E_{\pm} = \pm \frac{B_z g \hbar}{2} \sqrt{1 + \lambda^2} = \pm \frac{B_z g \hbar}{2} (1 + \frac{1}{2} \lambda^2 + O(\lambda^4)) \quad . \quad (2.19)$$

Das heißt, die Energie in nullter Ordnung in  $\lambda$  ist  $\pm B_z g \hbar / 2$ . Die Energiekorrektur erster Ordnung verschwindet, und die Korrektur zweiter Ordnung lautet  $\pm (B_z g \hbar / 4) \lambda^2$ . Ohne Beschränkung der Allgemeinheit haben wir  $B_z > 0$  angenommen. Für den Eigenvektor zu  $E_+$  lautet die Reihenentwicklung

$$\begin{aligned} \vec{x}_+ &= \frac{1}{Z_+} \begin{pmatrix} \lambda \\ -(2 + O(\lambda^2)) \end{pmatrix} = \frac{1}{\tilde{Z}_+} \begin{pmatrix} -\frac{\lambda}{2} \\ 1 + O(\lambda^2) \end{pmatrix} \\ \tilde{Z}_+ &= \sqrt{\left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 + (1 + O(\lambda^2))^2} = 1 + O(\lambda^2) \quad . \quad (2.20) \\ \vec{x}_+ &= \begin{pmatrix} -\frac{\lambda}{2} + O(\lambda^3) \\ 1 + O(\lambda^2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{\lambda}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + O(\lambda^2) \end{aligned}$$

Der erste Vektor auf der rechten Seite von 2.20 stellt den Beitrag nullter Ordnung und der zweite Term den erster Ordnung dar. Analog ergibt die Reihenentwicklung für den Eigenvektor zu  $E_-$

$$\begin{aligned} \vec{x}_- &= \frac{1}{Z_-} \begin{pmatrix} \lambda \\ \frac{1}{2} \lambda^2 + O(\lambda^4) \end{pmatrix} = \frac{1}{\tilde{Z}_-} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{1}{2} \lambda + O(\lambda^3) \end{pmatrix} \\ \tilde{Z}_- &= \sqrt{1 + O(\lambda^2)} = 1 + O(\lambda^2) \quad . \quad (2.21) \\ \vec{x}_- &= \begin{pmatrix} 1 + O(\lambda^2) \\ \frac{\lambda}{2} + O(\lambda^3) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{\lambda}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + O(\lambda^2) \end{aligned}$$

Wir wollen nun das Problem **störungstheoretisch** behandeln. Wir identifizieren  $\hat{H}_0 = -g B_z \hat{S}_z$  und  $\hat{H}_1 = -g B_x \hat{S}_x$ . Die Eigenlösung von  $\hat{H}_0$  ist

$$|\Phi_{1,2}^{(0)}\rangle = |\pm z\rangle \quad ; \quad E_{1,2}^{(0)} = \mp \frac{\hbar g B_z}{2}$$

Die Energiekorrektur erster Ordnung verschwindet wegen  $E_n^{(1)} = \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{S}_x | \Phi_n^{(0)} \rangle = 0$ . Hier haben wir es also mit dem Fall zu tun, daß es notwendig ist, die Korrektur zweiter Ordnung zu bestimmen. Für die Nichtdiagonalelemente von  $\hat{H}_1$  gilt  $\langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_m^{(0)} \rangle = -g\hbar B_x/2$  und somit

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \left( \frac{\hbar g B_x}{2} \right)^2 \frac{1}{2E_n^{(0)}}$$

$$E_{1/2}^{(2)} = \mp \frac{\hbar g B_x^2}{4B_z}$$

Die Korrektur erster Ordnung für den Eigenzustand lautet:

$$|\Phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{|\Phi_m^{(0)}\rangle \langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = -\frac{g\hbar B_x}{2} \frac{1}{2E_n^{(0)}} \sum_{m \neq n} |\Phi_m^{(0)}\rangle = \pm \frac{B_x}{2B_z} \sum_{m \neq n} |\Phi_m^{(0)}\rangle$$

In Tabelle 2.1.1 sind die Ergebnisse für die Eigenwerte und Eigenvektoren zusammengefaßt. Sie stimmen in der betrachteten Ordnung mit den exakten Ergebnissen in den Gl. (2.19, 2.20 und 2.21) überein.

$n$	$ \Phi_n^{(0)}\rangle$	$E_n^{(0)}$	$E_n^{(0)} + E_n^{(2)}$	$ \Phi_n^{(1)}\rangle$	(2.22)
1	$ +z\rangle$	$-\frac{\hbar g B_z}{2}$	$-\frac{\hbar g B_z}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\lambda^2\right)$	$\frac{\lambda}{2}  -z\rangle$	
2	$ -z\rangle$	$\frac{\hbar g B_z}{2}$	$\frac{\hbar g B_z}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\lambda^2\right)$	$-\frac{\lambda}{2}  +z\rangle$	

Tabelle 2.1: Beiträge zur Störungstheorie.

## 2.1.2 Störungstheorie für (fast) entartete Zustände

Wir wenden uns nun dem Fall zu, daß es für den betrachteten Zustand  $|\Phi_{n_0}^{(0)}\rangle$  mindestens einen weiteren Zustand  $|\Phi_m^{(0)}\rangle$  gibt, für den gilt  $\left| \frac{\langle \Phi_{n_0}^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_m^{(0)} \rangle}{E_{n_0}^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| \ll$

1.

In diesem Fall bricht der bisher betrachtete Formalismus zusammen. Den Extremfall stellen entartete Zustände dar, bei denen  $E_{n_0}^{(0)} - E_m^{(0)} = 0$  für bestimmte  $m \neq n$  ist. In diesem Fall ist die Abhängigkeit vom Störparameter

$\lambda$  im allgemeinen nicht analytisch, denn für  $\lambda = 0$  liegt irgendeine beliebige Linearkombination der entarteten Zustände  $\hat{H}_0|\Phi_{n,i}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\Phi_{n,i}^{(0)}\rangle \quad i = 1 \dots l$  vor, wobei  $i$  ein zusätzlicher Index ist, der die entarteten Zustände durchnumeriert.

Wenn durch  $\hat{H}_1$  die Entartung aufgehoben wird, gibt es genau einen Satz von orthonormierten Zuständen in dem Raum, der durch die  $|\Phi_{n,i}^{(0)}\rangle$  aufgespannt wird. D.h. beim Übergang von  $\lambda = 0$  zu einem infinitesimal kleinen  $\lambda$  springen die Zustände in die Eigenzustände des Störoperators.

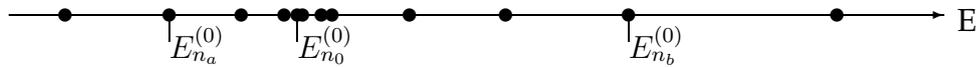


Abbildung 2.1: Eigenwertspektrum

Wir betrachten das Eigenwertspektrum von  $\hat{H}_0$  (Abb.2.1) und wählen einen Referenz-Zustand  $n_0$  und dessen Nachbarschaft  $n_a < n_0 < n_b$  so, daß gilt

$$\left| \frac{\langle \Phi_{n_0}^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_{n_0}^{(0)} - E_n^{(0)}} \right| \ll 1 \quad \forall n \notin \mathcal{N} \quad ,$$

mit der Definition der Indexmenge  $\mathcal{N} = \{n_a, n_a + 1, \dots, n_0, \dots, n_b\}$ .

Wir definieren den Projektions-Operator  $\hat{P} = \sum_{i \in \mathcal{N}} |\Phi_i^{(0)}\rangle \langle \Phi_i^{(0)}|$ , der in den Raum der Zustände projiziert, die mit  $n_0$  (fast) entartet sind.

Das Komplement von  $\hat{P}$  ist  $\hat{Q} = \hat{\mathbb{1}} - \hat{P} = \sum_{i \notin \mathcal{N}} |\Phi_i^{(0)}\rangle \langle \Phi_i^{(0)}|$ . Wir teilen nun  $\hat{H}$  wie folgt auf

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \underbrace{(\hat{P} + \hat{Q})}_{=\hat{\mathbb{1}}} \hat{H}_1 \underbrace{(\hat{P} + \hat{Q})}_{=\hat{\mathbb{1}}} = \underbrace{\hat{H}_0 + \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}}_{=\hat{H}_0} + \underbrace{\hat{P} \hat{H}_1 \hat{Q} + \hat{Q} \hat{H}_1 \hat{P} + \hat{Q} \hat{H}_1 \hat{Q}}_{=\hat{H}_1}$$

Zunächst lösen wir das Eigenwertproblem von  $\hat{H}_0$ . Wegen

$$\hat{P}|\Phi_n^{(0)}\rangle = \begin{cases} 0 & n \notin \mathcal{N} \\ |\Phi_n^{(0)}\rangle & n \in \mathcal{N} \end{cases}$$

erhalten wir

$$\begin{aligned} \hat{H}_0|\Phi_n^{(0)}\rangle &= \hat{H}_0|\Phi_n^{(0)}\rangle + \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} |\Phi_n^{(0)}\rangle \\ &= E_n^{(0)}|\Phi_n^{(0)}\rangle + \hat{P} \begin{cases} 0 & n \notin \mathcal{N} \\ \hat{H}_1|\Phi_n^{(0)}\rangle & n \in \mathcal{N} \end{cases} \end{aligned}$$

Es gibt nun zwei unterschiedliche Fälle

a)  $n \notin \mathcal{N}$ :

$$\hat{H}_0 |\Phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle$$

d.h. die alten, ungestörten Zustände bleiben Eigenzustände.

b)  $n \in \mathcal{N}$

$$\hat{H}_0 |\Phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle + \hat{P} \hat{H}_1 |\Phi_n^{(0)}\rangle$$

Multiplikation mit  $\langle \Phi_m^{(0)} |$  von links ergibt

$$\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_0 | \Phi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} \delta_{nm} + \langle \Phi_m^{(0)} | \hat{P} \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle \quad ,$$

$$\text{wobei } \langle \Phi_m^{(0)} | \hat{P} = \begin{cases} 0 & m \notin \mathcal{N} \\ \langle \Phi_m^{(0)} | & m \in \mathcal{N} \end{cases}$$

d.h. es gibt nur nicht-verschwindende Matrixelemente für die Zustände  $|\Phi_m^{(0)}\rangle$  mit  $m \in \mathcal{N}$ .

Die Matrixdarstellung von  $\hat{H}_0$  hat somit folgende Blockgestalt:

$$\begin{array}{c|cc} & \mathcal{N} & \bar{\mathcal{N}} \\ \hline \mathcal{N} & A & 0 \\ \bar{\mathcal{N}} & 0 & \Delta \end{array} \quad (2.23)$$

Hierbei ist  $A$  in der Regel eine vollbesetzte Matrix mit den Matrixelementen

$$A_{mn} = \tilde{H}_{mn}^0 = \delta_{mn} E_n^{(0)} + \langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle$$

Im nicht-diagonalen Block sind alle Matrixelemente Null und  $\Delta$  ist eine Diagonalmatrix  $\Delta_{nn'} = \delta_{nn'} E_n^{(0)}$ . Das Eigenwertproblem von  $A$  stellt in der Regel kein Problem dar, da der Raum der (fast) entarteten Zustände klein ist. (Dimension  $< 1000$ ).

Somit haben wir für die Störungsrechnung einen neuen Ausgangspunkt  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$  mit  $\hat{H}_0 = \hat{H}_0 + \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}$  und  $\hat{H}_1 = \hat{P} \hat{H}_1 \hat{Q} + \hat{Q} \hat{H}_1 \hat{P} + \hat{Q} \hat{H}_1 \hat{Q}$ . Das Eigenwertproblem zu  $\hat{H}_0$  betrachten wir nun als gelöst. Dabei ist zu beachten, daß die Vektoren  $|\Phi_n^{(0)}\rangle$  für  $n \notin \mathcal{N}$  weiterhin Eigenvektoren von  $\tilde{H}_0$  sind. Die Eigenvektoren zu  $n \in \mathcal{N}$  ergeben sich aus der Linearkombination

$$|\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle = \sum_{i \in \mathcal{N}} c_i |\Phi_i^{(0)}\rangle \quad .$$

Es soll noch einmal daran erinnert werden, daß wir ursprünglich am Zustand  $n_0$  interessiert waren. Wir können aber auch gleich die Korrektur

für andere Zustände in  $n \in \mathcal{N}$ , die „nahe bei  $n_o$ “ liegen, mit berechnen. Hierfür ergibt die Energiekorrektur erster Ordnung

$$E_n^{(1)} = \langle \tilde{\Phi}_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \tilde{\Phi}_n^{(0)} \rangle$$

Da wir nur  $n \in \mathcal{N}$  zulassen, gilt  $\hat{Q}|\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle = 0$  weil  $|\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle$  eine Linearkombination der Zustände  $n \in \mathcal{N}$ , d.h. der Zustände aus dem von  $\hat{P}$  aufgespannten Raum ist. Da  $\hat{Q}$  in jedem Term von  $\hat{H}_1$  vorkommt, gilt

ENERGIEKORREKTUR ERSTER ORDNUNG BEI ENTARTUNG	
$E_n^{(1)} = 0 ; \quad n \in \mathcal{N} \quad ,$	(2.24)

d.h. die linearen Einflüsse von  $\hat{H}_1$  sind bereits in  $\hat{H}_0$  enthalten. Für  $n \in \mathcal{N}$  gilt weiter

$$|\Phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |\tilde{\Phi}_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \tilde{\Phi}_n^{(0)} \rangle}{\tilde{E}_n^{(0)} - \tilde{E}_m^{(0)}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \hat{P}|\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle = |\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle \\ \hat{Q}|\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \hat{H}_1|\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle = \hat{Q}\hat{H}_1|\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle$$

$$|\Phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |\tilde{\Phi}_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | \hat{Q}\hat{H}_1 | \tilde{\Phi}_n^{(0)} \rangle}{\tilde{E}_n^{(0)} - \tilde{E}_m^{(0)}}$$

$$m \in \mathcal{N} \Rightarrow \langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | \hat{Q} = 0$$

$$m \notin \mathcal{N} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | = \langle \Phi_m^{(0)} | \\ \tilde{E}_m^{(0)} = E_m^{(0)} \end{array} \right.$$

Somit sieht die Energiekorrektur zweiter Ordnung beim (fast-)entarteten Spektrum von  $H_0$  formal ähnlich aus wie beim nicht entarteten Spektrum.

ENTARTETE STÖRUNGSRECHNUNG ERSTER ORDNUNG

---

$$|\Phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \notin \mathcal{N}} |\tilde{\Phi}_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \tilde{\Phi}_n^{(0)} \rangle}{\tilde{E}_n^{(0)} - \tilde{E}_m^{(0)}}; \quad n \in \mathcal{N} \quad . \quad (2.25)$$

Mit denselben Überlegungen erhalten wir

ENERGIEKORREKTUR ZWEITER ORDNUNG BEI ENTARTUNG

---

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \notin \mathcal{N}} \frac{|\langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \tilde{\Phi}_n^{(0)} \rangle|^2}{\tilde{E}_n^{(0)} - \tilde{E}_m^{(0)}}; \quad n \in \mathcal{N} \quad . \quad (2.26)$$

Durch  $\sum_{m \notin \mathcal{N}}$  sind die Grundlagen für die Anwendbarkeit der Störungstheorie ( $|\frac{\langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \tilde{\Phi}_n^{(0)} \rangle}{\tilde{E}_n^{(0)} - \tilde{E}_m^{(0)}}| \ll 1$ ) sichergestellt.

Die Energien und Eigenvektoren zu  $n \notin \mathcal{N}$  müssen separat berechnet werden; also entweder mit den Formeln der nicht-entarteten Störungstheorie oder indem in den obigen Überlegungen  $n$  als neuer Bezugspunkt  $n_0$  gewählt wird.

## 2.2 Brillouin-Wigner Störungstheorie

Die Schrödingersche Störungstheorie hat den Nachteil, daß es mit sehr viel Mühe verbunden ist, zu höherer Ordnung zu gehen und der Fall der Entartung separat behandelt werden muß. Eine alternative Vorgehensweise bietet die Brillouin-Wigner Störungstheorie. Hierbei werden in allen Termen Beiträge teilweise bis zu unendlicher Ordnung im Störoperator  $\hat{H}_1$  aufsummiert. Die Brillouin-Wigner Störungstheorie hat den Vorteil, daß Korrekturen höherer Ordnung bequem angegeben und auch entartete Probleme im selben Formalismus behandelt werden können.

Wie bei der Schrödingerschen Störungstheorie ist der Ausgangspunkt das ungestörte Eigenwertproblem Gl. (2.3). Die Eigenwertgleichung Gl. (2.1) des gesamten Hamilton-Operators wird in die Form

$$(E_n - \hat{H}_0)|\Phi_n\rangle = \hat{H}_1|\Phi_n\rangle \quad (2.27)$$

gebracht. Der nicht normierte  $n$ -te Eigenvektor kann immer in der Form

$$|\Phi_n\rangle = |\Phi_n^{(0)}\rangle + |\Phi_n^\perp\rangle \quad (2.28)$$

bestehend aus dem Beitrag nullter Ordnung und einem dazu orthogonalen Vektor  $|\Phi_n^\perp\rangle$  geschrieben werden. D.h.  $\langle\Phi_n^{(0)}|\Phi_n^\perp\rangle = 0$  und  $\langle\Phi_n^{(0)}|\Phi_n\rangle = 1$ . Das kann bei der Bestimmung des Eigenwertes  $E_n$  ausgenutzt werden. Wir multiplizieren hierzu Gl. (2.27) von links mit dem Bra-Vektor  $\langle\Phi_n^{(0)}|$  und erhalten

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle\Phi_n^{(0)}|\hat{H}_1|\Phi_n\rangle \quad (2.29)$$

Für die folgenden Überlegungen wird der Projektionsoperator benötigt

$$\hat{Q} = \hat{\mathbb{1}} - |\Phi_n^{(0)}\rangle\langle\Phi_n^{(0)}| = \sum_{m \neq n} |\Phi_m^{(0)}\rangle\langle\Phi_m^{(0)}| \quad , \quad (2.30)$$

der in den Raum orthogonal zu  $|\Phi_n^{(0)}\rangle$  projiziert. Offensichtlich vertauscht  $\hat{Q}$  mit  $\hat{H}_0$ , so daß die linksseitige Multiplikation von Gl. (2.27) mit  $\hat{Q}$

$$\hat{Q}|\Phi_n\rangle = (E_n - \hat{H}_0)^{-1} \hat{Q}\hat{H}_1|\Phi_n\rangle \quad (2.31)$$

liefert. Der inverse Operator ist über die Reihenentwicklung definiert. Gleichung (2.28) von links mit  $\hat{Q}$  multipliziert

$$\hat{Q}|\Phi_n\rangle = \underbrace{\hat{Q}|\Phi_n^{(0)}\rangle}_0 + \underbrace{\hat{Q}|\Phi_n^\perp\rangle}_{|\Phi_n^\perp\rangle} = |\Phi_n^\perp\rangle$$

erlaubt es, den orthogonalen Anteil  $|\Phi_n^\perp\rangle$  in Gl. (2.28) durch  $\hat{Q}|\Phi_n\rangle$  und diesen wiederum durch Gl. (2.31) zu ersetzen

$$|\Phi_n\rangle = |\Phi_n^{(0)}\rangle + (E_n - \hat{H}_0)^{-1} \hat{Q}\hat{H}_1|\Phi_n\rangle \quad .$$

Damit kann der gesuchte Eigenvektor

$$|\Phi_n\rangle = \left( \hat{\mathbb{1}} - (E_n - \hat{H}_0)^{-1} \hat{Q}\hat{H}_1 \right)^{-1} |\Phi_n^{(0)}\rangle \quad (2.32)$$

durch den Vektor nullter Ordnung ausgedrückt werden. Wir setzen diesen Ausdruck in Gl. (2.29) ein, um auch den Eigenwert

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 \left( \hat{\mathbb{1}} - (E_n - \hat{H}_0)^{-1} \hat{Q}\hat{H}_1 \right)^{-1} | \Phi_n^{(0)} \rangle \quad (2.33)$$

ausschließlich durch den Vektor nullter Ordnung auszudrücken. Dieser Ausdruck erlaubt eine systematische Entwicklung nach Potenzen von  $\hat{H}_1$

$$\begin{aligned} E_n = E_n^{(0)} &+ \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle + \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 \left[ (E_n - \hat{H}_0)^{-1} \hat{Q}\hat{H}_1 \right] | \Phi_n^{(0)} \rangle \\ &+ \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 \left[ (E_n - \hat{H}_0)^{-1} \hat{Q}\hat{H}_1 \right] \cdot \left[ (E_n - \hat{H}_0)^{-1} \hat{Q}\hat{H}_1 \right] | \Phi_n^{(0)} \rangle + \dots \end{aligned} \quad (2.34)$$

Aus der ersten Zeile folgt der Eigenwert in zweiter Ordnung Brillouin-Wigner Störungstheorie

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_m^{(0)} \rangle|^2}{E_n - E_m^{(0)}} \quad . \quad (2.35)$$

Hierbei wurde Gl. (2.30) und  $\hat{H}_0 |\Phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle$  verwendet. Der Ausdruck in Gl. (2.35) hat große Ähnlichkeit mit dem der Schrödingerschen Störungstheorie. Man beachte aber, daß hier im Nenner der gesamte Eigenwert  $E_n$  steht. Das bedeutet, daß diese Gleichung selbst-konsistent gelöst werden muß. Insofern enthält der Term zweiter Ordnung in der Brillouin-Wigner Störungstheorie bereits Teilsummen bis zu unendlicher Ordnung in  $\hat{H}_1$ . Entwickelt man auch den Eigenwert  $E_n$ , der im Nenner von Gl. (2.35) vorkommt, nach Potenzen von  $\hat{H}_1$ , so erhält man die unhandlichen Terme der Schrödingerschen Störungstheorie. Das Vorhandensein des Eigenwertes  $E_n$  im Nenner von Gl. (2.35) erlaubt es, auch entartete Probleme zu behandeln. Das soll an einem einfachen Beispiel illustriert werden. Wir

untersuchen die  $n \times n$  Matrix

$$H = \begin{pmatrix} d_1 & e & e & e & \dots \\ e & d_2 & 0 & 0 & \dots \\ e & 0 & d_3 & 0 & \dots \\ e & 0 & 0 & d_4 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \ddots \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} d_1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & d_2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & d_3 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & d_4 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \ddots \end{pmatrix}}_{H_0} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & e & e & e & \dots \\ e & 0 & 0 & 0 & \dots \\ e & 0 & 0 & 0 & \dots \\ e & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \ddots \end{pmatrix}}_{H_1}$$

mit  $d_i, e \in \mathbb{R}$ . Diese Matrix kommt in der Festkörperphysik im Zusammenhang mit Streuungen von Elektronen an Verunreinigungen bzw. bei Hybridisierung vor. Die Eigenvektoren nullter Ordnung sind offensichtlich

$$\vec{\Phi}_i^{(0)} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \leftarrow i$$

mit dem Eigenwert  $d_i$ . Die Brillouin-Wigner Störungstheorie zweiter Ordnung liefert für den ersten Eigenwert

$$E_1 = d_1 + 0 + \sum_{i=2}^n \frac{e^2}{E_1 - d_i} .$$

Uns interessiert insbesondere der Fall  $d_i = d$ , bei dem alle Energien von  $\hat{H}_0$  entartet sind. In der Schrödingerschen Störungsrechnung ist es notwendig, diese Matrix exakt, vollständig zu diagonalisieren. Die Brillouin-Wigner Störungsrechnung hingegen kann problemlos angewandt werden und liefert über

$$E_1 - d = \frac{(n-1)e^2}{E_1 - d}$$

das Ergebnis

$$E_1 = d \pm \sqrt{(n-1)e^2} ,$$

das gleichzeitig mit dem exakten Ergebnis übereinstimmt. Die Matrix besitzt neben diesen beiden Eigenwerten noch den  $(n-2)$ -fach entarteten, unverschobenen Eigenwert  $d$ . Man erhält die anderen Energie ebenfalls aus der Brillouin-Wigner Störungstheorie, indem man den Formalismus auf die anderen Ausgangszustände nullter Ordnung anwendet.

Die Brillouin-Wigner Störungsrechnung liefert natürlich nicht in allen Fällen das exakte Ergebnis. Sie ist aber fast immer der Schrödingerschen Störungsrechnung überlegen. Es gibt in Vielteilchen-Rechnungen jedoch das Problem der GRÖSSENKONSISTENZ. Das bedeutet, die Gesamtenergie sollte mit der Systemgröße linear anwachsen. Bei der Brillouin-Wigner Störungsrechnung ist die Größenkonsistenz nicht gewährleistet. Dieses Problem kann mit KUMMULANTENTECHNIKEN behoben werden.

## 2.3 Variationsansatz

Die Schrödingersche Störungstheorie ist gut anwendbar, wenn der Hauptteil des Hamiltonoperators bereits exakt diagonalisiert werden kann. Dies ist allerdings nicht immer der Fall. Eine Alternative bietet die Variationsmethode, die besonders dann hilfreich sein kann, den Grundzustand eines Systems abzuschätzen, wenn die exakte Lösung nicht bekannt ist und wenn kein kleiner Störterm vorliegt. Die Idee des Variationsansatzes besteht darin, eine physikalisch motivierte „Testfunktion“ mit freien Parametern zu formulieren. Die Parameter werden so bestimmt, daß die Testfunktion die Eigenwertgleichung „so gut wie möglich erfüllt“.

Die Voraussetzung dafür, daß das Variationsverfahren überhaupt sinnvoll ist, besteht darin, daß der Erwartungswert des Hamiltonoperators in der Testfunktion eine obere Schranke für die exakte Grundzustandsenergie liefert. Zum Beweis gehen wir von einem beliebigen Zustandsvektor  $|\Psi\rangle$  aus und entwickeln ihn nach den Eigenzuständen  $|\Psi_n\rangle$  von  $\hat{H}$

$$\hat{H}|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle \quad \Rightarrow \quad |\Psi\rangle = \sum_n \langle\Psi_n|\Psi\rangle |\Psi_n\rangle \quad .$$

Der Energie-Erwartungswert im Zustand  $|\Psi\rangle$  ist

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \frac{\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = \frac{\sum_{n,n'} \langle\Psi_n|\Psi\rangle^* \overbrace{\langle\Psi_n|\hat{H}|\Psi_{n'}\rangle}^{E_n \delta_{n,n'}} \langle\Psi_{n'}|\Psi\rangle}{\sum_{n,n'} \langle\Psi_n|\Psi\rangle^* \underbrace{\langle\Psi_n|\Psi_{n'}\rangle}_{\delta_{n,n'}} \langle\Psi_{n'}|\Psi\rangle} = \frac{\sum_n |\langle\Psi_n|\Psi\rangle|^2 E_n}{\sum_n |\langle\Psi_n|\Psi\rangle|^2} \\ &= \frac{\sum_n |\langle\Psi_n|\Psi\rangle|^2 (E_n - E_0 + E_0)}{\sum_n |\langle\Psi_n|\Psi\rangle|^2} \\ &= \frac{\sum_n \overbrace{|\langle\Psi_n|\Psi\rangle|^2}^{\geq 0} \overbrace{(E_n - E_0)}^{\geq 0}}{\sum_n \underbrace{|\langle\Psi_n|\Psi\rangle|^2}_{\geq 0}} + \frac{\sum_n |\langle\Psi_n|\Psi\rangle|^2 E_0}{\sum_n \underbrace{|\langle\Psi_n|\Psi\rangle|^2}_{E_0}} \geq E_0 \end{aligned}$$

Daraus folgt also das gesuchte Ergebnis  $\tilde{E} \geq E_0$ . Die Gleichheit  $\tilde{E} = E_0$  liegt dann und nur dann vor, wenn  $|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle$ .

Man kann mit analogen Überlegungen auch zeigen, daß  $\tilde{E} \leq E_{\max}$ . Also gilt

$$E_0 \leq \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \leq E_{\max} \quad . \quad (2.36)$$

Der Erwartungswert der Energie in einem beliebigen reinen Zustand liegt also immer im Eigenwertspektrum. Das Ergebnis überträgt sich unmittelbar auf beliebige Zustände  $E_0 \leq Sp(\hat{\rho} \hat{H}) \leq E_{\max}$ .

Für die Aussagekraft des Variationsansatzes ist es wichtig, daß  $\tilde{E}$  eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie darstellt. Ein schlechter Testvektor kann immer noch eine gute Energie liefern. Eine Näherung der Ordnung  $\mathcal{O}(\epsilon)$  für den Testvektor liefert eine Näherung der Ordnung  $\mathcal{O}(\epsilon^2)$  für die Grundzustandsenergie

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \mathcal{O}(\epsilon) \quad \Rightarrow \quad \tilde{E} = E_0 + \mathcal{O}(\epsilon^2)$$

**Beweis:**

Wir drücken den Testzustand  $|\Psi\rangle$  durch den Beitrag nullter Ordnung  $|\Psi_0\rangle$  und den Korrekturvektor  $|\Delta\rangle$ , der von der Ordnung  $\mathcal{O}(\epsilon)$  sein soll, aus.

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \frac{\langle \Psi_0 | + \langle \Delta | \rangle \hat{H} (|\Psi_0\rangle + |\Delta\rangle)}{\langle \Psi_0 | + \langle \Delta | \rangle (|\Psi_0\rangle + |\Delta\rangle)} \\ &= \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Delta \rangle + \langle \Delta | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \langle \Delta | \hat{H} | \Delta \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \Delta \rangle + \langle \Delta | \Psi_0 \rangle + \langle \Delta | \Delta \rangle} \\ &= \frac{E_0 \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle + E_0 \langle \Psi_0 | \Delta \rangle + E_0 \langle \Delta | \Psi_0 \rangle + \langle \Delta | \hat{H} | \Delta \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \Delta \rangle + \langle \Delta | \Psi_0 \rangle + \langle \Delta | \Delta \rangle} \\ &= \frac{E_0 \left( \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \Delta \rangle + \langle \Delta | \Psi_0 \rangle + \langle \Delta | \Delta \rangle - \langle \Delta | \Delta \rangle \right) + \langle \Delta | \hat{H} | \Delta \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \Delta \rangle + \langle \Delta | \Psi_0 \rangle + \langle \Delta | \Delta \rangle} \\ &= E_0 + \frac{\overbrace{\langle \Delta | (\hat{H} - E_0) | \Delta \rangle}^{\mathcal{O}(\epsilon^2)}}{\underbrace{\langle \Psi | \Psi \rangle}_{\mathcal{O}(1)}} \end{aligned}$$

Der Variationsansatz besteht darin, daß man einen geeigneten Vektor als *Testvektor* wählt. Diese Wahl ist der Intuition bzw. Erfahrung des Physikers überlassen.  $|\Psi\rangle$  sollte sinnvoll, aber auch mathematisch einfach sein,

d.h. die Erwartungswerte sollten berechenbar sein. Um eine bessere Näherung zu erhalten, parametrisiert man üblicherweise den Testvektor  $|\Psi\rangle = |\Psi(\vec{\lambda})\rangle$ . Der beste Zustandsvektor ist dann jener, der den Energie-Erwartungswert

$$E(\vec{\lambda}) = \frac{\langle \Psi(\vec{\lambda}) | \hat{H} | \Psi(\vec{\lambda}) \rangle}{\langle \Psi(\vec{\lambda}) | \Psi(\vec{\lambda}) \rangle}$$

minimiert.

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} E(\vec{\lambda}) = 0 \Rightarrow \vec{\lambda}_{opt} \Rightarrow E^{opt} = E(\vec{\lambda}_{opt})$$

---

### BEISPIEL: DER HARMONISCHE OSZILLATOR

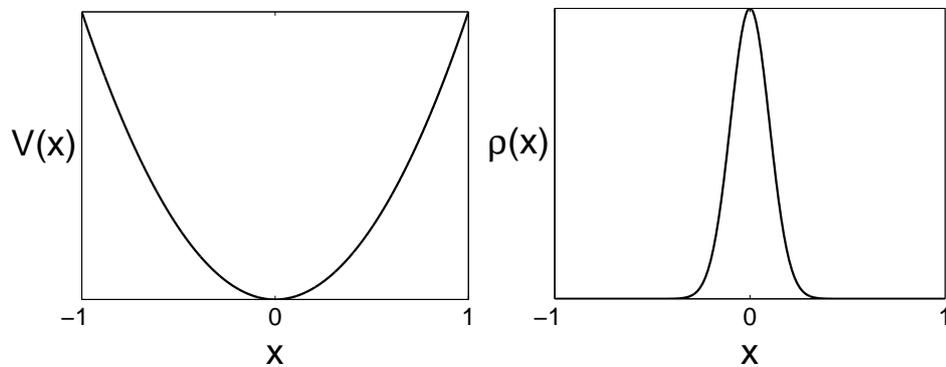


Abbildung 2.2: Links: Harmonisches Potential, rechts: Gaußsches Wellenpaket.

Das Potential des harmonischen Oszillators ist in Abbildung (2.2) abgebildet. Die tiefste Energie ist klassisch erreicht, wenn das Teilchen bei  $x = 0$  zur Ruhe gekommen ist. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist dann:  $P(x) = \delta(x)$ . Der klassische Grundzustand besitzt aber auch den Impuls  $p = 0$ . Dies steht im Widerspruch zur quantenmechanischen Unschärfrelation. D.h., die Aufenthaltswahrscheinlichkeit muß etwas „verschmiert“

sein: Wir setzen testweise eine Gaußfunktion (siehe Abbildung (2.2)) mit variabler Breite  $\sigma$  für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an

$$P_{QM}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma^2}} e^{-\frac{x^2}{\sigma^2}} \quad .$$

Die Wahrscheinlichkeit ist auf eins normiert

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P_{QM}(x) dx = 1 \quad .$$

Außerdem ist der klassische Grenzfall für  $\sigma \rightarrow 0$  enthalten

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} P_{QM}(x) = \delta(x) \quad .$$

Wegen  $P(x) = |\Psi(x)|^2$  ist die zugehörige Testfunktion

$$\Psi(x) = \frac{1}{(\pi\sigma^2)^{\frac{1}{4}}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad .$$

Der Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators lautet:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{P}^2 + \frac{m\omega^2}{2} \hat{X}^2 \quad (2.37)$$

Der Energie-Erwartungswert ist dann

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \left( \frac{1}{2m} \hat{P}^2 + \frac{m\omega^2}{2} \hat{X}^2 \right) | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{2m} \langle \Psi | \hat{P}^2 | \Psi \rangle + \frac{m\omega^2}{2} \langle \Psi | \hat{X}^2 | \Psi \rangle \\ &= \iint \left( \frac{1}{2m} \langle \Psi | x \rangle \langle x | \hat{P}^2 | x' \rangle \langle x' | \Psi \rangle + \frac{m\omega^2}{2} \langle \Psi | x \rangle \langle x | \hat{X}^2 | x' \rangle \langle x' | \Psi \rangle \right) dx' dx \quad (2.38) \end{aligned}$$

Aus Gl. (3.122) sind die Matrixelemente

$$\langle x | \hat{X} | x' \rangle = x \delta(x - x') \quad \text{Ortsdarstellung des Ortsoperators} \quad (2.39)$$

$$\langle x | \hat{P} | x' \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \delta(x - x') \quad \text{Ortsdarstellung des Impulsoperators} \quad (2.40)$$

bekannt. Einsetzen in Gl. (2.38) zusammen mit  $\Psi(x) := \langle x|\Psi\rangle$  liefert

$$\begin{aligned}\tilde{E} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int dx \Psi(x)^* \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + \frac{m\omega^2}{2} \int dx |\Psi(x)|^2 x^2 \\ \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) &= \frac{1}{(\pi\sigma^2)^{\frac{1}{4}}} \frac{d^2}{dx^2} \left( e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \right) \\ &= \frac{1}{(\pi\sigma^2)^{\frac{1}{4}}} \frac{d}{dx} \left( -\frac{x}{\sigma^2} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \right) \\ &= \frac{1}{(\pi\sigma^2)^{\frac{1}{4}}} \left( -\frac{1}{\sigma^2} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} + \frac{x}{\sigma^2} \frac{x}{\sigma^2} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \right) \\ &= \underbrace{\frac{1}{(\pi\sigma^2)^{\frac{1}{4}}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}}_{=\Psi(x)} \frac{-1}{\sigma^2} \left( 1 - \frac{x^2}{\sigma^2} \right) \\ \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) &= -\frac{1}{\sigma^2} \left( 1 - \frac{x^2}{\sigma^2} \right) \Psi(x) \quad .\end{aligned}$$

Der Energie-Erwartungswert wird zu

$$\begin{aligned}\tilde{E} &= \frac{\hbar^2}{2m} \int dx \Psi(x)^* \frac{1}{\sigma^2} \left( 1 - \frac{x^2}{\sigma^2} \right) \Psi(x) + \frac{m\omega^2}{2} \int dx |\Psi(x)|^2 x^2 \\ &= \frac{\hbar^2}{2m\sigma^2} \left( \underbrace{\int dx |\Psi(x)|^2}_{=1} - \frac{1}{\sigma^2} \int dx |\Psi(x)|^2 x^2 \right) + \frac{m\omega^2}{2} \int dx |\Psi(x)|^2 x^2 \quad .\end{aligned}$$

Wir benötigen nur noch die Varianz der Gaußfunktion

$$\int dx |\Psi(x)|^2 x^2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma} \int dx e^{-\frac{x^2}{\sigma^2}} x^2 = \frac{\sigma^2}{2} \quad ,$$

um den endgültigen Ausdruck für den Energie-Erwartungswert angeben zu können

$$\tilde{E} = \frac{\hbar^2}{2m\sigma^2} \left( 1 - \frac{1}{\sigma^2} \frac{\sigma^2}{2} \right) + \frac{m\omega^2}{2} \frac{\sigma^2}{2} = \underbrace{\frac{\hbar^2}{4m\sigma^2}}_{=T} + \underbrace{\frac{m\omega^2\sigma^2}{4}}_{=V} \quad .$$

Die gegenläufigen Energiebeiträge sind in Abbildung (2.3) dargestellt.

- T nimmt mit zunehmendem  $\sigma^2$  ab, da das Teilchen weniger „lokalisiert“ ist und somit kinetische Energie verliert. (vgl. Unschärferelation)
- V nimmt mit zunehmendem  $\sigma^2$  zu, da das Teilchen weiter ausgelenkt wird und somit in Bereiche höherer potentieller Energie gelangt.

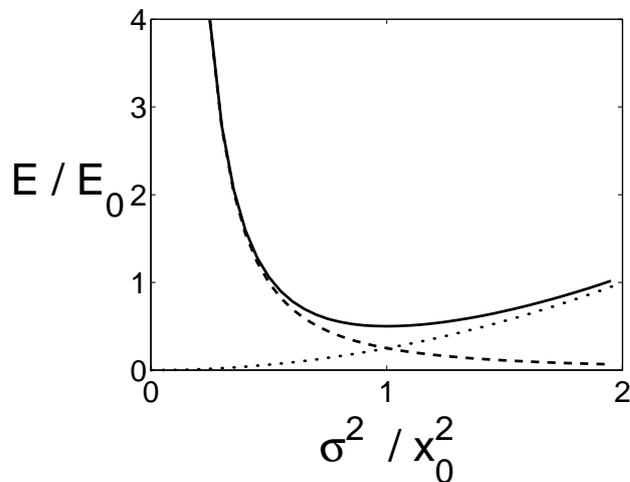


Abbildung 2.3: Beiträge  $V$  (punktiert) und  $T$  (gestrichelt) zur Gesamtenergie  $E$  (durchgezogen) als Funktionen von  $\sigma^2$ , mit  $E_0 = \hbar\omega$  und  $x_0^2 = \hbar/(m\omega)$

Die minimale (optimale) Energie  $E^{opt}$  erhalten wir aus

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial (\sigma^2)} = -\frac{\hbar^2}{4m(\sigma^2)^2} + \frac{m\omega^2}{4} \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow \sigma_{opt}^2 = \frac{\hbar}{m\omega}$$

$$E^{opt} = \frac{\hbar\omega}{4} + \frac{\hbar\omega}{4} = \frac{\hbar\omega}{2}$$

$$T^{opt} = V^{opt} \quad .$$

In diesem Fall stimmt die variationelle Energie und Wellenfunktion mit den exakten Größen überein.

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$$

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{(\pi\sigma_{opt}^2)^{\frac{1}{4}}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma_{opt}^2}}$$

$$\sigma_{opt}^2 = \frac{\hbar}{m\omega} \quad .$$

Das ist natürlich bei komplizierteren Problem i.d.R. nicht mehr der Fall. Für makroskopische Teilchen gilt typischerweise  $m = O(1g)$  und  $\omega = O(\text{sec}^{-1})$ . Für die „Breite“  $\sigma$  des Gaußschen Wellenpaketes erhält man dann mit  $\hbar = 1.05457 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

$$\sigma \sim \sqrt{\frac{10^{-31}}{1}} = 10^{-16} m$$

Das heißt, in diesem Fall ist die „Verschmierung“ vernachlässigbar klein.  
Zum Vergleich: Atomradien sind von der Größenordnung  $1\text{Å} = 10^{-10}m$ .

## 2.4 Zeitabhängige (Diracsche) Störungstheorie

Häufig interessiert man sich für zeitabhängige Hamilton-Operatoren. Z.B. könnte man daran interessiert sein, was mit einem Atom passiert, wenn man elektromagnetische Wellen einstrahlt. Man kann versuchen, die zeitabhängige Schrödingergleichung analytisch exakt zu lösen. Das gelingt allerdings nur in den seltensten Fällen. Der Ausweg sind entweder numerische Verfahren, die in den letzten Jahren rasant an Leistungsfähigkeit und Bedeutung zugenommen haben. Alternativ hat man die Möglichkeit, das Problem approximativ zu lösen. Wir gehen davon aus, daß der Hamilton-Operator  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$  aus einem zeitunabhängigen Teil  $\hat{H}_0$  und einer zeitabhängigen Störung  $\hat{H}_1(t)$  besteht. Für das Folgende gehen wir davon aus, daß das Eigenwertproblem von  $\hat{H}_0$

$$\hat{H}_0|\Phi_n\rangle = \epsilon_n|\Phi_n\rangle$$

gelöst ist. In der Praxis benutzt man die Lösung des zeitabhängigen Problems, um experimentell Rückschlüsse auf das Eigenwertspektrum von  $\hat{H}_0$  zu gewinnen. Z.B. kann man einen klassischen Oszillator von außen mit einer periodischen Kraft mit einer Frequenz  $\omega$  anregen. Wenn wir  $\omega$  kontinuierlich variieren, wird die Amplitude der erzwungenen Schwingung bei der Eigenfrequenz des ungestörten Oszillators maximal sein. Wir können also auf diese Weise auf die Eigenfrequenz (bzw. Federkraft) und die Reibungskräfte rückschließen. In Quantensystemen ist diese Vorgehensweise die einzig mögliche, das mikroskopische System zu untersuchen. In diesem Zusammenhang hat man allerdings die Stärke des Störterms  $\hat{H}_1$  unter Kontrolle und kann erreichen, daß „ $\hat{H}_1 \ll \hat{H}_0$ “ Die Aufteilung der Dynamik in Anteile, die von  $\hat{H}_0$  und solche, die von  $\hat{H}_1$  herrühren, führt zur Einführung des Wechselwirkungsbildes.

### 2.4.1 Das Wechselwirkungsbild

Die Zeitentwicklung eines beliebigen Anfangszustands  $|\Phi\rangle$  im zeitunabhängigen ungestörten System lautet bekanntlich

$$|\Phi_n(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}|\Phi\rangle \quad .$$

Deshalb ist es sinnvoll, diesen Teil der Dynamik explizit im Zustandsvektor

$$|\Psi^S(t)\rangle =: e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}|\Psi^I(t)\rangle \quad , \quad (2.41)$$

der die Schrödingergleichung des vollen Problems lösen soll, zu berücksichtigen. Zustände im ursprünglichen SCHRÖDINGERBILD kennzeichnen wir mit einem Index  $S$  und die im WECHSELWIRKUNGSBILD mit  $I$ . Die Zeitableitung von Gl. (2.41) liefert

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi^S(t)\rangle &= i\hbar \left( -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \overbrace{e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\Psi^I(t)\rangle}^{|\Psi^S\rangle} + e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \frac{d}{dt} |\Psi^I(t)\rangle \right) \\ &= \hat{H}_0 |\Psi^S\rangle + i\hbar e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \frac{d}{dt} |\Psi^I(t)\rangle \end{aligned} \quad (2.42)$$

Wir setzen Gl. (2.41) und Gl. (2.42) in die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi^S(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{H}_1) |\Psi^S(t)\rangle \quad . \quad (2.43)$$

ein und erhalten

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |\Psi^S\rangle + i\hbar e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \frac{d}{dt} |\Psi^I(t)\rangle &= \hat{H}_0 |\Psi^S\rangle + \hat{H}_1 e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\Psi^I(t)\rangle \\ i\hbar e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \frac{d}{dt} |\Psi^I(t)\rangle &= \hat{H}_1 e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\Psi^I(t)\rangle \\ i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi^I(t)\rangle &= \underbrace{e^{+\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{H}_1 e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t}}_{=:\hat{H}_1^I} |\Psi^I(t)\rangle \end{aligned}$$

WECHSELWIRKUNGSBILD	
$\hat{H}_1^I = e^{+\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{H}_1 e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t}$	(2.44)
$i\hbar \frac{d}{dt}  \Psi^I(t)\rangle = \hat{H}_1^I  \Psi^I(t)\rangle$	

Wir entwickeln nun  $|\Psi^I(t)\rangle$  nach den Eigenzuständen von  $\hat{H}_0$ :

$$|\Psi^I(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\Phi_n\rangle$$

Einsetzen in Gl. (2.44) liefert:

$$i\hbar \sum_n \frac{d}{dt} c_n(t) |\Phi_n\rangle = \sum_n \hat{H}_1^I |\Phi_n\rangle c_n(t)$$

Multiplikation von links mit  $\langle \Phi_m |$ :

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_n \frac{d}{dt} c_n(t) \underbrace{\langle \Phi_m | \Phi_n \rangle}_{\delta_{n,m}} &= \sum_n \frac{\langle \Phi_m | \hat{H}_1^I | \Phi_n \rangle}{e^{+\frac{i}{\hbar} \epsilon_m t} \langle \Phi_m | \hat{H}_1^S | \Phi_n \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_n t}} c_n(t) \\ i\hbar \frac{d}{dt} c_m(t) &= \sum_n e^{+\frac{i}{\hbar} \epsilon_m t} \underbrace{\langle \Phi_m | \hat{H}_1^S | \Phi_n \rangle}_{H_{mn}} e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_n t} c_n(t) \\ \dot{c}_m(t) &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n H_{mn}(t) e^{i\frac{\epsilon_m - \epsilon_n}{\hbar} t} c_n(t) \quad . \end{aligned}$$

Mit der Definition

$$\omega_{mn} := \frac{\epsilon_m - \epsilon_n}{\hbar}$$

lautet die Schrödingergleichung für die Entwicklungskoeffizienten

$$\dot{c}_m(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n H_{mn}(t) e^{i\omega_{mn} t} c_n(t) \quad (2.45)$$

$$H_{mn}(t) = \langle \Phi_m | \hat{H}_1^S | \Phi_n \rangle \quad . \quad (2.46)$$

Zum Zeitpunkt  $t = 0$  kennen wir  $c_m(0)$ . Zu einer späteren Zeit  $t$  gilt dann

$$\begin{aligned} \int_0^t \dot{c}_m(\tau) d\tau &= c_m(t) - c_m(0) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \int_0^t H_{mn}(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} c_n(\tau) d\tau \\ c_m(t) &= c_m(0) - \frac{i}{\hbar} \sum_n \int_0^t H_{mn}(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} c_n(\tau) d\tau \quad (2.47) \end{aligned}$$

Eine Reihenentwicklung, die nach Potenzen in  $H_1$  geordnet ist, erhält man über die Picard-Lindelöf-Iteration:

$$c_m^{(l+1)}(t) = c_m(0) - \frac{i}{\hbar} \sum_n \int_0^t H_{mn}(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} c_n^{(l)}(\tau) d\tau \quad .$$

Wenn die Iteration konvergiert, erfüllt  $c_m^{(\infty)}$  die Integralgleichung Gl. (2.47).  
Wir beginnen die Iteration mit  $c_m^{(0)}(t) = c_m(0)$ :

$$\begin{aligned} c_m^{(1)}(t) &= c_m(0) - \frac{i}{\hbar} \sum_n \int_0^t H_{mn}(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} \overbrace{c_n^{(0)}(\tau)}^{c_n(0)} d\tau \\ &= c_m(0) - \underbrace{\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n(0) \left( \int_0^t H_{mn}(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} d\tau \right)}_{\triangleq \text{Korrektur zu } c^{(0)} \text{ von der Ordnung } H_1} \end{aligned}$$

Der nächste Iterationsschritt liefert:

$$\begin{aligned} c_m^{(2)}(t) &= c_m(0) - \frac{i}{\hbar} \sum_n \int_0^t H_{mn}(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} c_n^{(1)}(\tau) d\tau \\ &= c_m(0) - \underbrace{\frac{i}{\hbar} \sum_n \int_0^t H_{mn}(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} \left( c_n(0) \right.}_{c_m^{(1)}(t)} \\ &\quad \left. - \frac{i}{\hbar} \sum_{n'} c_{n'}(0) \left( \int_0^\tau H_{nn'}(\tau') e^{i\omega_{nn'}\tau'} d\tau' \right) \right) d\tau \\ &= c_m^{(1)}(t) + \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^2 \sum_{n,n'} \int_0^t d\tau H_{mn}(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} \int_0^\tau d\tau' H_{nn'}(\tau') e^{i\omega_{nn'}\tau'} c_{n'}(0) \end{aligned}$$

Insbesondere interessiert uns folgende Frage: Wenn das System zur Zeit  $t = 0$  im Zustand  $|\Phi_i\rangle$  ist, wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß es dann zur Zeit  $t > 0$  in dem Zustand  $|\Phi_f\rangle$  ist? ( $|\Phi_i\rangle, |\Phi_f\rangle$  sind Eigenzustände von  $\hat{H}_0$ )

$$P_{\rightarrow f} = |\langle \Phi_f | \Psi(t) \rangle|^2 = \left| \langle \Phi_f | \sum_n c_n(t) \Phi_n \rangle \right|^2 = \left| \sum_n c_n(t) \underbrace{\langle \Phi_f | \Phi_n \rangle}_{\delta_{fn}} \right|^2 = |c_f(t)|^2 \quad . \quad (2.48)$$

Die Anfangsbedingung lautet  $c_n(0) = \delta_{n,i}$ . Daraus folgt in zweiter Ord-

nung in  $\hat{H}_1$

$$\begin{aligned}
 c_f(t) = \delta_{f,i} & - \frac{i}{\hbar} \int_0^t H_{fi}(\tau) e^{i\omega_{fi}\tau} d\tau \\
 & - \frac{1}{\hbar^2} \sum_n \int_0^t d\tau H_{fn}(\tau) e^{i\omega_{fn}\tau} \int_0^\tau d\tau' H_{ni}(\tau') e^{i\omega_{ni}\tau'} \\
 & + O(\hat{H}_1^3)
 \end{aligned} \tag{2.49}$$

## 2.4.2 Harmonische oder konstante Störung

Eine sehr wichtige Anwendung der zeitabhängigen Störungstheorie sind Probleme, bei denen zur Zeit  $t$  eine konstante oder harmonische Störung eingeschaltet wird

$$\hat{H}_1 = \Theta(t) \hat{A} \cos(\omega t + \varphi)$$

- $\Theta(t)$  schaltet die Störung zur Zeit  $t=0$  ein
- $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$  ist selbstadjungiert, damit  $\hat{H}_1$  selbstadjungiert ist
- für  $\omega = 0$  beschreibt diese Gleichung eine konstante Störung

Es gilt

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_1(t) &= \Theta(t) \left( \frac{\hat{A}}{2} e^{i\omega t} e^{i\varphi} + \frac{\hat{A}}{2} e^{-i\omega t} e^{-i\varphi} \right) \\
 &= \Theta(t) \left( \hat{V} e^{i\omega t} + \hat{V}^\dagger e^{-i\omega t} \right) \\
 H_{mn}(t) &= (V_{mn} e^{i\omega t} + V_{mn}^* e^{-i\omega t}) \quad .
 \end{aligned}$$

$\Theta(t)$  wird in diesem Zusammenhang nicht mehr benötigt, da die Integrale in Gl. (2.49) ohnehin erst bei  $t = 0$  beginnen! Das erste Integral in Gl. (2.49) lautet

$$\begin{aligned}
 \int_0^t d\tau H_{mn}(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} &= V_{mn} \int_0^t d\tau e^{i(\omega + \omega_{mn})\tau} + V_{mn}^* \int_0^t d\tau e^{i(\omega_{mn} - \omega)\tau} \\
 &= V_{mn} \frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} - 1}{i(\omega_{mn} + \omega)} + V_{mn}^* \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{mn} - \omega)}
 \end{aligned}$$

D.h. der Term erster Ordnung liefert:

$$c_f(t) = -\frac{i}{\hbar} \left\{ V_{fi} \cdot e^{i\frac{\omega_{fi} + \omega}{2}t} \cdot \frac{\sin\left(\frac{\omega_{fi} + \omega}{2}t\right)}{\frac{\omega_{fi} + \omega}{2}} + V_{fi}^* \cdot e^{i\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}t} \cdot \frac{\sin\left(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}t\right)}{\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}} \right\} \tag{2.50}$$

Wir haben den Term  $\delta_{fi}$  weggelassen, da in der praktischen Anwendung nur der Fall  $f \neq i$  interessiert.

Wir betrachten zunächst ein konstantes Potential ( $\omega = 0$ )

$$\begin{aligned} c_f(t) &= -\frac{i}{\hbar} \left\{ V_{fi} \cdot e^{i\frac{\omega_{fi}}{2}t} \cdot \frac{\sin\left(\frac{\omega_{fi}}{2}t\right)}{\frac{\omega_{fi}}{2}} + V_{fi}^* \cdot e^{i\frac{\omega_{fi}}{2}t} \cdot \frac{\sin\left(\frac{\omega_{fi}}{2}t\right)}{\frac{\omega_{fi}}{2}} \right\} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \underbrace{(V_{fi} + V_{fi}^*)}_{=H_{fi}} \cdot e^{i\frac{\omega_{fi}}{2}t} \cdot \frac{\sin\left(\frac{\omega_{fi}}{2}t\right)}{\frac{\omega_{fi}}{2}} \end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß das System in der Zeit  $t$  in den Zustand  $f$  übergegangen ist, lautet

$$P_{i \rightarrow f} = |c_f(t)|^2 = \frac{t^2}{\hbar^2} |H_{fi}|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{fi}}{2}t\right)}{\left(\frac{\omega_{fi}}{2}t\right)^2} \quad . \quad (2.51)$$

Falls das Spektrum diskret und  $\epsilon_i$  nicht entartet ist, gibt es zwischen der Energie  $\epsilon_i$  und der Energie der Endzustände  $\epsilon_f$  eine Energielücke  $\Delta\epsilon_f$ . Die Übergangswahrscheinlichkeit lautet

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{4 |H_{fi}|^2}{(\Delta\epsilon_f)^2} \sin^2\left(\frac{\Delta\epsilon_f t}{2\hbar}\right) \quad .$$

Diese Wahrscheinlichkeit oszilliert also mit der Frequenz  $\omega = \frac{\Delta\epsilon}{\hbar}$ . Das ist ein charakteristisches Phänomen diskreter Systeme. Erst im Fall kontinuierlicher Spektren verschwindet die Periodizität, wie wir gleich sehen werden. Die Periode der Oszillationen ist  $T = \frac{2\pi\hbar}{\Delta\epsilon}$  und die Amplitude nimmt proportional zu  $\frac{1}{(\Delta\epsilon)^2}$  ab. Die größte Übergangswahrscheinlichkeit liegt also vor, wenn  $i$  und  $f$  zu benachbarten Zuständen gehören.

Wenn das diskrete Spektrum in  $\epsilon_i$  **entartet** ist, d.h.  $\exists f \neq i : \epsilon_f = \epsilon_i$ , dann liefert Gl. (2.51) stattdessen

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{t^2 |H_{fi}|^2}{\hbar^2}.$$

Die Wahrscheinlichkeit wächst proportional zu  $t^2$  an. Ab einer bestimmten Zeit wird die Wahrscheinlichkeit größer Eins. Das ist natürlich unsinnig

und zeigt an, daß

$$t \ll \frac{\hbar}{|H_{fi}|} \quad (2.52)$$

erfüllt sein muß, damit die Störungstheorie erster Ordnung anwendbar ist.

Wir wenden uns nun dem Fall zu, daß das Spektrum bei  $\epsilon_i$  **kontinuierlich** ist.

Es ist hierbei zweckmäßig, die Übergangsrate (Übergangswahrscheinlichkeitsdichte pro Zeiteinheit)  $W = \frac{P}{t}$  einzuführen, die aus Gl. (2.51) folgt

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H_{fi}|^2 \frac{t}{2\pi} \left( \frac{\sin(\omega_{fi}t/2)}{\omega_{fi}t/2} \right)^2 .$$

Wir führen nun folgende auf Eins normierte Funktion ein

$$\Delta_t(\omega) := \frac{t}{2\pi} \left( \frac{\sin(\frac{\omega t}{2})}{\frac{\omega t}{2}} \right)^2 \quad (2.53)$$

$$\int \Delta_t(\omega) d\omega = 1 .$$

Mit dieser Funktion ist die Übergangsrate

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H_{fi}|^2 \Delta_t\left(\frac{\epsilon_f - \epsilon_i}{\hbar}\right) . \quad (2.54)$$

Das Verhalten von  $\Delta_t(\omega)$  ist in Abbildung (2.4) als Funktion von  $\omega$  zu festem  $t$  wiedergegeben. Man erkennt, daß  $\Delta_t(\omega)$  bei  $\omega = 0$  konzentriert ist, eine Breite proportional zu  $\frac{1}{t}$  und eine Höhe proportional zu  $t$  hat. Sie ist auf Eins normiert und es gilt Diese Funktion verhält sich im Limes  $t \rightarrow \infty$  wie die Delta-Funktion.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int f(\omega) \Delta_t(\omega) d\omega = f(0) ,$$

vorausgesetzt, die Test-Funktion  $f(\omega)$  hat die Eigenschaft  $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{f(\omega)}{\omega} = 0$ . Für diese Klasse von Funktionen gilt

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Delta_t(\omega) = \delta(\omega) . \quad (2.55)$$

Hiermit wird Gl. (2.54) zu

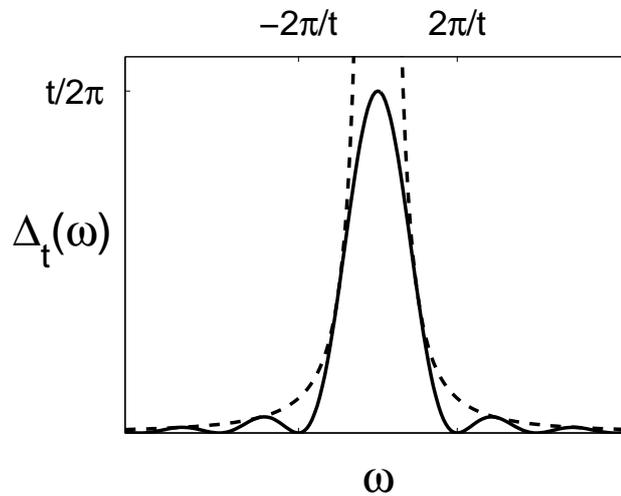


Abbildung 2.4: Plot der Funktion  $\Delta_t(\omega)$  (durchgezogen) und der Einhüllenden  $\frac{2}{\omega_{fi} t \pi}$  (gestrichelt).

#### FERMI'S GOLDENE REGEL

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{fi}|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i) \quad . \quad (2.56)$$

Diese Darstellung ist immer dann sinnvoll, wenn in der Nachbarschaft von  $\epsilon_i$  ein Kontinuum von Endzuständen vorhanden ist. Das ist in physikalischen Anwendungen oft der Fall. Im Limes  $t \rightarrow \infty$  gilt offensichtlich die Energieerhaltung. Für sehr kurze Zeiten ist die Energieerhaltung aufgeweicht, da die Frequenz der vorliegenden Schwingung noch nicht eindeutig ausgeprägt ist. Wir finden im Fall der Entartung eine zeitlich **konstante Übergangsrate**, d.h. die Übergangswahrscheinlichkeit wächst linear mit der Zeit und führt zu unphysikalischen Ergebnissen, wenn die Störungstheorie nicht mehr anwendbar ist, d.h. wenn die Ungleichung Gl. (2.52) verletzt wird.

Bei einem kontinuierlichen Spektrum kann man nicht mehr die Übergangswahrscheinlichkeit in individuelle Zustände angeben.  $P = |\langle \Phi_f | \Psi(t) \rangle|^2$  in Gl. (2.48) hat dann vielmehr die Bedeutung einer Wahrscheinlichkeitsdich-

te. In diesem Fall interessieren wir uns für die Übergangsrate in das Intervall von Endzustandsenergien ( $\epsilon_n \in \Delta I_f := [\epsilon_f, \epsilon_f + \Delta\epsilon]$ ). Gl. (2.56) wird dann zu:

$$\begin{aligned}
 W_{i \rightarrow \Delta I_f} &= \sum_{\epsilon_n \in \Delta I_f} \frac{2\pi}{\hbar} |H_{ni}|^2 \delta(\epsilon_n - \epsilon_i) \\
 &= \int_{E \in \Delta I_f} \frac{2\pi}{\hbar} |H_{ni}|^2 \delta(E - \epsilon_i) \rho(E) dE \\
 &= \Theta(\epsilon_i \in \Delta I_f) \overline{|H_{fi}|^2} \frac{2\pi}{\hbar} \rho(\epsilon_i) \quad (2.57)
 \end{aligned}$$

- Ein gemittelttes Matrixelement ( $\overline{|H_{fi}|^2}$ ) ist nur sinnvoll, wenn  $|H_{fi}|$  in  $I_f$  nicht wesentlich variiert.
- $\rho(E)$  ist die Zustandsdichte, denn die Anzahl der Zustände  $\Delta N$  im Intervall  $\Delta E := (E - \frac{\Delta}{2}, E + \frac{\Delta}{2})$  ist gegeben durch

$$\Delta N = \sum_{\epsilon_n \in \Delta I_f} 1 = \int_{E - \frac{\Delta}{2}}^{E + \frac{\Delta}{2}} \varrho(E') dE' \approx \rho(E) \Delta \quad .$$

Neben Gl. (2.57) gibt es eine in vielen Fällen praktischere Darstellung der Übergangsrate. Ausgangspunkt hierfür ist

$$\frac{1}{\omega - i0^+} = \mathcal{P} \frac{1}{\omega} + i\pi \delta(\omega) \quad ,$$

wobei diese Beziehung erst unter einem Integral Bedeutung erhält und  $\mathcal{P}$  als Hauptwert-Integral zu verstehen ist.  $0^+$  stellt eine infinitesimale, positive Größe dar. Aus dieser Beziehung folgt eine wichtige Darstellung der  $\delta$ -Funktion

DARSTELLUNG DER $\delta$ -FUNKTION
$  \lim_{0^+ \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \Im \left( \frac{1}{\omega - i0^+} \right) = \lim_{0^+ \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{0^+}{\omega^2 + (0^+)^2} = \delta(\omega) \quad .  $

Einsetzen in Gl. (2.56) liefert:

$$\begin{aligned}
 W_{i \rightarrow f} &= \frac{2\pi}{\hbar} |H_{fi}|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i) \\
 &= \frac{2\pi}{\hbar} |H_{fi}|^2 \frac{1}{\pi} \Im \left( \frac{1}{(\epsilon_f - \epsilon_i) - i0^+} \right) \\
 &= \frac{2}{\hbar} \Im \left( \langle \Phi_i | \hat{A}^\dagger | \Phi_f \rangle \langle \Phi_f | \hat{A} | \Phi_i \rangle \frac{1}{(\epsilon_f - \epsilon_i) - i0^+} \right) \\
 &= \frac{2}{\hbar} \Im \left( \langle \Phi_i | \hat{A}^\dagger | \Phi_f \rangle \langle \Phi_f | \frac{1}{(\epsilon_f - \epsilon_i) - i0^+} \hat{A} | \Phi_i \rangle \right)
 \end{aligned}$$

Wegen  $\hat{H}_0 |\Phi_f\rangle = \epsilon_f |\Phi_f\rangle$  gilt auch:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2}{\hbar} \Im \left( \langle \Phi_i | \hat{A}^\dagger | \Phi_f \rangle \langle \Phi_f | \frac{1}{(\hat{H}_0 - \epsilon_i) - i0^+} \hat{A} | \Phi_i \rangle \right) .$$

Es muß nun, wie zuvor, über alle Endzustände in  $\Delta I_f$  summiert werden. Wir modifizieren hierzu  $\hat{A}$  so,  $\hat{A} \rightarrow \hat{W}$ , daß der Operator  $\hat{W}$  nur in die Endzustände streut, die im jeweiligen Experiment gerade untersucht werden (z.B. Richtungs-Selektion, Energie-Selektion etc.).

$$\hat{W} |\Phi_f\rangle := \begin{cases} \hat{A} |\Phi_f\rangle & \text{für beobachtete Endzustände } |\Phi_f\rangle \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} .$$

Hierbei ist  $\hat{W}$  i.d.R nicht mehr selbstadjungiert! Die Summation über die Endzustände kann nun uneingeschränkt durchgeführt werden und liefert

$$\begin{aligned}
 W_{i \rightarrow \Delta I_f} &= \frac{2}{\hbar} \sum_f \Im \left( \langle \Phi_i | \hat{W}^\dagger | \Phi_f \rangle \langle \Phi_f | \frac{1}{(\hat{H}_0 - \epsilon_i) - i0^+} \hat{W} | \Phi_i \rangle \right) \\
 &= \frac{2}{\hbar} \Im \left( \langle \Phi_i | \hat{W}^\dagger \underbrace{\sum_f |\Phi_f\rangle \langle \Phi_f|}_{=1} \frac{1}{(\hat{H}_0 - \epsilon_i) - i0^+} \hat{W} | \Phi_i \rangle \right)
 \end{aligned}$$

### ÜBERGANGSRATE

$$W_{i \rightarrow \Delta I_f} = \frac{2}{\hbar} \Im \left( \langle \Phi_i | \hat{W}^\dagger \frac{1}{(\hat{H}_0 - \epsilon_i) - i0^+} \hat{W} | \Phi_i \rangle \right) . \quad (2.58)$$

Die rechte Seite stellt eine sogenannte Greensche Funktion dar. Sie bildet den Ausgangspunkt zur theoretischen Beschreibung experimentell bestimmbarer dynamischer Antwortfunktionen.

Der Fall einer **harmonischen Störung** läßt sich nun leicht diskutieren. Hier ist  $\omega \neq 0$  und es gibt in Gl. 2.50 zwei Beiträge:  $af(\omega_{fi} + \omega) + bf(\omega_{fi} - \omega)$ , von denen für große  $t$  nur jeweils einer ungleich Null sein kann.

$$|af(\omega_{fi} + \omega) + bf(\omega_{fi} - \omega)|^2 = |a|^2 |f(\omega_{fi} + \omega)|^2 + |b|^2 |f(\omega_{fi} - \omega)|^2 + \underbrace{(a^*b + ab^*)f(\omega_{fi} + \omega) \cdot f(\omega_{fi} - \omega)}_{=0}$$

Voraussetzung hierfür ist, daß der Abstand  $2\omega$  der beiden  $\delta$ -artigen Peaks groß ist gegen die Peakbreite  $2\pi/t$  (siehe Abbildung (2.4)). Das heißt,

$$t \gg \frac{\pi}{\omega} \approx \frac{\hbar}{|\epsilon_f - \epsilon_i|} .$$

Gleichzeitig muß immer noch Gl. (2.52) erfüllt sein, damit die erste Ordnung Störungstheorie gültig ist. Für die Zeit  $t$  erhalten wir also die Bedingung

$$\frac{\hbar}{|\epsilon_f - \epsilon_i|} \ll t \ll \frac{\hbar}{|H_{fi}|} .$$

Voraussetzung dafür, daß diese Bedingung für  $t$  überhaupt erfüllt werden kann, ist

$$\frac{|H_{fi}|}{|\epsilon_f - \epsilon_i|} \ll 1 .$$

Das ist genau die gleiche Voraussetzung, die für die Gültigkeit der zeitunabhängigen Störungstheorie notwendig ist.

Analog zu Gl. (2.56) erhalten wir

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( |W_{fi}|^2 \underbrace{\delta(\epsilon_f - \epsilon_i + \hbar\omega)}_{\epsilon_f = \epsilon_i - \hbar\omega \Rightarrow \text{Emission}} + |W_{fi}^*|^2 \underbrace{\delta(\epsilon_f - \epsilon_i - \hbar\omega)}_{\epsilon_f = \epsilon_i + \hbar\omega \Rightarrow \text{Absorption}} \right)$$

Analog zu Gl. (2.58) erhalten wir

$$W_{i \rightarrow \Delta I_f} = \frac{2}{\hbar} \Im \left( \langle \Phi_i | \hat{W}^\dagger \frac{1}{\hat{H}_0 - \epsilon_i + \omega - i0^+} \hat{W} | \Phi_i \rangle + \langle \Phi_i | \hat{W}^\dagger \frac{1}{\hat{H}_0 - \epsilon_i - \omega - i0^+} \hat{W} | \Phi_i \rangle \right)$$

Diese Formeln sind der Ausgangspunkt zur Beschreibung vieler physikalischer Effekte, wie z.B.: (inverse) Photoemission, Augerspektroskopie, Coulomb-Streuung und Compton-Streuung.



**Teil II**  
**Quantenmechanik**



# Kapitel 3

## Der Formalismus der Quantenmechanik

### 3.1 Quintessenz der Quantenphysik am Beispiel des Doppelspaltexperiments

Die wesentlichen Merkmale und Besonderheiten der Quantenphysik lassen sich am Beispiel der Spaltexperimente erklären. Hiermit werden wir die Quantenmechanik ableiten. Wir betrachten hierzu klassische Teilchen, Wellen und Elektronen und vergleichen die Ergebnisse miteinander.

#### 3.1.1 Experiment mit klassischen Teilchen

Abbildung 3.1: *Doppelspaltexperiment mit Kugeln.*

Wir machen ein Gedankenexperiment mit einem Aufbau, der in Abbildung (3.1) skizziert ist.

- Eine Quelle schießt Kugeln zufällig in den Raumwinkel  $\Delta\Omega$ .
- Am Schirm S werden die Kugeln registriert. Daraus ergibt sich die Wahrscheinlichkeit  $p(x)dx$ , eine Kugel im Intervall  $(x, x + \Delta x)$  oder kurz, in  $\Delta x$ , anzutreffen.
- Die Quelle wird mit so geringer Intensität betrieben, daß die Kugeln einzeln und gewiß als „Einheiten“ ankommen.

Das Experiment wird nun auf verschiedene Weisen durchgeführt

- nur Spalt 1 offen liefert  $P_1(x)$
- nur Spalt 2 offen liefert  $P_2(x)$
- beiden Spalte offen liefert  $P_{12}(x)$ .  
Man findet  $P_{12}(x) = P_1(x) + P_2(x)$

### 3.1.2 Experiment mit Welle

Wir wiederholen den Versuch mit Wasserwellen, die Versuchsanordnung ist in Abbildung (3.2) dargestellt.

Abbildung 3.2: Doppelspaltexperiment mit Wasserwellen.

- Quelle erzeugt kreisförmige Wellen.
- Wand hat wieder zwei Spalte.
- Der Schirm S sei ein Absorber, so daß keine Wellen reflektiert werden.
- Die Auslenkung bei S oszilliert mit der Zeit und die Amplitude hängt vom Ort ab.  
Der Detektor D messe die Intensität  $I = |\text{Amplitude}|^2$ .

Man beobachtet:

1.  $I$  kann alle positiven Werte annehmen (abhängig von der Quelle).  
KEINE QUANTELUNG.
2. Beide Spalte offen:  
 $I_{12}(x)$  zeigt das bekannte Interferenzbild (wie bei der Lichtbeugung).  
Es hängt vom Abstand der Spalte  $\Delta$  ab.
3. Wir blenden Spalt 2 oder 1 aus:  
 $I_1$  bzw.  $I_2$  enthalten KEINE  $\Delta$ -abhängigen Strukturen mehr.
4. Man findet  $I_{12} \neq I_1 + I_2$ .  
Es liegt Interferenz zwischen beiden (Teil)Wellen vor.  
An manchen Stellen gibt es KONSTRUKTIVE bzw. DESTRUKTIVE Interferenz. Konstruktive Interferenz wenn  
Abstand (Detektor — Spalt 1) - Abstand (Detektor — Spalt 2) =  $n \cdot \lambda$   
 $\lambda$  ist die Wellenlänge,  $n \in \mathbb{N}$ .
5. Mathematische Beschreibung:  
Die momentane Auslenkung am Ort des Detektors D ist

$$\begin{aligned}
 A_1 &= \Re(a_1 e^{i\omega t}) && \text{nur Spalt 1 offen} \\
 A_2 &= \Re(a_2 e^{i\omega t}) && \text{nur Spalt 2 offen} \\
 A_{12} &= \Re(a_1 e^{i\omega t} + a_2 e^{i\omega t}) && \text{beide Spalte offen} \\
 a_1, a_2 &\in \mathbb{C}
 \end{aligned}$$

Der Bezug zu den gemessenen Intensitäten ist

$$\begin{aligned}
 I_1 &= |a_1 e^{i\omega t}|^2 &= |a_1|^2 \\
 I_2 &= |a_2 e^{i\omega t}|^2 &= |a_2|^2 \\
 I_{12} &= |a_1 e^{i\omega t} + a_2 e^{i\omega t}|^2 &= |a_1|^2 + |a_2|^2 + \left[ 2|a_1||a_2| \cos(\delta) \right] \\
 & &= I_1 + I_2 + \left[ 2|a_1||a_2| \cos(\delta) \right] .
 \end{aligned}$$

Der Term in der eckigen Klammer ist der INTERFERENZTERM, der von der PHASENDIFFERENZ  $\delta$  abhängt, die sich aus dem Gangunterschied ergibt.

### 3.1.3 Experiment mit Elektronen

Wir stellen uns ein ähnliches Experiment mit Elektronen vor (siehe Abbildung (3.3)).

Abbildung 3.3: *Doppelspaltexperiment mit Elektronen.*

Experimentelle Beobachtungen:

1. Die Elektronen kommen (wie klassische Teilchen) als Einheiten am Detektor an.
2. In Abhängigkeit vom Ort des Detektors variiert die Zählrate.
3. Stellt man überall entlang des Schirmes Detektoren auf und führt eine KOINZIDENZMESSUNG durch, so findet man, daß jedes Elektron immer nur genau in einem Detektor ein Signal auslöst.
4. Detektiert wird eine Auftreffwahrscheinlichkeit.

Da die Elektronen einzeln am Detektor eintreffen, folgern wir

**Vermutung A:** JEDES ELEKTRON GEHT ENTWEDER DURCH SPALT 1 ODER DURCH SPALT 2.

Zur Überprüfung der Vermutung, schließen wir einmal Spalt 2 und einmal Spalt 1 und messen die Auftreffwahrscheinlichkeiten  $P_1$  bzw.  $P_2$ . Das Experiment liefert jedoch

- $P_{1,2} \neq P_1 + P_2$ .
- Durch das Öffnen des zweiten Spaltes sinkt an manchen Stellen die Auftreffrate der Elektronen sogar auf Null (Interferenz wie bei Wellen).

Dieses Phänomen läßt sich nicht erklären durch

1. Das Elektron teilt sich bei Durchgang durch den Spalt (denn es kommt immer genau ein Elektron an)
2. Das Elektron läuft auf komplizierten Bahnen durch beide Spalte.

Es ist und bleibt mysteriös, wenn wir davon ausgehen, „daß das was wir messen, auch das ist, was das Ding an sich (Elektron) tatsächlich ist oder tut“. Wir werden auf dieses Phänomen später genauer eingehen.

Überraschenderweise ist die Mathematik zur korrekten Verknüpfung von  $P_1$  und  $P_2$  sehr einfach. Wir können, wie bei Wellen, komplexwertige Amplituden  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  definieren, aus denen wir die Intensität (Auftrittswahrscheinlichkeit) folgendermaßen erhalten

$$\begin{aligned} P_1 &= |\varphi_1|^2 \\ P_2 &= |\varphi_2|^2 \\ P_{1,2} &= |\varphi_1 + \varphi_2|^2 \end{aligned}$$

Wir lernen hieraus

ELEKTRONEN KOMMEN ALS TEILCHEN AN, IHRE AUFTREFFWAHRSCHEINLICHKEIT IST VERTEILT WIE DIE INTENSITÄT VON WELLEN.

Bei klassischen Wellen waren die komplexen Zahlen ein mathematischer Trick zur Vereinfachung (eigentlich verwendet man nur den Realteil). Für Elektronen MÜSSEN komplexe Zahlen verwendet werden. Folgt aus der Tatsache  $P_{1,2} \neq P_1 + P_2$ , daß die Vermutung A, die Elektronen gehen entweder durch Spalt 1 oder Spalt 2, falsch ist? Diesen Schluß wollen wir im folgenden weiter hinterfragen.

### 3.1.4 Experiment zur Bestimmung der Trajektorie

Wir wiederholen das Doppelspaltexperiment, in dem beide Spalte geöffnet sind. Gleichzeitig zum Signal, das wir am Schirm messen, wollen wir versuchen festzustellen, durch welchen Spalt das Elektron geht. Zu die-

Abbildung 3.4: *Experiment zur Bestimmung der Trajektorie.*

sem Zweck plazieren wir hinter dem Doppelspalt eine Lichtquelle, wie in Abbildung (3.4). Wenn ein Elektron durch einen der Spalte fliegt, entsteht ein Lichtblitz. Die Versuchsanordnung ist so, daß aus den Lichtblitzen gefolgert werden kann, durch welchen Spalt das Elektron gekommen ist. Wenn man das Experiment durchführt, beobachtet man, daß es mit jedem vom Detektor D nachgewiesenen Elektron nur einen Lichtblitz gibt, entweder von Spalt 1 oder von Spalt 2. Nun haben wir ein Dilemma, denn das bedeutet nun wieder, daß Vermutung A doch richtig ist, das Elektron geht nur durch Spalt eins oder durch Spalt 2. Wenn wir allerdings die orts-aufgelöste Auftrefferate analysieren, finden wir nun wieder

$$P_{1,2} = P_1 + P_2 \quad ,$$

wobei  $P_1, P_2$  die Wahrscheinlichkeiten des Einfachspalt-Experimentes sind; d.h. die Interferenz ist durch Einschalten der Lichtquelle verschwunden. Schalten wir das Licht wieder aus, ist die Interferenz wieder da. Offensichtlich hat die Elektron-Licht-Wechselwirkung die Teilchenbahn der Elektronen drastisch gestört.

Man könnte daran denken, die Lichtintensität zu reduzieren. Dabei zeigt sich jedoch, daß nun nicht mehr gleichzeitig zu jedem Detektorsignal ein Lichtblitz auftritt. Wenn wir die Fälle untersuchen, bei denen wir wissen, durch welchen Spalt das Elektron gegangen ist, erhalten wir nach wie vor keine Interferenz. Umgekehrt zeigt die Auftrefferate derjenigen Elektronen,

bei deren Durchgang kein Lichtblitz registriert wurde, wieder das Interferenzbild.

Es gibt aber noch eine andere Möglichkeit, den Einfluß der Photonen auf die Elektronen zu reduzieren. Die Impulsänderung des Elektrons hängt vom Impuls des Photons ab. Beim Licht besteht zwischen dem Impuls  $p$  und der Wellenlänge  $\lambda$  die Beziehung  $p = h/\lambda$ . Um den Impuls des Photons und somit den Impulsübertrag auf das Elektron zu reduzieren, muß die Wellenlänge des Lichtes vergrößert werden. Wenn wir das tun, beobachten wir, daß unterhalb einer charakteristischen Wellenlänge  $\lambda \lesssim \lambda^*$  das Interferenzbild verschwindet. Die charakteristische Wellenlänge ist gerade so groß, daß wir nun nicht mehr sagen können, durch welchen Spalt das Elektron gegangen ist.

Es ist offensichtlich so, daß wir immer dann QUANTENKOHÄRENZ (Interferenz) beobachten, wenn das Experiment nicht unterscheiden läßt, durch welchen Spalt das Elektron gegangen ist. In diesem Fall ist die Auftreffrate gegeben durch  $P_{1,2} = |\varphi_1 + \varphi_2|^2$ . Liefert das Experiment hingegen prinzipiell die Information, durch welchen Spalt das Elektron ging, so verschwindet die Quantenkohärenz.

Es deutet sich an, daß wir nicht mehr über das „Ding an sich“ reden können, sondern nur darüber, welche Information ein gegebener Meßapparat prinzipiell liefert. Der Begriff Meßapparat ist hierbei im weitesten Sinne zu verstehen und schließt das physikalische System mit ein. Wir fassen noch einmal zusammen

ELEKTRONEN KOMMEN ALS TEILCHEN AN, IHRE AUFTREFFWAHRSCHEINLICHKEIT IST VERTEILT WIE DIE INTENSITÄT VON WELLEN. DIE WAHRSCHEINLICHKEIT IST EINE EIGENSCHAFT, DIE DURCH DEN EXPERIMENTELLEN AUFBAU VORGEGEBEN WIRD. SIE IST KEINE PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFT DES ELEKTRONS!

### 3.1.5 Grundprinzipien der Quantenmechanik

Wir fassen die Ergebnisse der Experimente aus dem vorigen Abschnitt zu einem vorläufigen Konzept der Quantenmechanik zusammen. Es muß angemerkt werden, daß wir hier nur ideale Experimente mit wohldefinierten Anfangs- und Endbedingungen durchgeführt haben. Eine Erweiterung

werden wir später vornehmen. Wir haben folgende Grundprinzipien der Quantenmechanik eruiert:

### Erstes Grundprinzip

Es kann in der Quantenphysik nicht mehr vorhergesagt werden, welche der Alternativen unter wohldefinierten Anfangsbedingungen am Ende einer Messung nachgewiesen wird. Es können nur noch Wahrscheinlichkeiten angegeben werden. Die Gesetze, denen die Wahrscheinlichkeiten genügen, sind jedoch, wie wir später sehen werden, deterministisch.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Experiment einen bestimmten Ausgang nimmt, ist durch das Quadrat des Absolutbetrages einer komplexen Zahl  $\varphi$  (Wahrscheinlichkeitsamplitude) gegeben.

$$P = |\varphi|^2$$

### Zweites Grundprinzip (Summenregel)

Wenn ein Ereignis auf verschiedenen sich gegenseitig ausschließenden Wegen  $W_i$ ,  $i = 1, \dots, m$ , erreicht werden kann, sind die Wahrscheinlichkeitsamplituden für die Einzelereignisse aufzusummieren. Dies entspricht der Summenregel der Wahrscheinlichkeitstheorie auf die Amplituden angewandt.

### Grundprinzip 2a

$$\begin{aligned} \varphi &= \sum_{i=1}^m \varphi(W_i) \\ P &= |\varphi|^2 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Hierdurch tritt Interferenz auf. Voraussetzung für die Addition der Wahrscheinlichkeitsamplituden ist, daß wir prinzipiell nicht in der Lage sind zu unterscheiden, welches Einzelereignis im Experiment realisiert wurde. Wenn das Experiment es jedoch IM PRINZIP erlaubt (auch ohne daß wir es tatsächlich ausnutzen), zu unterscheiden, welche Alternative gewählt wurde, geht die QUANTENKOHÄRENZ verloren und Wahrscheinlichkeiten müssen dann im „klassischen Sinne“ addiert werden.

## Grundprinzip 2b

$$P = \sum_{i=1}^m |\varphi(W_i)|^2 \quad .$$

*Wir wollen bereits hier darauf hinweisen, daß in der endgültigen Formulierung der Quantenmechanik diese Unterscheidung nicht explizit benötigt wird, sondern in der Theorie konsistent enthalten ist. Es wird darum gehen, welchen Teil des Gesamtsystems man als System und welchen als Teil der Meßapparatur betrachtet.*

## Drittes Grundprinzip (Produktregel)

Die Produktregel der Wahrscheinlichkeitstheorie Gl. (1.4) überträgt sich auf die Wahrscheinlichkeitsamplituden

$$\varphi(A \wedge B) = \varphi(A|B) \cdot \varphi(B) \quad . \quad (3.2)$$

Die Produktregel läßt sich durch wiederholtes Anwenden auf den Fall verallgemeinern, daß ein Ereignis in aufeinanderfolgende Teilereignisse zerlegt werden kann  $E_1 \wedge E_2 \wedge \dots$ . Hierbei ist die Amplitude für das Gesamtereignis gleich dem Produkt der Amplituden der Teilereignisse.

## 3.2 Wahrscheinlichkeitsamplituden

### 3.2.1 Kombination von Amplituden

Ziel dieses Abschnittes ist es, die vorläufige Form der Quantenmechanik auf einige Beispiele anzuwenden. Wir werden hierbei weitgehend auf detaillierte, mathematische Ableitungen verzichten. Wir beginnen mit der Überlagerung von Wahrscheinlichkeiten am Beispiel des Doppelspaltexperiments für Elektronen. Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in der Schirmebene in  $\Delta x$  anzutreffen, ist gegeben durch das Betragsquadrat der Wahrscheinlichkeitsamplitude.

Für die Wahrscheinlichkeitsamplitude, daß das Teilchen, das von der Quelle  $Q$  ausgeht (also dort präpariert wurde), in  $\Delta x$  ankommt, führen wir folgende Schreibweise ein

$$\langle \text{Elektron kommt bei } x \text{ an} | \text{Elektron wird in } Q \text{ präpariert} \rangle$$

oder kürzer  $\langle x|Q \rangle \in \mathbb{C}$

Man kann dies genauso lesen wie bedingte Wahrscheinlichkeiten. Rechts vom (Bedingungs-)Strich steht die Voraussetzung und links die Proposition, deren Wahrscheinlichkeit zu bestimmen ist.

Das 2. Grundprinzip besagt, daß Wahrscheinlichkeitsamplituden zu addieren sind, wenn den Elektronen verschiedene sich gegenseitig ausschließende Alternativen zur Verfügung stehen, den Endzustand zu erreichen. Das bedeutet für den Doppelspalt

$$\langle x|Q \rangle = \langle x, S_1|Q \rangle + \langle x, S_2|Q \rangle$$

das Elektron wird in  $Q$  präpariert und fliegt von dort entweder zum Spalt 1 ( $S_1$ ) und von dort nach  $x$  oder alternativ über Spalt 2 ( $S_2$ ). Wir gehen davon aus, daß die Spalte so klein sind, daß wir nicht weiter spezifizieren müssen, durch welchen Bereich des Spaltes das Elektron geht. Oder anders ausgedrückt: die Spaltbreite ist viel kleiner als der Spaltabstand.

Wir verwenden nun das 3. Grundprinzip der Quantenmechanik

$$\varphi(A \wedge B) = \varphi(A|B) \cdot \varphi(B)$$

Die Produktregel lautet in der neuen Schreibweise

$$\langle x, S_1|Q \rangle = \langle x|S_1, Q \rangle \cdot \langle S_1|Q \rangle \quad .$$

Sie kann in gewissem Sinne in klassischen Bildern gedeutet werden (wir lesen Produkte von Wahrscheinlichkeitsamplituden immer von rechts nach links). Das Elektron wird in  $Q$  präpariert und geht zunächst mit Wahrscheinlichkeitsamplitude  $\langle S_1|Q \rangle$  zum Spalt  $S_1$ . Von dort propagiert das Teilchen mit Wahrscheinlichkeitsamplitude  $\langle x|S_1, Q \rangle$  nach  $x$ . Da wir aber bereits die detailliertere Information haben, daß das Teilchen von  $S_1$  weiterfliegt, ist die Information über die Quelle  $Q$  überflüssig, d.h.  $\langle x|S_1, Q \rangle = \langle x|S_1 \rangle$ .

Wie bereits zu Beginn des Abschnitts erwähnt, soll hier auf eine präzise Ausformulierung des Problems verzichtet werden. Es geht hier vielmehr um das qualitative Konzept. Ansonsten müßten wir natürlich auch die Wahrscheinlichkeitsamplitude für den Durchgang durch den Spalt, in den die Spaltbeschaffenheit eingeht, berücksichtigen.

Die Elektronen können natürlich auch über Spalt 2 zum Detektor gelangen und zur Amplitude beitragen. Für die gesamte Wahrscheinlichkeitsamplitude, daß ein Elektron am Ort  $x$  ankommt, erhalten wir

$$\begin{aligned} \langle x|Q \rangle &= \langle x|S_1 \rangle \cdot \langle S_1|Q \rangle + \langle x|S_2 \rangle \cdot \langle S_2|Q \rangle \\ &= \sum_{i=1}^2 \langle x|S_i \rangle \cdot \langle S_i|Q \rangle \\ \langle x|Q \rangle &= \langle x| \left( \sum_{i=1}^2 \underbrace{|S_i\rangle\langle S_i|}_{\hat{P}_i} \right) |Q \rangle . \end{aligned}$$

Aus dem Vergleich der beiden Seiten schließen wir

$$\sum_{i=1}^2 |S_i\rangle\langle S_i| = \hat{\mathbb{1}} \quad (3.3)$$

Wir erkennen hier eine allgemeine, sehr hilfreiche, Eigenschaft der Wahrscheinlichkeitsamplitude: die unterschiedlichen Wege werden durch Einschleiben des Einheitsoperators  $\hat{\mathbb{1}}$ , der eine vollständige Summe über Projektionsoperatoren darstellt, erzeugt. Der Projektionsoperator  $\hat{P}_i$  projiziert aus allen möglichen Pfaden den heraus, bei dem das Elektron durch den Spalt  $i$  geht. Dies zeigt bereits, wie hilfreich die neue Schreibweise ist. Man erkennt auch, daß Gl. (3.3) nichts anderes ist als die Marginalisierungsregel der Wahrscheinlichkeitstheorie.

Um die allgemeine Vorgehensweise zu illustrieren und zu zeigen, wie einfach es ist, sehr viel komplexere Anordnungen (Abbildung(3.5)) zu behandeln, betrachten wir ein Experiment mit zwei Spaltebenen. Die Wand

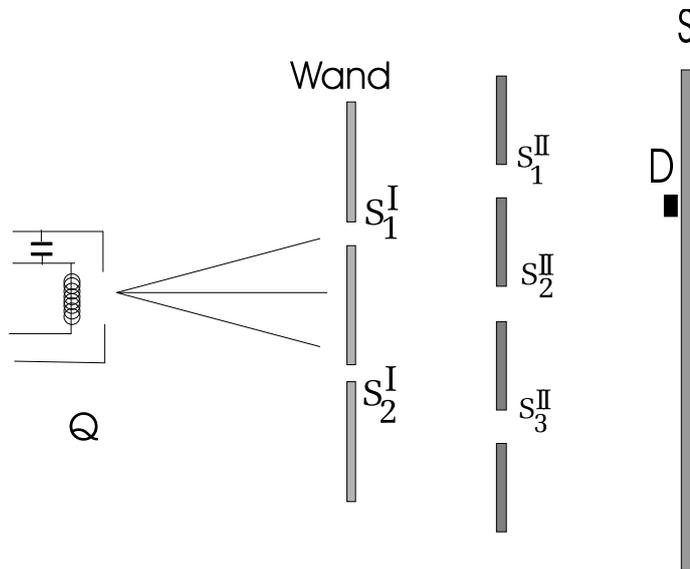


Abbildung 3.5: Komplexeres Spaltexperiment

I enthalte 2 Spalte, die Wand II enthalte 3 Spalte. Für die erste Wand bleibt die Formel für die Wahrscheinlichkeitsamplitude formal

$$\langle x|Q \rangle = \sum_{i=1}^2 \langle x|S_i^I \rangle \cdot \langle S_i^I|Q \rangle \quad (3.4)$$

Nun müssen wir aber für den Weg von der Wand I nach  $x$  die Spalte in der Wand II genauer spezifizieren. Von dem Spalt  $i$  in der Wand I kann das Elektron auf drei verschiedenen Wegen nach  $x$  gelangen. Entweder durch Spalt 1, 2 oder 3 in der Wand II. Daraus folgt für die Wahrscheinlichkeitsamplitude, daß ein Elektron vom Spalt  $i$  im ersten Schirm nach  $x$  kommt

$$\begin{aligned} \langle x|S_i^I \rangle &= \langle x|\hat{1}|S_i^I \rangle \\ &= \sum_{j=1}^3 \langle x|S_j^{II} \rangle \langle S_j^{II}|S_i^I \rangle \end{aligned}$$

Setzen wir dies nun in (3.4) ein, so erhalten wir eine Doppelsumme

$$\langle x|Q \rangle = \sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^2 \langle x|S_j^{II} \rangle \langle S_j^{II}|S_i^I \rangle \langle S_i^I|Q \rangle \quad .$$

Wir summieren also über alle möglichen Pfade, auf denen das Elektron von der Quelle  $Q$  nach  $x$  gelangen kann und geben hierzu die elementare Prozesse an: *Das Elektron wird in  $Q$  erzeugt, fliegt zunächst durch den Spalt  $i$  in der Wand I. Anschließend propagiert es von dort durch den Spalt  $j$  in der Wand II. Anschließend fliegt es von hier nach  $x$*

Um ein konkretes, numerisches Ergebnis angeben zu können, benötigen wir die Wahrscheinlichkeitsamplituden für die elementaren Prozesse, das sind solche, die nicht weiter zerlegt werden können. Das heißt, neben den Regeln zur Manipulation von Wahrscheinlichkeitsamplituden benötigen wir die Vorschrift, wie Wahrscheinlichkeitsamplituden quantifiziert werden. Hiermit werden wir uns in einem späteren Kapitel beschäftigen.

### 3.2.2 Doppelspaltexperiment plus Lichtquelle

Ohne in der Lage zu sein, endgültige numerische Ergebnisse berechnen zu können, können wir dennoch bereits erstaunliche Aussagen aus der vorläufigen Quantentheorie ableiten. Z.B. können wir das Verhalten der Elektronen im Experiment zur Flugbahn-Bestimmung korrekt wiedergeben. In diesem Aufbau werden Elektronen in der Elektronenquelle  $Q$  prä-

Abbildung 3.6: Detektion der Trajektorie der Elektronen mittels Lichtquelle

pariert und gleichzeitig Photonen von der Lichtquelle  $L$  ausgesandt. Wie in Abb. (3.6) skizziert, befindet sich eine Lichtquelle hinter der Wand zwischen den beiden Spalte. Zusätzlich sind 2 Detektoren  $D_{1,2}$  so aufgestellt, daß Elektronen, die durch einen der beiden Spalte gehen, Photonen in den nähergelegenen Detektor streuen.

Uns interessiert die Wahrscheinlichkeitsamplitude, ein Elektron in  $x$  anzu treffen und gleichzeitig ein Photon in einem der Detektoren zu registrieren, vorausgesetzt, das Elektron wurde in  $Q$  präpariert und das Photon stammt aus der Quelle  $L$

$$\langle x, D_\alpha | Q, L \rangle \quad .$$

Aus den Grundprinzipien 2 und 3 erhalten wir

$$\begin{aligned} \langle x, D_\alpha | Q, L \rangle &= \sum_{i=1}^2 \langle x, D_\alpha, S_i | Q, L \rangle \\ &= \sum_{i=1}^2 \langle x, D_\alpha | S_i, Q, L \rangle \cdot \langle S_i | Q, L \rangle \\ &= \sum_{i=1}^2 \langle x, D_\alpha | S_i, L \rangle \cdot \langle S_i | Q \rangle \\ &= \sum_{i=1}^2 \langle x | S_i, L \rangle \cdot \langle D_\alpha | S_i, L \rangle \cdot \langle S_i | Q \rangle \\ &= \sum_{i=1}^2 \langle x | S_i \rangle \cdot \langle D_\alpha | S_i, L \rangle \cdot \langle S_i | Q \rangle \quad . \end{aligned}$$

Es wurde ausgenutzt, daß in  $\langle x, D_\alpha | S_i, Q, L \rangle$  die Information über die Elektronenquelle überflüssig ist, da bereits die detailliertere Information

vorliegt, daß das Elektron durch den Spalt  $i$  fliegt. Analog gilt  $\langle x|S_i, L\rangle = \langle x|S_i\rangle$ .

Wir führen noch eine Abkürzung für die Wahrscheinlichkeitsamplitude  $\langle D_\alpha|S_i, L\rangle$  ein, daß ein Photon in den Detektor  $\alpha$  gestreut wird, wenn das Elektron durch den Spalt  $i$  geht:  $\beta_{\alpha i} := \langle D_\alpha|S_i, L\rangle$ . Damit haben wir

$$\langle x, D_\alpha|Q, L\rangle = \sum_{i=1}^2 \langle x|S_i\rangle \cdot \beta_{\alpha i} \cdot \langle S_i|Q\rangle \quad . \quad (3.5)$$

Aus der Symmetrie der Meßanordnung geht hervor

$$\begin{aligned} \beta_{11} &= \beta_{22} \\ \beta_{12} &= \beta_{21} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Für den ersten Detektor liefert Gl. (3.5)

$$\begin{aligned} \langle x, D_1|Q, L\rangle &= \langle x|S_1\rangle \beta_{11} \langle S_1|Q\rangle + \langle x|S_2\rangle \beta_{12} \langle S_2|Q\rangle \\ &= \beta_{11} \underbrace{\langle x|S_1\rangle \langle S_1|Q\rangle}_{=: \Phi_1} + \beta_{12} \underbrace{\langle x|S_2\rangle \langle S_2|Q\rangle}_{=: \Phi_2} \\ \langle x, D_1|Q, L\rangle &= \beta_{11}\Phi_1 + \beta_{12}\Phi_2 \quad . \end{aligned}$$

Gemäß Gl. (3.5) enthält nur der erste Index von  $\beta$  den Detektor-Index. Somit ist das Ergebnis für den zweiten Detektor unter Ausnutzung von Gl. (3.6)

$$\langle x, D_2|Q, L\rangle = \beta_{12}\Phi_1 + \beta_{11}\Phi_2 \quad .$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron am Ort  $x$  eintrifft und gleichzeitig ein Photon der Wellenlänge  $\lambda$  im Detektor  $D_1$  nachgewiesen wird, ist nach dem 1. Grundprinzip

$$\begin{aligned} |\langle x, D_1|Q, L\rangle|^2 &= |\beta_{11}|^2 |\Phi_1|^2 + |\beta_{12}|^2 |\Phi_2|^2 \\ &+ ((\beta_{11}\Phi_1)^*(\beta_{12}\Phi_2) + (\beta_{11}\Phi_1(\beta_{12}\Phi_2)^*) \\ &= |\beta_{11}|^2 |\Phi_1|^2 + |\beta_{12}|^2 |\Phi_2|^2 + 2\Re(\beta_{11}^*\beta_{12}\Phi_1^*\Phi_2) \quad (3.7) \end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeitsamplitude  $\beta_{12}$ , ein Photon im Detektor 1 nachzuweisen, wenn das Elektron durch Spalt 2 gegangen ist, gibt die Fehlerrate des Nachweisprozesses wieder, denn im Idealfall soll beim Durchgang des Elektrons durch den Spalt 2 nur der Detektor 2 reagieren.

Betrachten wir nun zwei Fälle:

1.  $\lambda \ll$  Spaltabstand  $\Leftrightarrow \beta_{12} \ll 1$ , (**Trajektorie nachweisbar**).

$$\begin{aligned} |\langle xD_1|QL\rangle|^2 &\approx |\Phi_1|^2 \cdot |\beta_{11}|^2 \\ |\langle xD_2|QL\rangle|^2 &\approx |\Phi_2|^2 \cdot |\beta_{11}|^2 \end{aligned}$$

KEINE INTERFERENZ!

2.  $\lambda \gg$  Spaltabstand  $\Leftrightarrow \beta_{12} \approx \beta_{11} =: \beta$ , (**Trajektorie nicht nachweisbar**).

$$|\langle xD_1|QL\rangle|^2 = |\Phi_1 + \Phi_2|^2 \cdot |\beta|^2 = |\langle xD_2|QL\rangle|^2$$

INTERFERENZ!

Wir sehen also, daß unsere bisherige Theorie durchaus in der Lage ist, den beobachteten komplexen Sachverhalt zu beschreiben. Insbesondere stellen wir fest, daß wir nicht explizit unterscheiden müssen, ob es im Prinzip möglich ist, die Wege, die das Elektron ging, zu unterscheiden. Wenn man die Meßapparatur in das Quantensystem mit aufnimmt, wird diese Unterscheidung konsistent beschrieben. In diesem Fall genügt das Grundprinzip 2a. Diese Eigenschaft, die man Verschränkung (entanglement) nennt, rührt tief an den konzeptionellen Fundamenten der Quantentheorie und hat zu sehr kontroversen Diskussionen bei den Vätern der Quantenmechanik geführt. Wir werden hierauf später bei der Diskussion der Schrödinger-Katze und dem Einstein-Podolsky-Rosen Paradoxon noch eingehen.

Wir wenden uns nun einem noch komplexeren Problem zu, das ebenfalls die Besonderheiten der Quantenmechanik widerspiegelt.

### 3.2.3 Streuung an einem Kristall

Wir betrachten nun ein Beispiel aus der Festkörperphysik, die Streuung von Neutronen an einem Kristall. Ein Kristall ist eine periodische Anordnung von Atomen. Der Neutronenstrahl komme aus großer Entfernung, so daß die Neutronen gleichmäßig auf die gesamte Fläche des Kristalls auftreffen.

Wir sind an der Wahrscheinlichkeitsamplitude interessiert, mit der ein Neutron im Detektor (der unter dem Winkel  $\Theta$  aufgestellt ist) ankommt.

Abbildung 3.7: Skizze der Neutronenbeugung am Kristall.

Abbildung 3.8: Schematische Intensitätsverteilung bei der Beugung am Kristallgitter.

Diese Wahrscheinlichkeitsamplitude bezeichnen wir also mit  $\langle D|Q \rangle$ . Die alternativen Wege sind hier die Streuung an den verschiedenen Atomkernen des Kristalls, die wir mit „ $i$ “ ( $i=1, \dots, N$ ) numerieren.

$$\langle D|Q \rangle = \sum_{i=1}^N \langle D|K_i \rangle \langle K_i|Q \rangle$$

$K_i$  : Neutron kommt am Kern  $i$  an.

Wie bei der Streuung am Doppelspalt enthält die Amplitude Phasen, die vom Ort der Atomkerne abhängen. Die Aufsummierung dieser Phasen, die zu den unterschiedlichen Pfaden gehören, die das Neutron durchlaufen kann, führt zu einem charakteristischen Interferenzbild, ähnlich dem der Beugung am Mehrfach-Spalt (siehe Abbildung (3.8)).

Ein solches Interferenzbild wird auch bei vielen Kristallen beobachtet und es wird durch unseren Zugang quantitativ auch recht gut beschrieben (Details folgen später). Es gibt jedoch Kristalle, bei denen das Spektrum zusätzlich einen breiten Untergrund aufweist (siehe Abbildung (3.9)). Dieser Untergrund wird bei Kristallen mit lokalisierten magnetischen Momenten beobachtet. Man kann sich solche Kristalle so vorstellen, daß sich an jedem Gitterpunkt ein magnetischer Dipol befindet. Bei hinreichend tiefen Temperaturen ordnen sich diese in einem Ferromagneten parallel an (siehe Abbildung (3.10)) Was ist in diesem Experiment anders? Das Neutron besitzt ebenfalls ein intrinsisches magnetisches Moment (Spin). Wir nehmen hier schon etwas vorweg, das erst im nächsten Kapitel ausführlich besprochen wird. Es gibt für die Neutronen-Spins nur zwei mögliche Einstellungen: parallel oder antiparallel zum Magnetfeld des Ferromagneten. Es gibt in diesem System eine Erhaltungsgröße. Die Summe der magnetischen Momente der Kerne und des Neutrons (Spin) bleibt bei der Streuung erhalten. Daraus folgt:

1. Wenn das Neutron mit Spin parallel zum Ferromagneten ankommt, kann nichts passieren.  $\uparrow\uparrow \Rightarrow \uparrow\uparrow$ . Die Situation ist wie im nicht-magnetischen Fall.

Abbildung 3.9: Schematische Intensitätsverteilung bei der Neutronenbeugung an Kristallen mit magnetischen Momenten.

Abbildung 3.10: Ausrichtung der magnetischen Momente bei genügend tiefer Temperatur

2. Hat das Neutron antiparallelen Spin, dann kann das Neutron seinen Spin umdrehen:  $\downarrow\uparrow \Rightarrow \uparrow\downarrow$  oder gleichbleiben:  $\downarrow\uparrow \Rightarrow \downarrow\uparrow$ .

Wir müssen die Berechnung der Wahrscheinlichkeitsamplitude um diese Möglichkeit erweitern. Wir gehen davon aus, daß durch Anlegen eines externen Magnetfeldes alle Spins im Kristall nach oben ausgerichtet sind. Der Spin der einfallenden Neutronen soll nach unten zeigen. Den Zustand notieren wir als  $|Q, \downarrow, \text{alle Kernspins } \uparrow\rangle$ . Der erste Pfeil gibt die Richtung des Neutronenspin an. Wir betrachten die zwei Möglichkeiten

1. Endzustand  $|D, \downarrow\rangle$ , d.h. das Neutron kommt mit der ursprünglichen Spineinstellung aus dem Kristall wieder heraus. Bei der Streuung wird kein Spin umgedreht. Alle Kristallatome tragen ununterscheidbar zur Streuung bei. Daraus folgt, daß alles so ist wie im Fall ohne Magnetfeld.
2. Endzustand  $|D, \uparrow, k\text{-ter Kern } \downarrow, \text{Rest } \uparrow\rangle$ , d.h. das Neutron kommt mit umgedrehtem Spin aus dem Kristall heraus und hat seinen Spin mit dem des  $k$ -ten Kernspins ausgetauscht.

Die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, daß das Neutron den Detektor erreicht und der  $k$ -te Kern seinen Spin umgedreht hat, ist

$$\langle D, \uparrow, k\text{-ter Kern } \downarrow, \text{Rest } \uparrow | Q, \downarrow, \text{alle Kerne } \uparrow \rangle = \langle D|k \rangle \cdot b \cdot \langle k|Q \rangle$$

Nun ist es aber prinzipiell möglich, festzustellen, welcher Kernspin geflippt wurde, und daraus erhält man dann die Information, welchen Weg das Neutron genommen hat. Das Grundprinzip 2b liefert somit

$$|\langle D, \uparrow | Q, \downarrow \rangle|^2 = |b|^2 \sum_k |\langle D|k \rangle|^2 \cdot |\langle k|Q \rangle|^2$$

In diesem Ausdruck geht die Phaseninformation verloren und es gibt keine Interferenz mehr sondern nur noch einen kontinuierlichen Signal-Untergrund.

### 3.3 Das Stern – Gerlach Experiment

Wir wenden uns nun einem Experiment zu, das einfach genug ist, daß wir alle Details der Quantenmechanik korrekt behandeln können, das aber gleichzeitig komplex genug ist, um als Musterbeispiel verwendet zu werden. Das Experiment wurde ursprünglich von O. Stern und W. Gerlach im Jahre 1922 durchgeführt. Sie schickten einen Strahl von Silber-Atomen in ein inhomogenes Magnetfeld und erhielten ein überraschendes Ergebnis.

Zuerst betrachten wir den Ausdruck für die Energie eines magnetischen Momentes in einem Magnetfeld

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (3.8)$$

Ein geladenes Teilchen, das auf einer Kreisbahn läuft, erzeugt ein magnetisches Moment

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \cdot \vec{L} \quad (3.9)$$

$\vec{L}$  ist der Bahndrehimpuls,  $q$  die Ladung und  $m$  die Masse des Teilchens. Diese Beziehung ist aber nur dann richtig, wenn die Massenverteilung und die Ladungsverteilung identisch sind. Ist dies nicht der Fall, so muß noch ein Faktor berücksichtigt werden, das GYROMAGNETISCHE VERHÄLTNIS. Die Formel (3.9) wird dann zu

$$\vec{\mu} = g \cdot \frac{q}{2m} \cdot \vec{L} \quad (3.10)$$

Es gibt aber zusätzlich zum Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  noch die Möglichkeit eines intrinsischen Momentes, das SPIN genannt wird. Man findet experimentell  $g^{Elektron} \approx 2.0023$ ,  $g^{Proton} \approx 5.5856$  und  $g^{Neutron} \approx -3.8264$ . Es wurde versucht, aus dem g-Faktor Rückschlüsse auf eine effektive Massen- und Ladungsverteilung eines rotierenden Objektes zu schließen, und so den Spin ebenfalls als Bahndrehimpuls zu deuten. Diese Versuche sind jedoch zum Scheitern verurteilt. Es stellt sich heraus, daß selbst Punktladungen einen Spin besitzen. Die richtige Erklärung des Spins als internen Freiheitsgrad gelang Dirac ausgehend von der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung.

Aus der Energie (Gl. (3.8)) folgt für die Kraft, die auf ein elektrisch NEUTRALES Atom<sup>1</sup> (z.B. die Silber-Atome im Stern–Gerlach Versuch) aufgrund

---

<sup>1</sup>Auf geladene Teilchen wirkt zusätzlich die Lorentz-Kraft.

des magnetischen Momentes ausgeübt wird

$$\begin{aligned}
 \vec{F} &= -\vec{\nabla} E \\
 F_\alpha &= \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left( \sum_{\beta=1}^3 \mu_\beta B_\beta \right) \\
 &= \sum_{\beta=1}^3 \mu_\beta \cdot \frac{\partial}{\partial x_\alpha} B_\beta
 \end{aligned}
 \tag{3.11}$$

Wie wir sehen, benötigen wir ein inhomogenes Magnetfeld, da in einem homogenen Magnetfeld ( $\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \vec{B} = 0$ ) keine Kraft auf ein neutrales Teilchen wirkt.

Es wird für diesen Versuch eine Anordnung verwendet, die in Abbildung (3.11) und (3.12) skizziert ist. Wir legen die Inhomogenität des Magnetfel-

Abbildung 3.11: Aufbau des Stern-Gerlach-Experiments.

des in z-Richtung. Um das Experiment quantitativ analysieren zu können, machen wir einige Idealisierungen. Wir nehmen an, daß das Magnetfeld außerhalb der Lücke zwischen den Polen verschwindet. Außerdem soll  $|B_x| \ll |B_z|$  und  $|B_y| \ll |B_z|$  sein und wir verlangen weiter, daß der Feldgradient zwischen den Polschuhen konstant in z-Richtung zeigt. Die Komponenten des magnetischen Feldes sind dann im Idealfall  $B_x = B_y = 0$ ,  $B_z = z B'$ , wobei  $B'$  der Feldgradient ist.<sup>2</sup> Daraus folgt

$$F_z = \mu_z \cdot B' \quad ,$$

---

<sup>2</sup>Man beachte, daß  $B_x = B_y = 0$  wegen  $\vec{\nabla} \vec{B} = 0$  nicht möglich ist, aber man kann

Abbildung 3.12: *Verlauf der magnetischen Feldlinien beim Stern-Gerlach-Versuch*

wobei  $B'$  vom Magneten fest vorgegeben ist. Die z-Komponente des magnetischen Momentes  $\mu_z$  kann hingegen von Messung zu Messung variieren. Die Teilchen werden also im Bereich des Magneten entsprechend der Ausrichtung ihres magnetischen Momentes in z-Richtung abgelenkt. Die magnetischen Momente der Silber-Atome, die aus der Quelle kommen, sind statistisch verteilt. D.h.  $\mu_z = |\mu| \cdot \cos \theta$  sollte klassisch kontinuierlich alle Werte zwischen  $-|\mu_z|$  und  $+|\mu_z|$  annehmen. Wir messen nun die Anzahl der auftreffenden Silber-Atome in Abhängigkeit von der Ablenkung  $z$ . Das Experiment sollte aus Sicht der klassischen Physik eine kontinuierliche Verteilung liefern, wie sie in Abbildung (3.13) skizziert ist. Was Stern und Gerlach aber gefunden haben, ist in Abbildung (3.14) dargestellt. Man findet lediglich zwei Häufungspunkte, d.h. es kommen nur zwei Werte für die Ablenkungen vor. Das Ergebnis kann nur so gedeutet werden, daß das magnetische Moment im Magnetfeld nur in zwei Einstellungen vorliegen kann. Die dazugehörigen Werte des intrinsischen Drehimpulses (SPINS) sind  $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$ . Diese Einstellungen werden wir später SPIN UP und SPIN DOWN nennen.

Wenn der Stern-Gerlach-Apparat in x- bzw. y-Richtung oder irgendeine

---

zumindest erreichen, daß diese Komponenten des Feldes gegenüber der z-Komponente vernachlässigbar sind. In diesem Fall werden die Komponenten des magnetischen Moments in der xy-Ebene sehr schnell um die z-Achse präzessieren und die Effekte der x-y-Komponenten mitteln sich zu Null.

Abbildung 3.13: *Klassisch erwartete Häufigkeitsverteilung.*

andere Raumrichtung zeigt, findet man ebenfalls nur zwei Ablenkwinkel, die wieder auf zwei mögliche Einstellungen des magnetischen Momentes im jeweiligen Magnetfeld zurückzuführen ist.

Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen, werden wir vier Stern-Gerlach-Experimente besprechen, die auf Richard P. Feynman zurückgehen und die die Schlüssel-Eigenschaften der Quantenmechanik aufzeigen werden.

### **Experiment 1**

Um die Experimente leichter beschreiben zu können, verwenden wir für einen Stern-Gerlach-Apparat (Abb.3.11) mit Inhomogenität in  $x$  ( $y$ ,  $z$ )-Richtung die Abkürzung  $SG_x$  ( $SG_y$ ,  $SG_z$ ).

Wir stellen jetzt hinter  $SG_z$  eine Blende auf, die z.B. den unteren Teilstrahl ausblendet. In Abbildung (3.15) haben wir ein schematisches Symbol für einen solchen Stern-Gerlach-Apparat eingeführt.

Nun stellen wir hinter den ersten  $SG_z$ , der den unteren Teilstrahl ausblendet, einen zweiten  $SG_z$  (siehe Abbildung (3.16)), mit derselben Blen-

Abbildung 3.14: Skizze der beobachteten Häufigkeitsverteilung.

Abbildung 3.15: Auswahl einer Spinrichtung.

de. Wir finden, daß alle Teilchen, die durch den ersten  $SG_z$  gegangen sind, hinter dem zweiten  $SG_z$  nachgewiesen werden. Wenn wir im zweiten Apparat statt des unteren den oberen Weg ausblenden, kommen keine Teilchen mehr durch. Das heißt, daß im zweiten (und allen darauf folgenden)  $SG_z$  das Verhalten der Teilchen vorbestimmt ist. Man nennt den Teilchenstrahl GEFILTERT oder POLARISIERT oder einen Strahl, von dem man weiß, daß alle Teilchen in einem bestimmten (QUANTEN-)ZUSTAND präpariert wurden.

Wir werden sagen, daß die Atome hinter dem ersten  $SG_z$  im  $(+z)$ -Zustand präpariert wurden, da die  $z$ -Komponente ihres Spins den Wert  $S_z = +\frac{\hbar}{2}$  hat. Analog sprechen wir vom  $(-z)$ -Zustand, wenn der obere Teilstrahl ausgeblendet wurde und alle Atome  $S_z = -\frac{\hbar}{2}$  haben. Dann soll  $\langle b|a \rangle$  die

Abbildung 3.16: Zwei  $SG_z$  Apparate hintereinander.

Wahrscheinlichkeitsamplitude sein, daß ein Atom, das aus einem Apparat kommt, der den  $(a)$ -Zustand präpariert, in einer anschließenden Messung einen Meßwert, der zu einem  $(b)$ -Zustand gehört, liefert.<sup>3</sup> Z.B. ist  $\langle -z | +z \rangle$  die Wahrscheinlichkeitsamplitude, daß ein Atom, das im ersten  $SG_z$  nach oben abgelenkt worden ist, im anschließenden  $SG_z$  nach unten abgelenkt wird.

Wir haben bereits einige Wahrscheinlichkeitsamplituden experimentell bestimmt.

$$\begin{aligned}\langle +z | +z \rangle &= 1 \\ \langle -z | +z \rangle &= 0 \\ \langle -z | -z \rangle &= 1 \\ \langle +z | -z \rangle &= 0\end{aligned}\tag{3.12}$$

Die Zuweisung der Werte  $\langle a | a \rangle = 1$  ist nur bis auf Phasenfaktoren möglich. Da sie aber keinen Einfluß auf Meßgrößen haben, haben wir für die Wahrscheinlichkeitsamplituden die obige Wahl getroffen.

## Experiment 2

Wir verwenden wieder  $SG_z$  als Filter, um nur Teilchen im  $(+z)$ -Zustand zu präparieren. Im Anschluß plazieren wir einen  $SG_x$ -Apparat ( $Sg_x$ ) (siehe Abbildung (3.17)). Das Experiment liefert: 50 % der Teilchen, die in  $SG_x$  einfallen, liefern den Meßwert  $S_x = +\frac{\hbar}{2}$ , und 50 %  $S_x = -\frac{\hbar}{2}$ . Der  $(+x)$ -Zustand und der  $(-x)$ -Zustand kommen also gleich häufig vor. Das gleiche Resultat erhalten wir, wenn wir den  $(-z)$ -Zustand im ersten Schritt präparieren oder wenn wir statt  $SG_x$  den Apparat  $SG_y$  verwenden. Dar-

---

<sup>3</sup>Man beachte die Analogie zum Doppelspaltexperiment.

aus leiten wir für die Wahrscheinlichkeitsamplituden die Beziehungen

$$\begin{aligned}
 |\langle +x | \pm z \rangle|^2 &= 1/2 \\
 |\langle -x | \pm z \rangle|^2 &= 1/2 \\
 |\langle +y | \pm z \rangle|^2 &= 1/2 \\
 |\langle -y | \pm z \rangle|^2 &= 1/2
 \end{aligned}
 \tag{3.13}$$

ab. Wenden wir uns nun dem dritten Experiment zu.

Abbildung 3.17:  $SG_z$  und  $SG_x$  Apparat hintereinander.

### Experiment 3

Hierbei bringen wir hinter die Versuchsanordnung vom zweiten Experiment eine Blende an, die nur Zustände mit  $(+x)$  herausfiltert. Im Anschluß daran plazieren wir wieder einen  $SG_z$ , um die Spinverteilung in z-Richtung zu messen (siehe Abbildung (3.18)). Aus der Messung folgt: 50

Abbildung 3.18:  $SG_z$ ,  $SG_x$  und  $SG_z$  Apparate hintereinander.

% der Teilchen, die in den dritten Stern-Gerlach-Apparat hineingehen, liefern den Meßwert  $S_z = +\frac{\hbar}{2}$  und 50 % liefern  $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ .

Fassen wir nun die Ergebnisse der drei Stern-Gerlach-Apparate zusammen. Die erste Apparatur präpariert  $N_0$  Teilchen im  $(+z)$ -Zustand. Der Teilchenstrahl wird dann im 2. Stern-Gerlach-Apparat aufgeteilt in die Zustände  $(+x)$  und  $(-x)$ . In den 3. Stern-Gerlach-Apparat schicken wir also nur

$\frac{N_0}{2}$  Teilchen. Da wir aber schon im 1. Stern-Gerlach-Apparat die Teilchen im  $(-z)$ -Zustand herausgefiltert haben, erwarten wir, daß nun aus dem 3. Stern-Gerlach-Apparat alle Teilchen mit  $S_z = +\frac{\hbar}{2}$  herauskommen. Das Resultat aus Experiment 3 zeigt aber, daß hier wieder eine symmetrische Verteilung der Zustände auftritt. Anders gesagt: die Messung mit  $SG_x$  hat das Ergebnis des ersten  $SG_z$  annulliert. Es bleibt von der ersten Messung keine Information übrig. Man sagt  $SG_z$  und  $SG_x$  sind inkompatible Messungen.

#### Experiment 4

Für ein weiteres Experiment verwenden wir einen modifizierten Stern-Gerlach-Apparat, der in Abbildung (3.19) skizziert ist. Dieser Apparat ist

Abbildung 3.19: *Modifiziertes Stern-Gerlach-Experiment.*

so konstruiert, daß die divergenten Teilchenstrahlen wieder zusammengeführt werden. Wenn man intern keine weiteren Blenden anbringt, hat diese Apparatur de facto keinen Einfluß und sollte von daher wie der Einheitsoperator wirken. Wir können mit diesem Apparat dieselben Experimente wie mit dem einfachen Stern-Gerlach-Apparat durchführen. Dazu blenden wir im mittleren Teil einen der beiden Teilstrahlen aus (siehe Abbildung (3.20)). Wir können nun im Experiment 3 den Apparat  $SG_x$  ge-

Abbildung 3.20: *Modifiziertes Stern-Gerlach-Experiment mit Blende.*

gen einen modifizierten Stern-Gerlach-Apparat (mit Inhomogenität in  $x$ -Richtung) austauschen. Wir finden das alte Ergebnis: wenn wir den  $(-x)$ -Zustand ausblenden, liefern 50 % der Teilchen  $S_z = +\frac{\hbar}{2}$  und 50 %  $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ .

Dasselbe gilt, wenn wir  $|+x\rangle$  ausblenden. Wir können aber auch ein neues Experiment durchführen, in dem wir beide Teilstrahlen ungehindert durchlassen. In dem Fall beobachten wir, daß alle Teilchen mit  $S_z = +\frac{\hbar}{2}$  herauskommen. Das ist klassisch sehr verblüffend, da doch die Hälfte der Teilchen aus dem ersten  $SG_z$  mit  $S_x = +\frac{\hbar}{2}$  bzw.  $S_x = -\frac{\hbar}{2}$  „herauskommen“ und diese wiederum zu gleichen Teilen  $S_z = \pm\frac{\hbar}{2}$  besitzen sollten. Deshalb sollte man erwarten, daß nach wie vor die Hälfte der Teilchen den modifizierten Stern-Gerlach-Apparat mit  $S_z = \frac{\hbar}{2}$  bzw.  $S_z = -\frac{\hbar}{2}$  verlassen. Gemäß Experiment 4 ist das aber nicht der Fall, sondern 100 % der Teilchen besitzen  $S_z = +\frac{\hbar}{2}$ . Das heißt, das Ergebnis widerspricht der Annahme, daß die Teilchen im mittleren Stern-Gerlach-Apparat entweder  $S_x = +\frac{\hbar}{2}$  oder  $S_x = -\frac{\hbar}{2}$  besitzen<sup>4</sup>. Dieses Teilchen-Charakteristikum ist in dieser Anordnung nicht definiert. Ebenso wie im Doppelspaltexperiment ist es nicht möglich, für Teilchen aus einem  $(-z)$ -Zustand zu sagen, ob sie bei der x-Messung  $S_x = \frac{\hbar}{2}$  oder  $S_x = -\frac{\hbar}{2}$  liefern werden. Man kann lediglich die Wahrscheinlichkeit dafür angeben. Aber die Wahrscheinlichkeit reicht nicht aus, um Experiment 4 zu verstehen, denn dann müßte eine 50:50 Verteilung angenommen werden.

Quantenmechanisch überrascht dieses Ergebnis nicht, denn es ist nur eine Bestätigung der bereits abgeleiteten Grundprinzipien. Im Rahmen von Wahrscheinlichkeitsamplituden lassen sich die Phänomene zwanglos erklären. Der modifizierte Stern-Gerlach-Apparat hat lediglich unsere Grundprinzipien 2 und 3 bestätigt. Sie besagen

$$\begin{aligned}\langle +z | +z \rangle &= \langle +z | +x \rangle \langle +x | +z \rangle + \langle +z | -x \rangle \langle -x | +z \rangle = 1 \\ \langle -z | +z \rangle &= \langle -z | +x \rangle \langle +x | +z \rangle + \langle -z | -x \rangle \langle -x | +z \rangle = 0 \quad .\end{aligned}$$

Allgemein ist  $|\langle a_i | b \rangle|^2$  die Wahrscheinlichkeit, daß die Spineinstellung  $(a_i)$ , ( $i = 1, 2$ ) nachgewiesen wird, wenn der Zustand  $(b)$  vorliegt. Wir werden nun zeigen, daß die Wahrscheinlichkeitsamplituden alle Eigenschaften eines Skalarprodukts haben. Da keine Teilchen verlorengehen oder erzeugt werden, muß gelten

$$1 = \sum_{i=1}^2 |\langle a_i | b \rangle|^2 = \sum_{i=1}^2 \langle a_i | b \rangle^* \langle a_i | b \rangle \quad . \quad (3.14)$$

Andererseits ist  $\langle b | b \rangle = 1$ . Mit dem 2. und 3. Grundprinzip folgt daraus

$$1 = \langle b | b \rangle = \sum_{i=1}^2 \langle b | a_i \rangle \langle a_i | b \rangle \quad . \quad (3.15)$$

---

<sup>4</sup>Eine äquivalente Beobachtung hatten wir bereits im Spaltexperiment gemacht.

Da diese Relation für beliebige Zustände ( $b$ ) und auch beliebige Orientierungen der eingefügten Spinzustände ( $a_i$ ) gilt, muß

$$\langle a_i|b\rangle = \langle b|a_i\rangle^* \quad (3.16)$$

sein. Ansonsten wäre die Teilchenzahl nicht erhalten. Wir nutzen erneut die Grundprinzipien 2 und 3 aus

$$\langle b'|b\rangle = \sum_{i=1}^2 \langle b'|a_i\rangle \underbrace{\langle a_i|b\rangle}_{C_i} = \sum_{i=1}^2 \langle b'|a_i\rangle C_i \quad . \quad (3.17)$$

$C_i$  ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude, im Zustand ( $b$ ) den Wert  $a_i$  anzutreffen. Das heißt, man kann den Zustand ( $b$ ) auch als Linearkombination ( $b$ ) =  $C_1(a_1) + C_2(a_2)$  auffassen. Dann besagt Gl. (3.17)

$$\langle b'|C_1(a_1) + C_2(a_2)\rangle = C_1 \langle b'|a_1\rangle + C_2 \langle b'|a_2\rangle \quad . \quad (3.18)$$

Wenn wir Gl. (3.16) und Gl. (3.18) genauer anschauen, erkennen wir, daß Wahrscheinlichkeitsamplituden die Eigenschaften von Skalarprodukten besitzen. Um diese Interpretation zuzulassen, müssen die bisher nicht präzise definierten Zustände einen Vektorraum bilden.

### 3.3.1 Der quantenmechanische Zustandsvektor

Im vorigen Abschnitt haben die  $(\pm z)$ -Zustände eingeführt. Sie beschreiben vollständig das betrachtete Spin- $\frac{1}{2}$  System. Wir hatten gesehen, daß es nicht möglich ist, gleichzeitig die x- bzw. y-Komponenten der Spins festzulegen. Wir können zwar durch einen  $SG_x$  einen  $(+x)$ -Zustand oder  $(-x)$ -Zustand präparieren, aber dadurch verlieren wir die Information über die y- bzw. z-Richtung. Das heißt, die Zustände  $(\pm z)$  bilden einen zweidimensionalen ABSTRAKTEN VEKTORRAUM. Man bildet hierzu die Zustände  $(a)$  auf ZUSTANDSVEKTOREN  $|a\rangle$  ab.

- jede Linearkombination stellt einen erlaubten Zustandsvektor des Systems dar
- alle Zustände des Spin- $\frac{1}{2}$  Systems können damit ausgedrückt werden
- die x-Komponenten (oder alternativ die y-Komponenten) bilden lediglich eine andere Darstellung desselben Zustandes

Man sieht leicht ein, daß diese Vektoren alle weiteren Eigenschaften eines Vektorraums erfüllen. Vorsicht ist nur geboten bei der Normierung. Eigentlich interessieren uns nur normierte Vektoren, da die Norm eines Vektors  $|a\rangle$  gleichzeitig auch die Wahrscheinlichkeitsamplitude  $\langle a|a\rangle = 1$  ist. Die Addition normierter Vektoren liefert aber in der Regel keinen normierten Vektor. Normierte Vektoren bilden also keinen Vektorraum. Wir lassen daher zunächst Vektoren beliebiger Länge und Phase zu. Alle Vektoren, die sich lediglich in der Norm oder einem Phasenfaktor unterscheiden, beschreiben denselben physikalischen Zustand.

Es gibt in der klassischen Physik verschiedene Typen von Vektoren, z.B. das elektrische Feld. Einen solchen Vektor charakterisiert man dadurch, daß man eine Basis  $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$  wählt und die Komponenten des Vektors in dieser Basis angibt. Für den Vektor  $\vec{E}$  heißt das

$$\vec{E} = E_x \cdot \vec{e}_x + E_y \cdot \vec{e}_y + E_z \cdot \vec{e}_z \quad .$$

Man beschreibt den Vektor üblicherweise durch die Abkürzung  $(E_x, E_y, E_z)$ . Diese Angabe ist nur vollständig, wenn die Basis bekannt ist. Der Vektor  $\vec{E}$  beschreibt den physikalischen Zustand.  $(E_x, E_y, E_z)$  hingegen ist nur eine mögliche Darstellung in einem willkürlich gewählten Basissystem. Die Komponenten des Vektors erhält man, indem man die Skalarprodukte des Vektors mit den einzelnen Basisvektoren bildet, oder anders ausgedrückt,

indem man den Vektor  $\vec{E}$  auf die Koordinatenachsen projiziert, z.B.

$$E_x = \vec{E} \cdot \vec{e}_x$$

In unserem quantenmechanischen Beispiel gilt ähnliches. Wenn wir ein Teilchen in einen  $SG_z$  bringen, gibt es zwei Zustände  $|+z\rangle$  oder  $|-z\rangle$  zu den Meßwerten  $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$ . Diese Zustände wollen wir als Vektoren in einem abstrakten Vektorraum betrachten. Wie bereits festgestellt, haben die Wahrscheinlichkeitsamplituden die Bedeutung eines Skalarprodukts der beteiligten Zustände (Vektoren). Somit wissen wir aus Gl. (3.12) bereits, daß diese Vektoren eine Orthonormalbasis bilden. Außerdem gilt wegen der Summenregel (2. Grundprinzip)

$$\hat{\mathbb{1}} = |+z\rangle\langle+z| + |-z\rangle\langle-z| \quad . \quad (3.19)$$

Angenommen, das Teilchen wird im Zustandsvektor  $|+x\rangle$  präpariert, dann besagt das Experiment 3, daß die Wahrscheinlichkeit,  $S_z = +\frac{\hbar}{2}$  anzutreffen, 0.5 ist; genauso wie die Wahrscheinlichkeit für  $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ . Andererseits läßt sich jeder beliebige Vektor als Linearkombination von Basisvektoren darstellen. Wenn wir nun die  $|\pm z\rangle$  Basis wählen, können wir zunächst einen beliebigen Zustandsvektor darstellen als

$$|\psi\rangle = c_+ |+z\rangle + c_- |-z\rangle \quad . \quad (3.20)$$

Die Koeffizienten (Wahrscheinlichkeitsamplituden)  $c_{\pm}$  erhalten wir aus dem Skalarprodukt mit  $|\pm z\rangle$  durch Ausnutzen der Orthonormierung (Gl. (3.12))

$$\begin{aligned} c_+ &= \langle+z|\psi\rangle \\ c_- &= \langle-z|\psi\rangle \quad . \end{aligned}$$

Aus (3.20) wird dann

$$|\psi\rangle = |+z\rangle\langle+z|\psi\rangle + |-z\rangle\langle-z|\psi\rangle \quad . \quad (3.21)$$

Der adjungierte Zustandsvektor ist (siehe Mathematik-Teil)

$$\begin{aligned} \langle\psi| &= \langle\psi|+z\rangle\langle+z| + \langle\psi|-z\rangle\langle-z| \\ &= c_+^* \langle+z| + c_-^* \langle-z| \quad . \end{aligned}$$

Aus dem Experiment 3 bzw. aus Gl. (3.13) folgt dann mit  $|\psi\rangle = |+x\rangle$

$$\begin{aligned} c_+ &= \frac{e^{i\delta_+}}{\sqrt{2}} \\ c_- &= \frac{e^{i\delta_-}}{\sqrt{2}} \quad , \quad (3.22) \\ |+x\rangle &= \frac{e^{i\delta_+}}{\sqrt{2}}(|+z\rangle + e^{i\delta}|-z\rangle) \end{aligned}$$

wobei  $\delta = \delta_- - \delta_+$  ist und  $\delta_{\pm}$  noch unbekannte Phasen sind. In der Berechnung von Wahrscheinlichkeiten fällt die Phase  $e^{i\delta_+}$  heraus. D.h. Zustände sind nur bis auf einen Phasenfaktor definiert. Diese Aussage wird immer wiederkehren und später genauer spezifiziert werden.

Bevor wir die relevante Phase  $\delta$  bestimmen, soll der Erwartungswert von  $S_z$  aus den experimentell bekannten Größen berechnet werden. Wir kennen die Wahrscheinlichkeiten  $|c_{\pm}|^2$  für die beiden Spineinstellungen und wir kennen die zugehörigen Meßwerte. Daraus ergibt sich der Mittelwert

$$\langle S_z \rangle = |c_+|^2 \cdot \frac{\hbar}{2} + |c_-|^2 \cdot \left(-\frac{\hbar}{2}\right) = 0 \quad .$$

Der Erwartungswert hat folgende Bedeutung: Wenn wir das Experiment mit unabhängig von einander, identisch präparierten Teilchen wiederholen, werden wir im Mittel den Erwartungswert finden. Die einzelnen Meßwerte werden um diesen Wert streuen. Die Streuung ist durch die Varianz festgelegt

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

Die Varianz vereinfacht sich weiter, da  $\langle S_z \rangle = 0$

$$\langle (\Delta S_z)^2 \rangle = |c_+|^2 \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 + |c_-|^2 \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2$$

Im Zustand  $|+x\rangle$  findet man im Mittel den Meßwert  $\langle S_z \rangle = 0$  mit einer Streuung  $\Delta S_z = \frac{\hbar}{2}$ .

## Experiment 5

Wir führen nun ein letztes Stern-Gerlach-Experiment durch (siehe Abbildung 3.21), das es gestattet, auch die Phasen zu bestimmen. Analog zur

Abbildung 3.21: Versuchsaufbau des 5. Stern-Gerlach-Experiment.

Entwicklung des Vektors  $|x\rangle$  können wir auch die Vektoren  $|\pm y\rangle$  nach  $|\pm z\rangle$  entwickeln

$$|+y\rangle = \frac{e^{i\gamma_+}}{\sqrt{2}}(|+z\rangle + e^{i\gamma}|-z\rangle) \quad . \quad (3.23)$$

Die Entwicklungskoeffizienten wurden so gewählt, daß wieder die beobachtete Wahrscheinlichkeit von

$$|\langle \pm z | +y \rangle|^2 = 0.5$$

für die Zustände  $|\pm z\rangle$  herauskommt. Mit dem Bra-Vektor  $\langle +y|$

$$\langle +y| = \frac{e^{-i\gamma_+}}{\sqrt{2}} \cdot (\langle +z| + e^{-i\gamma}\langle -z|) \quad (3.24)$$

bilden wir das Skalarprodukt

$$\begin{aligned} \langle +y | +x \rangle &= \frac{e^{-i\gamma_+} e^{i\delta_+}}{2} (\langle +z| + e^{-i\gamma}\langle -z|) (|+z\rangle + e^{i\delta}|-z\rangle) \\ &= \frac{e^{i(\delta_+ - \gamma_+)}}{2} (1 + e^{i(\delta - \gamma)}) \\ \Rightarrow \\ |\langle +y | +x \rangle|^2 &= \frac{1}{4} |1 + e^{i(\delta - \gamma)}|^2 \\ &= \frac{1}{4} (1 + e^{i(\delta - \gamma)})^* (1 + e^{i(\delta - \gamma)}) \\ &= \frac{1}{2} (1 + \cos(\delta - \gamma)) \quad . \end{aligned}$$

Um die in Abbildung (3.21) beobachtete Wahrscheinlichkeitsamplitude  $|\langle +y | +x \rangle|^2 = \frac{1}{2}$  zu erhalten, muß  $\delta - \gamma = \pm \frac{\pi}{2}$  gelten. Hiermit kann nicht festgelegt werden, welche Werte  $\delta$  und  $\gamma$  individuell annehmen. Es ist Konvention,  $\delta = 0$  und  $\gamma = \frac{\pi}{2}$  für rechtshändige Koordinatensysteme zu wählen. Für linkshändige Koordinatensysteme gilt dann  $\gamma = -\frac{\pi}{2}$ . Mit dieser Konvention folgt aus den Gleichungen (3.22) bzw. (3.23):

$$|+x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+z\rangle + |-z\rangle) \quad (3.25)$$

$$|+y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+z\rangle + i|-z\rangle) \quad . \quad (3.26)$$

Hierbei wurden ebenso die irrelevanten Phasen  $\gamma_+$  und  $\delta_+$  auf Null gesetzt. Die Orthogonalitätsbeziehungen  $\langle -x | +x \rangle = 0$  und  $\langle -y | y \rangle = 0$  legen

dann die restlichen Zustände fest

$$\begin{aligned} | - x \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (| + z \rangle - | - z \rangle) \\ | - y \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (| + z \rangle - i | - z \rangle) \end{aligned}$$

Wir haben somit unser Ziel erreicht und gezeigt, wie sich der Basissatz  $\{| \pm x \rangle\}$  bzw.  $\{| \pm y \rangle\}$  aus dem Basissatz  $\{| \pm z \rangle\}$  bestimmen läßt. Es ist wichtig zu vermerken, daß diese Experimente mit rein reellen Zahlen für die Wahrscheinlichkeitsamplituden nicht erklärt werden können.

### 3.3.2 Erweiterung auf Atome mit höherem magnetischen Moment

Das Stern-Gerlach-Experiment kann auch an Atomen mit höheren magnetischen Momenten durchgeführt werden. Es zeigt sich dann, daß es statt zwei Linien nun 3, 4, 5 . . . Linien gibt, die wir durchnummerieren wollen. Im allgemeinen Fall gilt, analog zum Spin- $\frac{1}{2}$  Beispiel, daß für die möglichen Zustände  $|a_i\rangle$ , die nach dem Filterexperiment vorliegen können,

$$\langle a_i | a_j \rangle = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad . \quad (3.27)$$

Diese Zustände bilden also ebenfalls eine orthonormale Basis. Außerdem gilt auch hier in Verallgemeinerung von Gl. (3.19)

$$\hat{\mathbb{1}} = \sum_{i=1}^N |a_i\rangle \langle a_i| \quad . \quad (3.28)$$

D.h., die durch das Stern-Gerlach-Experiment präparierten Zustände bilden ein vollständiges Basissystem. Nun wissen wir aus der Mathematik, daß hermitesche Operatoren in einem N-dimensionalen Vektorraum Eigenvektoren besitzen, die eine vollständige Orthonormalbasis bilden, und daß deren Eigenwerte reell sind. Es drängt sich also die Vermutung auf, daß man eventuell die möglichen reinen Zustände eines Quantensystems als die Eigenzustände eines passend gewählten Operators und dessen Eigenwerte als die  $N$  möglichen Meßwerte auffassen kann. Diese Vermutung wird dadurch bestärkt, daß jede Observable (dynamische Variable) des Spin- $\frac{1}{2}$  Systems durch eine geeignete Stern-Gerlach-Apparatur

gemessen werden kann. Anwenden einer solchen Apparatur auf einen zuvor präparierten Zustand liefert aber wieder einen Zustand des betrachteten Vektorraums. Somit kann der Meßapparat als ein Operator dargestellt werden. Verallgemeinerungen der oben durchgeführten Überlegungen zeigen auch, daß dieser Operator linear ist.

Die Meßgröße  $A$  (im Stern-Gerlach-Experiment  $S_z$ ) nimmt  $N$  diskrete Werte  $a_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) an. Im Zustand  $|\psi\rangle$  ist die Wahrscheinlichkeit  $p_i = |\langle a_i|\psi\rangle|^2$ , daß der Wert  $a_i$  vorkommt. Der Erwartungswert der Meßgröße  $A$  ist

$$\langle A \rangle = \sum_{i=1}^N p_i \cdot a_i = \sum_{i=1}^N |\langle \psi|a_i\rangle|^2 a_i = \sum_{i=1}^N a_i \langle \psi|a_i\rangle \langle a_i|\psi\rangle \quad . \quad (3.29)$$

Wir hatten die Vermutung geäußert, daß für jede Meßgröße (dynamische Variable) ein Operator  $\hat{A}$  existiert, dessen Eigenwerte mit den  $a_i$  übereinstimmen und dessen orthonormale Eigenvektoren die das System beschreibenden Zustände sind

$$\hat{A}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle \quad . \quad (3.30)$$

Wenn das stimmt, kann Gleichung (3.29) weiter umgeformt werden in

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle \psi|a_i|a_i\rangle \cdot \langle a_i|\psi\rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \psi|\hat{A}|a_i\rangle \langle a_i|\psi\rangle \\ \langle A \rangle &= \langle \psi|\hat{A}\left(\underbrace{\left(\sum_{i=1}^N |a_i\rangle\langle a_i|\right)}_{\mathbf{i}}\right)|\psi\rangle \\ \langle A \rangle &= \langle \psi|\hat{A}|\psi\rangle \quad . \end{aligned} \quad (3.31)$$

Wir nehmen hier noch eine Umformung vor, die es später gestatten wird, eine Verallgemeinerung einzuführen

$$\langle A \rangle = \sum_{i=1}^N \langle a_i|\psi\rangle \langle \psi|\hat{A}|a_i\rangle = \sum_{i=1}^N \langle a_i \left( \underbrace{|\psi\rangle\langle \psi|}_{\hat{\rho}} \right) \hat{A}|a_i\rangle \quad .$$

Der ZUSTANDSOPERATOR  $\hat{\rho}$  beschreibt die allgemeinste Form eines Zustandes. Man nennt ihn auch STATISTISCHEN OPERATOR oder in der Matrixdarstellung DICHEMATRIX. Der statistische Operator wird im Abschnitt (1.5) des Mathematikteils des Skriptums besprochen.

ERWARTUNGSWERT EINES OPERATORS  $\hat{A}$  IM ZUSTAND  $\hat{\rho}$

$$\langle A \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho}\hat{A}) \quad . \quad (3.32)$$

Diese Darstellung ist – aufgrund der Invarianz der Spur – unabhängig von der gewählten Basis  $\{|a_i\rangle\}$ . Wir können den statistischen Operator auch verwenden, um die Wahrscheinlichkeit, den Meßwert  $a_i$  zu beobachten, wenn das System im Zustand  $\hat{\rho}$  präpariert worden ist, allgemeiner auszudrücken

WAHRSCHEINLICHKEIT FÜR DEN MESSWERT  $a_i$  IM ZUSTAND  $\hat{\rho}$

$$W(a_i) = \langle a_i | \hat{\rho} | a_i \rangle \quad , \quad (3.33)$$

wobei der Zustandsvektor  $|a_i\rangle$  in Gl. (3.30) definiert worden ist. Die Verallgemeinerungsmöglichkeit dieser Darstellung besteht darin, daß nicht nur REINE Quantenzustände (siehe Mathematikteil), die durch **einen** Zustandsvektor  $|\psi\rangle$  ausgedrückt werden können, sondern auch Gemische beschrieben werden können, wie z.B.

$$\hat{\rho} = \sum_i c_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$$

für irgendwelche normierten Vektoren  $|\varphi_i\rangle$  und  $\sum_i c_i = 1$ , wobei  $c_i \in [0, 1]$ . Hiermit haben wir die Möglichkeit, auch Zustände zu erzeugen, die unterscheidbare Merkmale haben. Ein Beispiel ist das Doppelspaltexperiment, bei dem durch eine Lichtquelle zusätzlich festgestellt wurde, durch welchen Spalt die Elektronen geflogen sind. Der zugehörige „allgemeine“ Zustand wird durch den statistischen Operator

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= |d_1|^2 |S_1, L\rangle\langle S_1, L| + |d_2|^2 |S_2, L\rangle\langle S_2, L| \\ \text{mit } d_\alpha &= \langle S_\alpha | Q \rangle \end{aligned}$$

beschrieben. Dieser Zustand hat keine Quantenkohärenz. Solche Zustände werden immer dann resultieren, wenn das System in einer unterscheidbaren Überlagerung erzeugt wurde. (Z.B. auch wenn die Elektronenquelle sogenannte Wellenpakete, d.h. Elektronen mit unterschiedlicher Energie, erzeugt.) Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron am Ort  $x$  und das Photon im Detektor  $D_1$  nachzuweisen, liefert den korrekten, Interferenz-freien Ausdruck aus Gl. (3.7). Ohne Lichtquelle ist das System in einem reinen Quantenzustand mit dem Zustandsvektor

$$|\psi\rangle = \left( d_1 |S_1, L\rangle + d_2 |S_2, L\rangle \right) .$$

Der statistische Operator hat dann die Form

$$\hat{\rho} = \left( |d_1|^2 |S_1\rangle\langle S_1| + |d_2|^2 |S_2\rangle\langle S_2| + d_1^* d_2 |S_1\rangle\langle S_2| + d_1 d_2^* |S_2\rangle\langle S_1| \right) .$$

Die charakteristischen Quanten-Eigenschaften rühren von den Nicht-Diagonalelementen her.

### 3.3.3 Darstellung des Spin $\frac{1}{2}$ Operators

Aus dem Spektraltheorem für endlich-dimensionale Vektorräume wissen wir, daß jeder Operator über seine Eigenwerte und Eigenvektoren ausgedrückt werden kann

$$\hat{A} = \sum_{i=1}^N a_i |a_i\rangle\langle a_i| \quad . \quad (3.34)$$

Aus dem Stern-Gerlach-Experiment kennen wir bereits die benötigten Größen und wollen nun die Spin-Operatoren  $\hat{S}_\alpha$ , die zu den dynamischen Variablen  $S_\alpha$  korrespondieren, bestimmen. Da die Eigenwerte  $\pm\frac{\hbar}{2}$  reell sind und außerdem  $(|a_i\rangle\langle a_i|)^\dagger = |a_i\rangle\langle a_i|$  gilt, sind die Spin-Operatoren hermitesch. Wir berechnen die Operatoren zunächst in der  $S_z$ -Basis  $|\pm z\rangle$ . Um eine systematische Formulierung zu erlauben, werden wir die Vektoren  $|+z\rangle$  und  $|-z\rangle$  mit  $|\sigma\rangle$  bezeichnen. Es gilt damit die Eigenwertgleichung

$$\begin{aligned} \hat{S}_z|\sigma\rangle &= \sigma \frac{\hbar}{2} |\sigma\rangle ; \quad \sigma = \pm 1 \\ |\sigma\rangle &= \begin{cases} |+z\rangle & \text{für } \sigma = +1 \\ |-z\rangle & \text{für } \sigma = -1 \end{cases} \end{aligned}$$

Weiter gilt

$$\langle\sigma'|\hat{S}_z|\sigma\rangle = \sigma \frac{\hbar}{2} \langle\sigma'|\sigma\rangle = \sigma \frac{\hbar}{2} \delta_{\sigma\sigma'}$$

Die Matrixdarstellung des Operators  $\hat{S}_z$  in der  $|\pm z\rangle$ -Basis lautet also

$$S_z = \begin{array}{c|cc} & \sigma & \\ \hline \sigma' & +1 & -1 \\ \hline +1 & +\frac{\hbar}{2} & 0 \\ -1 & 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{array} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Analog erhalten wir aus der Spektraldarstellung

$$\begin{aligned} \langle\sigma'|\hat{S}_x|\sigma\rangle &= \frac{\hbar}{2} \langle\sigma'|(|+x\rangle\langle+x| - |-x\rangle\langle-x|)|\sigma\rangle \\ &= \frac{\hbar}{2} (\langle\sigma'|+x\rangle\langle+x|\sigma\rangle - \langle\sigma'|-x\rangle\langle-x|\sigma\rangle) \\ &= \frac{\hbar}{2} (\langle\sigma'|+x\rangle\langle\sigma|+x\rangle^* - \langle\sigma'|-x\rangle\langle\sigma|-x\rangle^*) \end{aligned}$$

$$=$$

$\sigma' \backslash \sigma$	+1	-1
+1	$\langle +z x\rangle\langle +z x\rangle^*$ $-\langle +z -x\rangle\langle +z -x\rangle^*$	$\langle +z x\rangle\langle -z x\rangle^*$ $-\langle +z -x\rangle\langle -z -x\rangle^*$
-1	$\langle -z x\rangle\langle +z x\rangle^*$ $-\langle -z -x\rangle\langle +z -x\rangle^*$	$\langle -z x\rangle\langle -z x\rangle^*$ $-\langle -z -x\rangle\langle -z -x\rangle^*$

$$= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \frac{1 \cdot 1}{2} - \frac{1 \cdot 1}{2} & \frac{1 \cdot (+1)^*}{2} - \frac{1 \cdot (-1)^*}{2} \\ \frac{(+1) \cdot 1^*}{2} - \frac{(-1) \cdot 1^*}{2} & \frac{1 \cdot 1^*}{2} - \frac{(-1) \cdot (-1)^*}{2} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Daraus folgt  $\hat{S}_x \longrightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$  .

Der Pfeil soll andeuten, daß der Operator in der gewählten  $|\pm z\rangle$ -Basis in die angegebene Matrix übergeht. Für die  $y$ -Komponenten des Spin-Operators erhalten wir schließlich

$$\begin{aligned} \langle \sigma' | \hat{S}_y | \sigma \rangle &= \frac{\hbar}{2} (\langle \sigma' | +y \rangle \langle \sigma | +y \rangle^* - \langle \sigma' | -y \rangle \langle \sigma | -y \rangle^*) \\ \hat{S}_y &\longrightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Zusammenfassend haben wir

DARSTELLUNG DER SPIN-1/2 OPERATOREN IN DER $ \pm z\rangle$ -BASIS	
$\hat{S}_x$	$\longrightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} =: \frac{\hbar}{2} \sigma_x$
$\hat{S}_y$	$\longrightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ +i & 0 \end{pmatrix} =: \frac{\hbar}{2} \sigma_y$
$\hat{S}_z$	$\longrightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} =: \frac{\hbar}{2} \sigma_z$

$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  sind die sogenannten PAULI-MATRIZEN. Zusammen mit der Einheitsmatrix  $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$  spannen sie den Vektorraum der  $2 \times 2$  Matrizen auf. Es läßt sich demnach jede  $2 \times 2$  Matrix darstellen als

$$M = a_1 \cdot \sigma_x + a_2 \cdot \sigma_y + a_3 \cdot \sigma_z + a_0 \hat{\mathbb{1}} \quad (3.35)$$

Wir hatten bislang immer nur das Eigenwertproblem der Operatoren  $\hat{S}^\alpha$ , mit  $\alpha \in \{x, y, z\}$ , betrachtet. Das heißt, wir haben uns bisher nur für die Projektion des VEKTOROPERATORS des Spins  $\vec{S}$  auf die kartesischen Koordinatenachsen interessiert. Wir werden später auch die Eigenvektoren und Eigenwerte für eine beliebige Quantisierungsrichtung  $\vec{n}$  benötigen. Das heißt, wir benötigen die Eigenvektoren von  $\vec{S} \cdot \vec{n}$ . In den Übungen wird gezeigt, daß die beiden Eigenvektoren zu den Eigenwerten  $\pm \frac{\hbar}{2}$  durch folgende Ausdrücke gegeben sind

$$\begin{aligned} | + n \rangle &= \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) | + z \rangle + e^{i\varphi} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) | - z \rangle \\ | - n \rangle &= \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) | + z \rangle - e^{i\varphi} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) | - z \rangle \end{aligned} \quad (3.36)$$

Der Winkel  $\theta$  ist der Winkel zwischen der z-Achse und dem Vektor  $\vec{n}$  und  $\varphi$  entspricht dem Winkel zwischen der x-Achse und der Projektion von  $\vec{n}$  auf die xy-Ebene. Wir überprüfen leicht, daß diese Formeln für die drei Koordinatenachsen  $\vec{n} = \hat{e}_x, \vec{n} = \hat{e}_y, \vec{n} = \hat{e}_z$  stimmen

Richtung	$\theta$	$\varphi$	$  + n \rangle$	$  - n \rangle$
$x$	$\frac{\pi}{2}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}(  + z \rangle +   - z \rangle)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(  + z \rangle -   - z \rangle)$
$y$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(  + z \rangle + i   - z \rangle)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(  + z \rangle - i   - z \rangle)$
$z$	0	0	$  + z \rangle$	$  - z \rangle$

### 3.3.4 Eigenschaften der Pauli-Matrizen

Wir stellen hier einige wichtige Eigenschaften der Pauli-Matrizen zusammen.

PAULI-MATRIZEN	
$\begin{aligned}\sigma_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_y &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ +i & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\end{aligned}$	(3.37)

Man findet unmittelbar

EIGENSCHAFTEN DER PAULI-MATRIZEN	
$\begin{aligned}\sigma_\alpha^2 &= \hat{\mathbb{1}} \\ \sigma_\alpha \cdot \sigma_\beta &= i \cdot \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sigma_\gamma + \delta_{\alpha\beta} \hat{\mathbb{1}} \\ \{\sigma_\alpha, \sigma_\beta\} &= 2\delta_{\alpha\beta} \\ \sigma_\alpha &= \sigma_\alpha^\dagger \\ \det(\sigma_\alpha) &= -1 \\ \text{Sp}(\sigma_\alpha) &= 0\end{aligned}$	(3.38)

$\{A, B\}$  steht für den ANTIKOMMUTATOR  $\{A, B\} := AB + BA$ . In Gl. (3.38) wurde außerdem der Levi-Civita-Tensor ( $\varepsilon$ -Tensor)  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$  verwendet

### LEVI-CIVITA-TENSOR

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{123} &= \varepsilon_{231} = \varepsilon_{312} = +1 \\
 \varepsilon_{321} &= \varepsilon_{213} = \varepsilon_{132} = -1 \\
 \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} &= 0 \quad \text{wenn zwei oder mehr Indizes gleich sind}
 \end{aligned}
 \tag{3.39}$$

Der Levi-Civita-Tensor ist somit vollkommen antisymmetrisch und invariant gegen zyklische Vertauschung der Indizes  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = \varepsilon_{\beta\gamma\alpha} = \varepsilon_{\gamma\alpha\beta}$ . Weiter ist der Kommutator der Pauli-Matrizen

$$[\sigma_\alpha, \sigma_\beta] = \sigma_\alpha\sigma_\beta - \sigma_\beta\sigma_\alpha = i \cdot \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \cdot \sigma_\gamma - i \cdot \underbrace{\varepsilon_{\beta\alpha\gamma}}_{-\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}} \sigma_\gamma = 2i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\sigma_\gamma$$

Daraus folgt der Kommutator der Spin-1/2 Matrizen

$$[S_\alpha, S_\beta] = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 [\sigma_\alpha, \sigma_\beta] = \frac{\hbar^2}{4} \cdot 2i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\sigma_\gamma = i\hbar\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \left(\frac{\hbar}{2}\right) \cdot \sigma_\gamma = i\hbar\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}S_\gamma \quad .$$

Da in endlich-dimensionalen Räumen ein Isomorphismus zwischen den Operatoren und den Darstellungen besteht, gilt die obige Kommutator-Relation auch für die Operatoren.

### ALGEBRA DER SPIN-OPERATOREN

$$[\hat{S}_\alpha, \hat{S}_\beta] = i\hbar\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{S}_\gamma \quad \forall \alpha, \beta = 1, 2, 3 \tag{3.40}$$

Diese Beziehung gilt, wie wir später zeigen werden, für beliebige Drehimpulse. Die Mathematik dazu nennt man Drehimpulsalgebra. Allgemein handelt es sich hierbei um eine Lie-Algebra der Drehgruppe.

### 3.4 Abschließende Diskussion

Wir haben nun genug experimentelle Information über die mechanischen und statistischen Aspekte der Quantenphysik gesammelt und analysiert, um endgültige Grundprinzipien (sogenannte Postulate) aufzustellen. Es soll noch einmal betont werden, was Theoriebildung bedeutet. Jede Theorie beinhaltet gewisse fundamentale physikalische Konzepte (dynamische Variablen), einen mathematischen Formalismus und einen Satz von Korrespondenzregeln, die besagen, welchen mathematischen Objekten die physikalischen Konzepte entsprechen. In der klassischen Physik ist die Abbildung von den mathematischen auf die physikalischen Objekte so offensichtlich, bzw. so vertraut, daß der Unterschied schwer zu erkennen ist. Ganz anders sieht das in der Quantenphysik aus. Daß z.B. dynamische Variablen irgendetwas mit hermiteschen Operatoren zu tun haben sollen, ist schwer einsichtig.

Drei Aspekte der Quantentheorie benötigen mathematische Ausdrücke: Der mechanische, der statistische und der dynamische Aspekt. Die ersten beiden haben wir bereits eingehend diskutiert. Den dynamischen Aspekt werden wir später behandeln.

#### MECHANISCHER ASPEKT

**Postulat 1** *Zu jeder dynamischen Variablen (physikalisches Konzept) korrespondiert ein hermitescher Operator (mathematisches Objekt) und die möglichen Werte der dynamischen Variablen sind die Eigenwerte des hermiteschen Operators.*

#### STATISTISCHER ASPEKT

Dieser Teil bedarf einer eingehenden Diskussion. Wir hatten festgestellt, daß bei einer einzelnen Messung am Doppelspalt das Elektron immer nur an genau einer Stelle in der Detektorebene nachgewiesen wird. Ebenso werden beim Stern-Gerlach-Experiment die Spins entweder nach oben oder nach unten abgelenkt. Allerdings ist es in beiden Fällen nicht möglich, den Ausgang des Experiments vorherzusagen. Wenn wir aber bei identischer, experimenteller Präparation das Experiment sehr oft wiederholen, strebt die relative Häufigkeit der Einzel-Ergebnisse gegen einen stabilen Grenzwert. Das entspricht genau der Interpretation von statistischen Experimenten. Es ist bislang keine Theorie auch nur ansatzweise bekannt, die den Ausgang eines einzelnen Experimentes vorherzusagen erlaubt. Die Quantenmechanik erlaubt vielmehr, die Wahrscheinlichkeiten für verschiedene Meßergebnisse vorherzusagen.

Es ist sinnvoll, statistische Experimente in Präparation und Messung zu trennen. Denn einmal können bei identischer Präparation unterschiedliche Messungen durchgeführt werden. Zum anderen kann ein und dieselbe Messung bei unterschiedlicher Präparation durchgeführt werden.

Die Präparation bestimmt nicht den Ausgang eines Einzelexperiments, sondern sie liefert die Wahrscheinlichkeiten für die unterschiedlichen Meßwerte. Da die Präparation unabhängig von der anschließenden Messung ist, muß sie Wahrscheinlichkeitsverteilungen für alle möglichen Meßgrößen liefern. Das ist genau die Bedeutung eines ZUSTANDES. Der Zustand eines Systems spezifiziert die Wahrscheinlichkeitsverteilungen für alle Observablen. (Eine Observable ist eine dynamische Variable, die prinzipiell gemessen werden kann) <sup>5</sup>. Obgleich die primäre Definition eines Zustandes die abstrakte Menge aller Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen Observablen ist, ist es auch möglich, den Zustand mit einem ENSEMBLE gleichartig präparierter Systeme zu identifizieren. Es ist aber ganz entscheidend zu beachten, daß dieses Ensemble nicht mit einer Anhäufung realer Teilchen verwechselt wird. Das Ensemble sind fiktive Teilchen (Replikas), die nacheinander identisch präpariert die Meßapparatur durchlaufen.

Die mathematische Darstellung eines Zustandes muß also etwas sein, das uns erlaubt, die Wahrscheinlichkeitsverteilungen aller Observablen zu berechnen. Wie im Mathematikteil gezeigt, genügt es, die Formel für den Erwartungswert von Observablen zu postulieren.

**Postulat 2** *Zu jedem Zustand korrespondiert ein eindeutiger Zustandsoperator (statistischer Operator)  $\hat{\rho}$ . Der Mittelwert einer dynamischen Variablen  $A$ , die als hermitescher Operator  $\hat{A}$  dargestellt wird, ist*

$$\langle A \rangle = Sp(\hat{\rho} \hat{A}) \quad . \quad (3.41)$$

Das Konzept des Zustandes ist eines der subtilsten und umstrittensten Konzepte der Quantenmechanik. In der klassischen Physik bezieht sich der Begriff Zustand z.B. auf die Koordinate und den Impuls eines individuellen Elektrons. So wurde in der Quantenmechanik von Anfang an auch angenommen, daß sich der quantenmechanische Zustand auch auf die Attribute z.B. eines individuellen Elektrons bezieht. Diese Annahme führt jedoch zu Widersprüchen und muß aufgegeben werden.

---

<sup>5</sup>Technische Ergänzung: In  $\infty$ -dimensionalen Vektorräumen spricht man nur dann von einer Observablen, wenn die Eigenvektoren des zugehörige selbstadjungierten Operators eine vollständige Basis bilden.

Es hat sich ein laxer, aber bequemer Sprechweise eingebürgert. Anstelle der Aussage „Ein System wird in einem Zustand präpariert, der durch den statistischen Operator  $\hat{\rho}$  beschrieben wird“ findet man häufig „Das System befindet sich im Zustand  $\hat{\rho}$ “ bzw., wenn es sich um einen reinen Zustand  $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$  handelt, findet man oft „Das System befindet sich im Zustand  $|\psi\rangle$ “. Dieser Sprachgebrauch ist sehr viel bequemer und wir werden ihn teilweise auch im Skriptum verwenden. Man sollte sich aber immer im klaren sein, daß die Aussage „Das Teilchen befindet sich zur Zeit  $t$  im Zustand  $|\psi\rangle$ “ zu interpretieren ist als „Zur Zeit  $t$  wird ein fiktives Ensemble von Teilchen in einem reinen Zustand, der durch den statistischen Operator  $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$  beschrieben wird, präpariert.“

### 3.5 Drehungen von Basiszuständen

In diesem Abschnitt werden wir die Operatoren ableiten, die zur Transformation von Zustandsvektoren des quantenmechanischen Vektorraumes benötigt werden. Auch hier werden wir zunächst das Spin- $\frac{1}{2}$ -System betrachten.

Wir wissen bereits, daß jeder beliebige Spin-Zustand  $|\psi\rangle$  des Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchens geschrieben werden kann als

$$|\psi\rangle = \underbrace{c_+}_{\langle +z|\psi\rangle} | + z\rangle + \underbrace{c_-}_{\langle -z|\psi\rangle} | - z\rangle \quad ,$$

wobei  $c_{\pm}$  angibt, welcher Anteil von  $|\psi\rangle$  in die Richtung  $| + z\rangle$  oder  $| - z\rangle$  projiziert wird. Eine bequeme Darstellung von  $|\psi\rangle$  ist, die Koeffizienten als Spaltenvektor zu schreiben

$$|\psi\rangle \xrightarrow{S_z\text{-Basis}} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix}$$

In dieser Basis gilt:

$$\begin{aligned} | + z\rangle &\rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; & | - z\rangle &\rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ | + x\rangle &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}; & | - x\rangle &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \\ | + y\rangle &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}; & | - y\rangle &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Für die Bra-Vektoren gilt dementsprechend  $\langle\psi| \rightarrow (c_+^*, c_-^*)$ .

Da das Basissystem willkürlich gewählt wurde, können wir einen quantenmechanischen Vektor, so wie konventionelle Vektoren, nach unterschiedlichen Basissystemen entwickeln. Dies kann für die Auswertung sehr sinnvoll sein. Natürlich ändert sich hierbei der betrachtete Zustand nicht. Wir können zum Beispiel schreiben:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \underbrace{\langle +x|\psi\rangle}_{c'_+} | + x\rangle + \underbrace{\langle -x|\psi\rangle}_{c'_-} | - x\rangle \\ &\xrightarrow{S_x\text{-Darst.}} \begin{pmatrix} \langle +x|\psi\rangle \\ \langle -x|\psi\rangle \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Für die Basistransformation genügt es, die Entwicklungskoeffizienten in der  $z$ -Darstellung zu kennen:

$$\begin{aligned}
 \langle +x|\psi\rangle &= \langle +x|(|+z\rangle\langle +z| + |-z\rangle\langle -z|)|\psi\rangle \\
 &= \langle +x|+z\rangle \underbrace{\langle +z|\psi\rangle}_{c_+} + \langle +x|-z\rangle \underbrace{\langle -z|\psi\rangle}_{c_-} \\
 \langle -x|\psi\rangle &= \langle -x|+z\rangle c_+ + \langle -x|-z\rangle c_- \\
 \Rightarrow \begin{pmatrix} c'_+ \\ c'_- \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \langle +x|+z\rangle & \langle +x|-z\rangle \\ \langle -x|+z\rangle & \langle -x|-z\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Der Basiswechsel ist somit durch eine lineare Transformation der Entwicklungskoeffizienten gegeben.

## 3.6 Drehoperatoren

Es gibt eine anschauliche (physikalische) Möglichkeit, die Vektoren selbst zu drehen. Wenn man ein klassisches, magnetisches Moment in ein homogenes Magnetfeld bringt, präzessiert es um die Richtung des Magnetfeldes. Wir werden bald kennenlernen, daß die Wechselwirkung eines Spin  $\frac{1}{2}$  Teilchens mit einem B-Feld dazu führt, daß der quantenmechanische Zustandsvektor des Spin  $\frac{1}{2}$  Teilchens eine ganz analoge Rotation um die B-Feld-Richtung ausführt.

Insbesondere wird ein Spin  $\frac{1}{2}$  Teilchen, das sich ursprünglich im Zustand  $|+x\rangle$  befindet, in der  $xy$ -Richtung rotieren und zu einem späteren Zeitpunkt im Zustand  $|+y\rangle$  sein.

Dieses Beispiel legt nahe, einen Operator  $\hat{R}(\hat{z}, \frac{\pi}{2})$  einzuführen, der aus einem Zustandsvektor  $|+x\rangle$  einen Zustandsvektor  $|+y\rangle$  macht. Um die Orthogonalität zu bewahren, muß dieser Operator auch aus einem Vektor  $| - x\rangle$  den Vektor  $| - y\rangle$  machen.

Allgemein gilt, daß Drehungen Längen von und Winkel zwischen Vektoren erhalten. Da  $\hat{R}$  eine Drehung beschreibt, müssen bei jedem beliebigen Drehwinkel innere Produkte erhalten bleiben. In Formeln ausgedrückt heißt das

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \psi \rangle &\stackrel{!}{=} \langle \varphi' | \psi' \rangle = \langle \varphi | \hat{R}^\dagger \hat{R} | \psi \rangle & \forall |\varphi\rangle, |\psi\rangle \\ \iff & \hat{R}^\dagger \hat{R} = \hat{\mathbb{1}} \quad . \end{aligned}$$

Das bedeutet, daß die Drehoperatoren unitär sind.

Generell gilt außerdem

$$\hat{R}^\dagger(\hat{z}, \varphi) = \hat{R}(\hat{z}, -\varphi) \quad (3.42)$$

sowie

$$\hat{R}(-\hat{z}, \varphi) = \hat{R}(\hat{z}, -\varphi) \quad (3.43)$$

### 3.6.1 Der Erzeuger der Drehung

Wir wollen nun den Operator  $\hat{R}(\hat{z}, \varphi)$  so konstruieren, daß er die vorher geforderten Eigenschaften hat. Hierzu ist es sinnvoll, zunächst infinitesimale Drehungen  $d\varphi$  zu betrachten. Danach kann man daraus Drehungen

um einen beliebigen Winkel  $\varphi$  konstruieren.

Es genügt,  $\hat{R}(\hat{z}, d\varphi)$  in eine Taylor-Reihe bis zu dem linearen Term zu entwickeln

$$\hat{R}(\hat{z}, d\varphi) = \hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} \hat{A} d\varphi + \hat{O}(d\varphi^2) \quad .$$

Wir gehen davon aus, daß  $\hat{R}$  in  $d\varphi$  analytisch ist. Somit existiert die Reihenentwicklung. Außerdem wurde bereits berücksichtigt, daß

$$\hat{R}(\hat{z}, d\varphi) \xrightarrow{d\varphi \rightarrow 0} \hat{\mathbb{1}}$$

Der Faktor  $-\frac{i}{\hbar}$  ist zunächst willkürlich und ändert lediglich den Betrag des noch unbestimmten Operators  $\hat{A}$ , der jedoch nicht von  $d\varphi$  abhängen soll. Der adjungierte Operator  $\hat{A}^\dagger$  ist

$$\begin{aligned} \hat{R}^\dagger(\hat{z}, d\varphi) &= \hat{\mathbb{1}} - \left(\frac{i}{\hbar}\right)^* \hat{A}^\dagger d\varphi = \hat{\mathbb{1}} + \frac{i}{\hbar} \hat{A}^\dagger d\varphi \implies \\ \hat{R}^\dagger \hat{R} &= \left(\hat{\mathbb{1}} + \frac{i}{\hbar} \hat{A}^\dagger d\varphi\right) \left(\hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} \hat{A} d\varphi\right) = \hat{\mathbb{1}} + \frac{i}{\hbar} (\hat{A}^\dagger - \hat{A}) d\varphi + \hat{O}(d\varphi^2) \stackrel{!}{=} \hat{\mathbb{1}} \\ \implies \hat{A}^\dagger &= \hat{A} \end{aligned}$$

$\hat{A}$  ist also selbstadjungiert.  $\hat{A}$  wird ERZEUGER DER DREHUNG genannt.

Die Drehung um einen endlichen Winkel  $\varphi$  erreichen wir durch  $N$  sukzessive Drehungen um den Winkel  $\Delta\varphi = \frac{\varphi}{N}$ , wobei wir  $N$  schließlich gegen  $\infty$  gehen lassen.

$$\begin{aligned} \hat{R}(\hat{z}, \varphi) &= \underbrace{\hat{R}(\hat{z}, \Delta\varphi) \cdot \hat{R}(\hat{z}, \Delta\varphi) \cdot \dots \cdot \hat{R}(\hat{z}, \Delta\varphi)}_{N \text{ Terme}} \\ &= \hat{R}^N(\hat{z}, \Delta\varphi) \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \hat{R}^N(\hat{z}, \Delta\varphi) \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} \hat{A} \frac{\varphi}{N}\right)^N \end{aligned}$$

Aus der Spektraldarstellung wissen wir, wie die Funktion eines Operators

$$f(\hat{A}) = \sum_j f(a_j) |a_j\rangle \langle a_j|$$

definiert ist. Die Eigenvektoren von  $(\hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} \hat{A} \frac{\varphi}{N})$  sind dieselben, wie die des Operators  $\hat{A}$

$$\begin{aligned} (\hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} \hat{A} \frac{\varphi}{N}) |a_j\rangle &= |a_j\rangle - \frac{i}{\hbar} \frac{\varphi}{N} \hat{A} |a_j\rangle = |a_j\rangle - \frac{i}{\hbar} \frac{\varphi}{N} a_j |a_j\rangle \\ &= (1 - \frac{i}{\hbar} \frac{\varphi}{N} a_j) |a_j\rangle \end{aligned}$$

mit den Eigenwerten  $1 - \frac{i}{\hbar} \frac{\varphi}{N} a_j$ . Die Spektraldarstellung liefert somit

$$\begin{aligned} (\hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} \hat{A} \frac{\varphi}{N})^N &= \sum_j (1 - \frac{i}{\hbar} \frac{\varphi}{N} a_j)^N |a_j\rangle \langle a_j| \\ &= \sum_j e^{N \ln(1 - \frac{i}{\hbar} \frac{\varphi}{N} a_j)} |a_j\rangle \langle a_j| \end{aligned}$$

$$\{\ln(1 - \varepsilon) = -\varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2} \dots\}$$

$$(\hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} \frac{\varphi}{N} \hat{A})^N = \sum_j e^{-N \frac{i}{\hbar} \frac{\varphi}{N} a_j - N \cdot \overbrace{\frac{\text{const}}{N^2}}^{N \rightarrow \infty \rightarrow 0}} |a_j\rangle \langle a_j|$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (\hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} \frac{\varphi}{N} \hat{A})^N = \sum_j e^{-\frac{i}{\hbar} \varphi a_j} |a_j\rangle \langle a_j| \stackrel{\text{Sp.Th.}}{=} e^{-\frac{i}{\hbar} \varphi \hat{A}} .$$

Wir erhalten somit die

ALLGEMEINE FORM DES DREHOPERATORS
$\hat{R}(\hat{z}, \varphi) = e^{-\frac{i}{\hbar} \varphi \hat{A}} \quad . \quad (3.44)$

### 3.6.2 Drehungen von Spin $\frac{1}{2}$

Bisher haben wir nur ausgenutzt, daß Drehungen Winkel und Längen erhalten und analytisch im Drehwinkel  $\varphi$  sind. Es wurde jedoch noch nicht spezifiziert, welche Objekte um welche Drehachse gedreht werden sollen. Wir betrachten nun speziell die Wirkung von  $\hat{R}(\hat{z}, \varphi)$  auf  $|+z\rangle$ . Aus Symmetriegründen müssen alle Experimente im um die z-Achse gedrehten System dieselbe Wahrscheinlichkeit bei darauffolgendem  $SG_z$ -Experiment

liefern. Das heißt

$$\hat{R}(\hat{z}, \varphi)|+z\rangle = e^{i\psi}|+z\rangle$$

mit einer noch unbekanntenen Phase  $\psi$ . Diese Gleichung ist äquivalent zu

$$\hat{A}|+z\rangle = c|+z\rangle$$

Aus demselben Grund gilt

$$\hat{R}(\hat{z}, \varphi)|-z\rangle = e^{i\psi'}|-z\rangle$$

bzw.

$$\hat{A}|-z\rangle = c'|-z\rangle$$

Sind  $c$  und  $c'$  gleich? Wir betrachten einen beliebigen Zustand

$$|\chi\rangle = c_+|+z\rangle + c_-|-z\rangle$$

und wenden darauf eine Drehung um die z-Achse an

$$\begin{aligned} \hat{R}(\hat{z}, \varphi)|\chi\rangle &= c_+\hat{R}|+z\rangle + c_-\hat{R}|-z\rangle \\ &= c_+e^{i\psi}|+z\rangle + c_-e^{i\psi'}|-z\rangle \end{aligned} .$$

Für  $c = c'$  bzw.  $\psi = \psi'$  folgt

$$\begin{aligned} \hat{R}(\hat{z}, \varphi)|\chi\rangle &= e^{i\psi} \underbrace{(c_+|+z\rangle + c_-|-z\rangle)}_{|\chi\rangle} \\ \hat{R}(\hat{z}, \varphi)|\chi\rangle &= e^{i\psi}|\chi\rangle \end{aligned} .$$

Dies würde aber bedeuten, daß alle Zustände bei Drehung um die z-Achse erhalten blieben, der Operator  $\hat{R}(\hat{z}, \varphi)$  also auf keinen Zustandsvektor eine Wirkung hat. Das ist aber sicher falsch für den Zustand  $|\chi\rangle = |+x\rangle$ .

Betrachten wir nun speziell die Drehung

$$\begin{aligned} \hat{R}(\hat{z}, \frac{\pi}{2})|+x\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{-i\frac{\pi}{2\hbar}\hat{A}}|+z\rangle + e^{-i\frac{\pi}{2\hbar}\hat{A}}|-z\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{-i\frac{\pi}{2\hbar}c}|+z\rangle + e^{-i\frac{\pi}{2\hbar}c'}|-z\rangle) \\ &= \frac{e^{-i\frac{\pi}{2\hbar}c}}{\sqrt{2}}(|+z\rangle + e^{-i\frac{\pi}{2\hbar}(c'-c)}|-z\rangle) \end{aligned}$$

Eine Drehung des  $|+x\rangle$  Zustandes um die z-Achse soll aber (bis auf Phasenfaktoren) den  $|+y\rangle$  Zustand ergeben, d.h.

$$\begin{aligned} \hat{R}(\hat{z}, \frac{\pi}{2})|+x\rangle &\stackrel{!}{=} e^{i\varphi}|+y\rangle = e^{i\varphi}(|+z\rangle + i|-z\rangle) \\ e^{-\frac{i\pi}{\hbar 2}(c'-c)} &\stackrel{!}{=} i \\ -\frac{\pi(c'-c)}{2\hbar} &\stackrel{!}{=} \frac{\pi}{2} \\ \implies c &= c_0 + \frac{\hbar}{2} \\ c' &= c_0 - \frac{\hbar}{2} \\ \implies \hat{A}|+z\rangle &= (c_0 + \frac{\hbar}{2})|+z\rangle \\ \hat{A}|-z\rangle &= (c_0 - \frac{\hbar}{2})|-z\rangle \quad . \end{aligned}$$

Man sieht hier, daß  $\hat{A}$  dieselben Eigenvektoren hat wie  $\hat{S}_z$ , die Eigenwerte sind lediglich um  $c_0$  verschoben. Man kann also auch schreiben

$$\begin{aligned} \hat{A} &= c_0 \hat{\mathbb{1}} + \hat{S}_z \\ \implies \hat{R}(\hat{z}, \varphi) &= e^{-i\frac{c_0}{\hbar}\varphi} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{S}_z\varphi} \end{aligned}$$

Achtung! in der Regel  $e^{\hat{A}+\hat{B}} \neq e^{\hat{A}} \cdot e^{\hat{B}}$ ,  
Gleichheit liegt nur vor, wenn die Operatoren kommutieren.

Wegen Gl. (3.43),  $\hat{R}(-\hat{z}, \varphi) = \hat{R}(\hat{z}, -\varphi)$ , muß gelten

$$\begin{aligned} e^{-i\frac{c_0}{\hbar}\varphi} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(-\hat{S}_z)\varphi} &\stackrel{!}{=} e^{+i\frac{c_0}{\hbar}\varphi} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{S}_z(-\varphi)} \\ e^{-i\frac{c_0}{\hbar}\varphi} &= e^{+i\frac{c_0}{\hbar}\varphi} \\ \implies e^{-i\frac{c_0}{\hbar}\varphi} &= 1 \end{aligned}$$

$$\hat{R}(\hat{z}, \varphi) = e^{-\frac{i}{\hbar}\varphi\hat{S}_z} \tag{3.45}$$

Analog gilt für Drehungen um die  $\hat{x}$  bzw.  $\hat{y}$  Achse

$$\begin{aligned} \hat{R}(\hat{x}, \varphi) &= e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{S}_x\varphi} \\ \hat{R}(\hat{y}, \varphi) &= e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{S}_y\varphi} \end{aligned} \tag{3.46}$$

Für eine Drehung um eine beliebige Achse  $\vec{n}$  ( $|\vec{n}| = 1$ ) um den Winkel  $\varphi$  gilt

DREHOPERATOR	
$\hat{R}(\vec{n}, \varphi) = e^{-\frac{i}{\hbar} \varphi \vec{n} \cdot \vec{S}}$	(3.47)

Abschließend betrachten wir noch eine Kuriosität, die Drehung um  $2\pi$

$$\begin{aligned}
 \hat{R}(\hat{z}, 2\pi)|+z\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{S}_z \cdot 2\pi}|+z\rangle = e^{-i \frac{\hbar}{\hbar 2} \cdot 2\pi}|+z\rangle \\
 &= e^{-i\pi}|+z\rangle = -|+z\rangle \\
 \hat{R}(\hat{z}, 2\pi)|-z\rangle &= e^{+i\pi}|-z\rangle = -|-z\rangle \\
 &\implies \\
 \hat{R}(\hat{z}, 2\pi)|\psi\rangle &= -|\psi\rangle
 \end{aligned} \tag{3.48}$$

Wenn wir also ein halbzahliges Spin-System um  $360^\circ$  drehen, erhalten wir nicht exakt dasselbe. Es tritt ein Phasenfaktor (BERRY-PHASE) auf.

Es wurde eingangs erwähnt, daß man die Drehung der Vektoren durch Anlegen eines Magnetfeldes erreichen kann. In einem späteren Kapitel wird gezeigt, daß diese Zusatzphase unmittelbare Konsequenzen hat, die experimentell beobachtet werden.

### 3.6.3 Drehmatrizen für Spin $\frac{1}{2}$ Teilchen

Im vorigen Abschnitt wurde für den Drehoperator  $\hat{R}(\hat{z}, \varphi)$  der Ausdruck  $\hat{R}(\hat{z}, \varphi) = e^{-i \frac{\varphi}{\hbar} \hat{S}_z}$  hergeleitet. Dies kann man allgemeiner schreiben als  $\hat{R}(\hat{e}_\alpha, \varphi) = e^{-i \frac{\varphi}{\hbar} \hat{S}_\alpha}$ . Im Mathematikteil wurde gezeigt, daß Operatoren in endlich-dimensionalen Vektorräumen als Matrizen dargestellt werden können

$$\begin{aligned}
 \langle \sigma | \hat{R} | \sigma' \rangle &= (e^{-i \frac{\varphi}{\hbar} S_\alpha})_{\sigma\sigma'} \\
 &= (e^{-i \frac{\varphi}{2} \sigma_\alpha})_{\sigma\sigma'}
 \end{aligned}$$

Wir nutzen die Eigenschaften Gl. (3.38) der Pauli-Matrizen

$$\begin{aligned}
 \sigma_\alpha^{2n} &= \hat{1} \\
 \sigma_\alpha^{2n+1} &= \sigma_\alpha
 \end{aligned}$$

aus. Damit läßt sich die Exponential-Funktion über die Reihenentwicklung bequem berechnen

$$\begin{aligned}
 e^{-i\frac{\varphi}{2}\sigma_\alpha} &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-i\frac{\varphi}{2}\sigma_\alpha)^\nu}{\nu!} \\
 &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-i\frac{\varphi}{2}\sigma_\alpha)^{2\nu}}{(2\nu)!} + \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-i\frac{\varphi}{2}\sigma_\alpha)^{2\nu+1}}{(2\nu+1)!} \\
 &= \sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^\nu \frac{(\frac{\varphi}{2})^{2\nu}}{(2\nu)!} \underbrace{\sigma_\alpha^{2\nu}}_{\hat{1}} + \sum_{\nu=0}^{\infty} (-i)^{2\nu+1} \frac{(\frac{\varphi}{2})^{2\nu+1}}{(2\nu+1)!} \underbrace{\sigma_\alpha^{2\nu}}_{\hat{1}} \sigma_\alpha \\
 &= \left( \sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^\nu \frac{(\frac{\varphi}{2})^{2\nu}}{(2\nu)!} \right) \cdot \hat{1} - i \left( \sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^\nu \frac{(\frac{\varphi}{2})^{2\nu+1}}{(2\nu+1)!} \right) \sigma_\alpha \\
 &= \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) \cdot \hat{1} - i \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) \sigma_\alpha
 \end{aligned}$$

Dies ergibt für die drei Koordinatenrichtungen

$$\begin{aligned}
 R(z, \varphi) &= \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\varphi}{2}} & 0 \\ 0 & e^{+i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix} \\
 R(x, \varphi) &= \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) & -i \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) \\ -i \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) & \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) \end{pmatrix} \\
 R(y, \varphi) &= \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) & -\sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) \\ +\sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) & \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

und führt zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß der erzeugende Operator für die Drehung um die z-Achse der Operator der dynamischen Variablen  $\hat{S}_z$  des Spins (Drehimpulsoperator) ist. Die obigen Überlegungen lassen sich auf beliebige Drehimpulse verallgemeinern und man erhält allgemein

DER ERZEUGER DER DREHUNG IST DER DREHIMPULS.

Wie schon erwähnt, wird in der Quantenmechanik jede dynamische Variable durch einen hermiteschen Operator beschrieben. Es besteht die Möglichkeit, die Operatoren aller dynamischen Variablen aus geeigneten Transformationen abzuleiten.

## 3.7 Ort, Impuls und Verschiebung

### 3.7.1 Die Ortsdarstellung

Anders als beim magnetischen Moment können die Meßwerte bei der Ortsmessung alle reellen Zahlen annehmen. D.h., der zugehörige Operator hat ein kontinuierliches Spektrum. Wir betrachten zunächst nur eine Raumrichtung. Das Eigenwertproblem ist somit

$$\hat{Q}|x\rangle = x|x\rangle \quad (3.49)$$

Wir haben bereits gezeigt, daß dieser Operator hermitesch ist. Die Eigenvektoren bilden ein VOLLSTÄNDIGES ORTHOGONALSYSTEM. Die Zustände lassen sich jedoch nicht normieren

$$\begin{aligned} \hat{1} &= \int |x\rangle\langle x| dx & (3.50) \\ \langle x|x'\rangle &= \delta(x-x') \\ \hat{Q} &= \int x |x\rangle\langle x| dx \end{aligned}$$

Wenn wir Vektoren mit unendlicher Norm im Sinne des erweiterten Hilbert-Raumes zulassen, ist die verwendete Dirac-Schreibweise mathematisch in Ordnung. Wir können dann einen beliebigen Zustand nach den Ortsraum-Eigenfunktionen entwickeln

$$|\psi\rangle = \int |x\rangle \underbrace{\langle x|\psi\rangle}_{:=\psi(x)} dx = \int \psi(x) |x\rangle dx \quad . \quad (3.51)$$

Der Zustandsvektor in der Ortsdarstellung  $\psi(x)$  wird WELLENFUNKTION genannt. Die Matrixelemente des Ortsoperators in der Ortsraumdarstellung sind mit Gl. (3.49)

$$\langle x'|\hat{Q}|x\rangle = x\langle x'|x\rangle = x \cdot \delta(x-x') \quad (3.52)$$

Aus dem Spektraltheorem folgt unmittelbar

$$\begin{aligned} \langle x'|f(\hat{Q})|x\rangle &= \int dx'' \langle x'| \left( f(x'')|x''\rangle\langle x''| \right) |x\rangle \\ &= \int dx'' \underbrace{\langle x'|x''\rangle}_{\delta(x''-x')} f(x'') \underbrace{\langle x''|x\rangle}_{\delta(x''-x)} \\ &= \delta(x-x')f(x) \end{aligned} \quad (3.53)$$

Die Wirkung von  $f(\hat{Q})$  in der Ortsdarstellung auf einen beliebigen Vektor  $|\psi\rangle$  ist

$$\begin{aligned}\langle x|f(\hat{Q})|\psi\rangle &= \int \underbrace{\langle x|f(\hat{Q})|x'\rangle}_{\delta(x-x')f(x)} \underbrace{\langle x'|\psi\rangle}_{\psi(x')} dx' \\ &= f(x) \cdot \psi(x)\end{aligned}\quad (3.54)$$

Dieser Formalismus kann unmittelbar auf drei Dimensionen übertragen werden. Wichtig hierbei ist, daß die drei Koordinaten gleichzeitig gemessen werden können, anders als bei den Spin-Operatoren  $S_x, S_y, S_z$ . Daraus folgt, daß sie durch kommutierende Operatoren beschrieben werden, die eine gleichzeitige, vollständige Eigenbasis besitzen

$$\begin{aligned}|\vec{x}\rangle &= |x, y, z\rangle \text{ bzw. } |x_1, x_2, x_3\rangle \\ \hat{\mathbb{1}} &= \int d^3x |\vec{x}\rangle\langle\vec{x}| \\ |\psi\rangle &= \int d^3x |\vec{x}\rangle \psi(\vec{x}) \\ \langle\vec{x}'|\vec{x}\rangle &= \delta(\vec{x} - \vec{x}') = \prod_{\alpha=1}^3 \delta(x_\alpha - x'_\alpha)\end{aligned}\quad (3.55)$$

Hierbei sei  $\hat{Q}_\alpha$  der Ortsoperator für die Komponente  $\alpha$

$$\begin{aligned}\hat{Q}_\alpha|\vec{x}\rangle &= x_\alpha|\vec{x}\rangle \\ [\hat{Q}_\alpha, \hat{Q}_\beta] &= 0 \quad \forall \alpha, \beta \in \{1, 2, 3\}\end{aligned}$$

### 3.7.2 Verschiebung

In diesem Abschnitt wird das wichtige Konzept der Verschiebung (Translation) betrachtet. Wir beginnen mit einem Zustand, der am Ort  $\vec{x}$  lokalisiert ist. Nun betrachten wir diejenige Operation, die diesen Zustand in einen anderen lokalisierten Zustand am Ort  $\vec{x} + d\vec{x}$  überführt, so daß sich keine anderen Eigenschaften ändern (z.B. räumliche Details, Spineinstellung). Diese infinitesimale Translation wird durch folgenden Operator beschrieben

$$\hat{T}(d\vec{x})|\vec{x}\rangle = |\vec{x} + d\vec{x}\rangle \quad (3.56)$$

Ein möglicher Phasenfaktor wurde per Konvention auf 1 gesetzt. Der Zustandsvektor auf der rechten Seite ist ebenfalls ein Ortsraum-Eigenzustand,

diesmal zum Eigenwert  $\vec{x} + d\vec{x}$ . Offensichtlich ist  $|\vec{x}\rangle$  kein Eigenzustand des Translationsoperators  $\hat{T}$ . Die Wirkung von  $\hat{T}$  auf einen beliebigen Vektor ist

$$\begin{aligned}\hat{T}(d\vec{x})|\psi\rangle &= \int d^3x \hat{T}(d\vec{x})|\vec{x}\rangle\langle\vec{x}|\psi\rangle = \int d^3x \underbrace{|\vec{x} + d\vec{x}\rangle}_{=:|\vec{x}'\rangle} \psi(\vec{x}) \\ &= \int d^3x' |\vec{x}'\rangle\psi(\vec{x}' - d\vec{x}) \\ \langle x|\hat{T}(d\vec{x})|\psi\rangle &= \psi(\vec{x} - d\vec{x})\end{aligned}\quad (3.57)$$

D.h. die Wellenfunktion des verschobenen Zustandes entspricht dem Zustand mit verschobenem Argument, jedoch in die entgegengesetzte Richtung. Das ist ein aus der klassischen Physik bekanntes Ergebnis. Wenn man Basisvektoren in die eine Richtung verschiebt, verschieben sich die Entwicklungskoeffizienten im ursprünglichen System in die entgegengesetzte Richtung. Wir wollen nun den Operator  $\hat{T}$  ermitteln.

1. Wie bei der Rotation muß  $\hat{T}$  unitär sein

$$\hat{T}^\dagger(\vec{x})\hat{T}(\vec{x}) = \hat{\mathbb{1}} \quad , \quad (3.58)$$

damit innere Produkte erhalten bleiben.

2. Wir fordern weiter, ähnlich wie schon bei der Rotation, daß die sukzessive Translation um  $\vec{x}_1$  und dann um  $\vec{x}_2$  gleich der Translation um  $\vec{x}_1 + \vec{x}_2$  ist

$$\hat{T}(\vec{x}_1 + \vec{x}_2) = \hat{T}(\vec{x}_1) \cdot \hat{T}(\vec{x}_2) \quad . \quad (3.59)$$

Dies führt zu den Schlußfolgerungen

$$\begin{aligned}\hat{T}(\vec{x}) \cdot \hat{T}(-\vec{x}) &= \hat{T}(0) = \hat{\mathbb{1}} \\ \Rightarrow \hat{T}(-\vec{x}) &= \hat{T}^{-1}(\vec{x})\end{aligned}\quad (3.60)$$

$$\hat{T}(\vec{x}_1)\hat{T}(\vec{x}_2) = \hat{T}(\vec{x}_2)\hat{T}(\vec{x}_1) \quad , \quad (3.61)$$

d.h. Translationen kommutieren!

3. Wir fordern weiter, daß  $\hat{T}(d\vec{x})$  analytisch in  $d\vec{x}$  ist

$$\hat{T}(d\vec{x}) = \hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha} \hat{A}_{\alpha} dx_{\alpha} \quad . \quad (3.62)$$

Damit  $\hat{T}$  unitär ist, muß  $\hat{A}_\alpha$  hermitesch sein. Hiermit sind automatisch die obigen Bedingungen erfüllt.

Nun wollen wir eine der fundamentalen Vertauschungsrelationen der Quantenmechanik herleiten

$$\begin{aligned}\hat{Q}_\alpha \hat{T}(d\vec{x})|\vec{x}\rangle &= \hat{Q}_\alpha|\vec{x} + d\vec{x}\rangle = (x_\alpha + dx_\alpha)|\vec{x} + d\vec{x}\rangle \\ \hat{T}(d\vec{x})\hat{Q}_\alpha|\vec{x}\rangle &= x_\alpha \hat{T}(d\vec{x})|\vec{x}\rangle = x_\alpha|\vec{x} + d\vec{x}\rangle \\ \Rightarrow \left[ \hat{Q}_\alpha, \hat{T}(d\vec{x}) \right] |\vec{x}\rangle &= dx_\alpha|\vec{x} + d\vec{x}\rangle = dx_\alpha|\vec{x}\rangle + O((d\vec{x})^2)\end{aligned}$$

Da  $d\vec{x}$  infinitesimal angenommen wurde, verschwindet der Term der Ordnung  $(d\vec{x})^2$ . Dies gilt für alle  $|\vec{x}\rangle$ . Da sie eine vollständige Basis bilden, gilt somit die Operator-Identität

$$\left[ \hat{Q}_\alpha, \hat{T}(d\vec{x}) \right] = dx_\alpha \hat{\mathbb{1}} \quad .$$

Wir setzen nun den Ansatz (3.62) ein

$$\begin{aligned}\left[ \hat{Q}_\alpha, \hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} \sum_\beta \hat{A}_\beta dx_\beta \right] &= -\frac{i}{\hbar} \sum_\beta \left[ \hat{Q}_\alpha, \hat{A}_\beta \right] dx_\beta \stackrel{!}{=} dx_\alpha \hat{\mathbb{1}} \\ \Rightarrow \sum_\beta \left[ \hat{Q}_\alpha, \hat{A}_\beta \right] dx_\beta &= i\hbar dx_\alpha; \quad \forall d\vec{x} \quad .\end{aligned}$$

Wir wählen drei verschiedene Kombinationen der  $dx_i$  zu  $\alpha = 1$

$$\begin{aligned}\alpha = 1, dx_1 = 0, dx_2 \neq 0, dx_3 = 0 &\Rightarrow \left[ \hat{Q}_1, \hat{A}_2 \right] = 0 \\ \alpha = 1, dx_1 = 0, dx_2 = 0, dx_3 \neq 0 &\Rightarrow \left[ \hat{Q}_1, \hat{A}_3 \right] = 0 \\ \alpha = 1, dx_1 \neq 0, dx_2 = 0, dx_3 = 0 &\Rightarrow \left[ \hat{Q}_1, \hat{A}_1 \right] = i\hbar \hat{\mathbb{1}} \quad .\end{aligned}$$

Analoge Überlegungen für  $\alpha = 2$  bzw. 3 liefern die allgemeine Formel

$$\left[ \hat{Q}_\alpha, \hat{A}_\beta \right] = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \quad (3.63)$$

### 3.7.3 Der Impulsoperator als Erzeuger der Translation

Bislang ist die Bedeutung von  $\hat{A}_\alpha$  noch nicht bestimmt. Da der Drehimpuls der Erzeuger der Drehung ist, liegt es nahe zu vermuten, daß der lineare Impuls der Erzeuger der Translation ist. Anders ausgedrückt, die Translation wird durch den Impulsoperator erzeugt.

J. Schwinger bemerkte in seiner Quantenmechanik-Vorlesung:

FÜR FUNDAMENTALE EIGENSCHAFTEN ENTLEIHEN WIR LEDIG-  
LICH DIE NAMEN AUS DER KLASSISCHEN PHYSIK

In diesem Sinne nennen wir  $\hat{A}_\alpha$  von nun an den Impulsoperator und verwenden in Anlehnung an die klassische Physik, das Symbol  $\hat{P}$ . Wir erhalten somit

$$\hat{T}(d\vec{x}) = \hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} \hat{P} d\vec{x} \quad (3.64)$$

mit

$$[\hat{Q}_\alpha, \hat{P}_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta} \quad (3.65)$$

Aus der Unbestimmtheitsrelation Gl. (1.69) folgt in Verallgemeinerung von Gl. (3.65) die Ungleichung

$$\text{var}(Q_\alpha) \text{var}(P_\alpha) \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad .$$

Das ist die bekannte

HEISENBERGSCHES UNSCHÄRFERELATION	
$\Delta x_\alpha \cdot \Delta p_\alpha \geq \frac{\hbar}{2} \quad .$	(3.66)

mit  $\Delta x_\alpha = \sqrt{\text{var}(Q_\alpha)}$  und  $\Delta p_\alpha = \sqrt{\text{var}(P_\alpha)}$ .

Aus der infinitesimalen Translation kann man nun eine endliche Transformation erzeugen. Dies könnte man wieder genauso machen wie bei der Drehung. Um aber Alternativen aufzuzeigen, wird hier ein etwas anderer Zugang gewählt

$$\begin{aligned}
 \hat{T}(\vec{x} + d\vec{x}) &= \hat{T}(\vec{x}) \cdot \hat{T}(d\vec{x}) = \hat{T}(\vec{x}) \left( \hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} \hat{\vec{P}} d\vec{x} \right) \\
 &= \hat{T}(\vec{x}) - \hat{T}(\vec{x}) \frac{i}{\hbar} \hat{\vec{P}} d\vec{x} \\
 \Rightarrow \\
 \hat{T}(\vec{x} + d\vec{x}) - \hat{T}(\vec{x}) &= -\frac{i}{\hbar} \hat{T}(\vec{x}) \hat{\vec{P}} d\vec{x} \\
 \vec{\nabla} \hat{T}(\vec{x}) &= -\frac{i}{\hbar} \hat{T}(\vec{x}) \cdot \hat{\vec{P}}
 \end{aligned}$$

$$\hat{T}(\vec{x}) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{\vec{P}} \cdot \vec{x}} \quad (3.67)$$

Es wurde bereits stillschweigend angenommen, daß  $[\hat{P}_\alpha, \hat{P}_\beta] = 0 \quad \forall \alpha, \beta$  ist.

Beweis: Als Spezialfall von Gleichung (3.61) gilt

$$\begin{aligned}
 [\hat{T}(dx_\alpha \cdot \vec{e}_\alpha), \hat{T}(dx_\beta \cdot \vec{e}_\beta)] &= 0 \\
 \left[ \left( \hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} dx_\alpha \hat{P}_\alpha \right), \left( \hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} dx_\beta \hat{P}_\beta \right) \right] &= -\frac{1}{\hbar} dx_\alpha dx_\beta [\hat{P}_\alpha, \hat{P}_\beta] \stackrel{!}{=} 0 \quad \forall dx_\alpha, dx_\beta \\
 \implies [\hat{P}_\alpha, \hat{P}_\beta] &= 0
 \end{aligned}$$

Zusammengefaßt ergibt dies die

KANONISCHEN (FUNDAMENTALEN) VERTAUSCHUNGSRELATIONEN	
$\begin{aligned} [\hat{Q}_\alpha, \hat{Q}_\beta] &= 0 \\ [\hat{P}_\alpha, \hat{P}_\beta] &= 0 \\ [\hat{Q}_\alpha, \hat{P}_\beta] &= i\hbar\delta_{\alpha\beta} \end{aligned}$	(3.68)

D.h. insbesondere, daß nicht gleichzeitig alle Orts- und Impulswerte angegeben werden können. Wie wir bereits wissen, beschreibt  $|\vec{x}\rangle$  bereits eindeutig den Zustand des quantenmechanischen Systems. Es wird also nicht mehr wie in der klassischen Physik der Zustand durch Ort und Impuls  $(|\vec{x}, \vec{p}\rangle)$  beschrieben.

Wir können den Zustand  $|\psi\rangle$  entweder durch den Ort ODER durch den Impuls angeben. Für einen beliebigen Zustand  $|\psi\rangle$  gilt dann

$$|\psi\rangle = \int d^3x |\vec{x}\rangle \cdot \psi(\vec{x}) = \int d^3p |\vec{p}\rangle \cdot \tilde{\psi}(\vec{p}) \quad .$$

Für gebundene (normierte) Zustände gilt außerdem

$$\int |\psi(\vec{x})|^2 d^3x = 1 = \int |\tilde{\psi}(\vec{p})|^2 d^3p$$

Der physikalisch wichtigste Vektorraum ist somit der  $L^2$ , der Raum der quadratintegrablen Funktionen.

### 3.7.4 Der Impulsoperator in der Ortsdarstellung

Die Wirkung des Ortsoperators  $\hat{Q}_\alpha$  auf einen beliebigen Vektor  $|\psi\rangle$  in der Ortsdarstellung war gemäß Gl. (3.54) die Multiplikation mit  $x_\alpha$

$$\langle \vec{x} | \hat{Q}_\alpha | \psi \rangle = x_\alpha \psi(\vec{x}) \quad ,$$

d.h. daß der Operator  $Q_\alpha$  in dieser Darstellung einfach durch  $x_\alpha$  zu ersetzen ist. Wir wollen nun untersuchen, welche Wirkung der Impulsoperator in dieser Darstellung hat.

Dazu gehen wir von einer infinitesimalen Verschiebung in Richtung einer der Koordinatenachsen aus

$$d\vec{x} = dx \vec{e}_\alpha \quad .$$

Ausgehend von Gl. (3.57) gilt

$$\langle \vec{x} | \hat{T}(dx \vec{e}_\alpha) | \psi \rangle = \psi(\vec{x} - dx \vec{e}_\alpha)$$

Auf der linken Seite setzen wir die Form von Gl. (3.64)

$$\hat{T}(dx \vec{e}_\alpha) = \hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} dx \hat{P}_\alpha$$

für die infinitesimale Verschiebung ein und erhalten

$$\begin{aligned} \psi(\vec{x} - dx \vec{e}_\alpha) &= \langle \vec{x} | \left( \hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} dx \hat{P}_\alpha \right) | \psi \rangle \\ &= \psi(\vec{x}) - \frac{i}{\hbar} dx \langle \vec{x} | \hat{P}_\alpha | \psi \rangle \quad . \end{aligned}$$

Damit erhalten wir schließlich

$$\begin{aligned} \langle \vec{x} | \hat{P}_\alpha | \psi \rangle &= \frac{\hbar}{i} \frac{\psi(\vec{x}) - \psi(\vec{x} - dx \vec{e}_\alpha)}{dx} \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \psi(\vec{x}) \quad . \end{aligned}$$

Damit wirkt der Impulsoperator  $\hat{P}_\alpha$  in der Ortsdarstellung wie die partielle Ableitung nach  $x_\alpha$ . In der Ortsdarstellung gilt somit die Korrespondenz

## OPERATOREN IN DER ORTSDARSTELLUNG

$$\begin{aligned}\hat{Q}_\alpha &\rightarrow x_\alpha \\ \hat{P}_\alpha &\rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\end{aligned}\tag{3.69}$$

Diese Zuordnung gilt egal, wo die Operatoren in einer Sequenz von Operatoren  $\hat{O}_1, \hat{O}_2$  auftritt, da

$$\begin{aligned}\langle \vec{y} | \hat{O}_1 \hat{P}_\alpha \underbrace{\hat{O}_2 | \psi \rangle}_{|\tilde{\psi}\rangle} &= \int d^3x \langle \vec{y} | \hat{O}_1 | \vec{x} \rangle \langle \vec{x} | \hat{P}_\alpha | \tilde{\psi} \rangle \\ &= \int d^3x \langle \vec{y} | \hat{O}_1 | \vec{x} \rangle \boxed{\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_\alpha}} \tilde{\psi}(\vec{x})\end{aligned}$$

## 3.8 Vollständige Orthogonalbasen

### 3.8.1 Wichtigste Relationen endlicher Vektorräumen

Es gibt vollständige Sätze von orthonormalen Basisvektoren  $|\Phi_\nu\rangle$  mit  $\nu = 1, \dots, N$ . Die Orthonormalität besagt

$$\langle \Phi_\nu | \Phi_{\nu'} \rangle = \delta_{\nu\nu'} \quad (3.70)$$

Die Vollständigkeit kommt in

$$\hat{\mathbb{1}} = \sum_{\nu=1}^N |\Phi_\nu\rangle \langle \Phi_\nu| \quad (3.71)$$

zum Ausdruck. Verwenden wir einen anderen Basissatz  $|\chi_i\rangle$ , so liefern die Matrixelemente von Gl. (3.71)

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \sum_{\nu=1}^N \langle \chi_i | \Phi_\nu \rangle \langle \Phi_\nu | \chi_j \rangle \quad .$$

Da aber  $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$  sein soll, erhalten wir

$$\sum_{\nu=1}^N \langle \chi_i | \Phi_\nu \rangle \langle \Phi_\nu | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad . \quad (3.72)$$

Wir definieren  $\Phi_\nu(i) := \langle \chi_i | \Phi_\nu \rangle$ , den Entwicklungskoeffizienten von  $|\Phi_\nu\rangle$  in der neuen Basis. Dann wird aus Gl. (3.72)

$$\sum_{\nu=1}^N \Phi_\nu(i) \Phi_\nu^*(j) = \delta_{ij} \quad . \quad (3.73)$$

Hierbei ist  $\Phi_\nu(i)$  die  $i$ -te Komponente des  $\nu$ -ten Basisvektors. Schreibt man diese Spaltenvektoren zu einer Matrix  $U$  hintereinander, wobei die Matrixelemente durch

$$U_{i\nu} := \Phi_\nu(i)$$

gegeben sind, dann lautet Gl. (3.73)

$$\sum_{\nu=1}^N U_{i\nu} U_{j\nu}^* = (UU^\dagger)_{ij} = \delta_{ij} \quad (3.74)$$

$$UU^\dagger = \hat{\mathbb{1}}$$

In dieser Notation bedeutet die Orthonormalität Gl. (3.70)

$$U^\dagger U = \hat{\mathbb{1}} \quad . \quad (3.75)$$

### 3.8.2 Abzählbare Basissätze im $L^2$

Wir betrachten nun den unendlich-dimensionale Vektorraum  $L^2$ . Die Basisvektoren  $|\Phi_\nu\rangle$  ( $\nu = 1, \dots, \infty$ ) erfüllen weiterhin die Orthogonalitäts- und Vollständigkeitsbedingungen Gl. (3.70) und Gl. (3.71). Als Basis, in der wir diese Vektoren darstellen verwenden wir nun die Ortsraumbasis  $|x\rangle$

$$\langle x|\Phi_\nu\rangle =: \Phi_\nu(x) \quad .$$

Wegen  $\langle x|y\rangle = \delta(x - y)$  lautet das Analogon zu Gl. (3.73)

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} \Phi_\nu(x) \Phi_\nu^*(y) = \delta(x - y) \quad . \quad (3.76)$$

### 3.8.3 Überabzählbare Basissysteme

#### Ortseigenfunktionen

Die Ortseigenfunktionen sind Diracsche Delta-Funktionen

$$\hat{Q} |y\rangle = y |y\rangle$$

$$\chi_y(x) := \langle x|y\rangle = \delta(x - y) \quad . \quad (3.77)$$

Diese Funktionen sind nicht quadrat-integabel. Das Pendant zu Gl. (3.70) lautet

$$\langle \Phi_\nu | \Phi_{\nu'} \rangle = \delta_{\nu\nu'} \quad (3.78)$$

Die Delta-Funktionen bilden aber dennoch eine vollständige Basis, mit dem kontinuierlichen „Index“  $y$ . Wir hatten bereits gezeigt, daß gilt

$$\hat{1} = \int_{-\infty}^{\infty} |y\rangle \langle y| dy \quad . \quad (3.79)$$

Das heißt, jede Funktion  $f(x)$  aus  $L^2$  lässt sich danach wie folgt entwickeln

$$\begin{aligned} f(x) &= \langle x|f\rangle \\ &= \langle x| \left( \int_{-\infty}^{\infty} |y\rangle \langle y| dy \right) |f\rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle x|y\rangle \langle y|f\rangle dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} f(y) \chi_y(x) dy \quad . \end{aligned} \quad (3.80)$$

Das ist nichts anderes als die Definition der Delta-Funktion. Es ist noch interessant, die Matrixelemente von Gl. (3.79) zu berechnen

$$\begin{aligned} \langle x|x'\rangle &= \langle x| \left( \int_{-\infty}^{\infty} |y\rangle \langle y| dy \right) |x'\rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle x|y\rangle \langle y|x'\rangle dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \chi_y(x) \chi_y^*(x') dy \quad . \end{aligned}$$

Andererseits gilt aber  $\langle x|x' \rangle = \delta(x - x')$ . Somit haben wir

$$\int_{-\infty}^{\infty} \chi_y(x) \chi_y^*(x') dy = \delta(x - x') \quad . \quad (3.81)$$

Diese Gleichungen haben dieselbe Struktur wie im Fall einer abzählbaren Basis. Lediglich werden Summen zu Integralen und Kronecker Delta-Funktionen zu Dirac Delta-Funktionen.

### Impulsseigenfunktionen

Wie wir nun zeigen werden, gelten dieselben Beziehungen auch für die Impulseigenfunktionen

$$\hat{P} |p\rangle = p |p\rangle \quad .$$

Diese Eigenwert-Gleichung lautet in der Ortsdarstellung gemäß Gl. (3.69)

$$\langle x|\hat{P}|p\rangle = p \underbrace{\langle x|p\rangle}_{=: \Phi_p(x)} \quad (3.82)$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \Phi_p(x) = p \Phi_p(x) \quad .$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung haben wir bereits kennengelernt

$$\Phi_p(x) := \langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} p x} \quad . \quad (3.83)$$

Auch diese Funktionen sind nicht quadrat-integrabel. Insofern erscheint der Vorfaktor an dieser Stelle noch willkürlich. Es wird sich weiter unten zeigen, daß er sinnvoll ist. Es ist üblich, anstelle von  $\frac{p}{\hbar}$  die WELLENZAHL  $k$  zu bezeichnen. Weiter steht die Wellenzahl mit der Wellenlänge  $\lambda$  über  $k = 2\pi/\lambda$  in Beziehung. Wir haben somit

## DE-BROGLIE-WELLENLÄNGE

$$\begin{aligned}
 p &= \hbar k \\
 k &= \frac{2\pi}{\lambda} \\
 \lambda &= \frac{h}{p} \quad (\text{DE-BROGLIE-WELLENLÄNGE})
 \end{aligned}
 \tag{3.84}$$

Wir wollen überprüfen, ob für die ebenen Wellen ebenfalls die Vollständigkeitsbeziehung gilt

$$\hat{\mathbb{1}} = \int_{-\infty}^{\infty} |p\rangle \langle p| dp \quad . \tag{3.85}$$

Diese Operator-Identität gilt, wenn sie für alle Matrixelemente einer vollständigen Basis erfüllt ist. Wir verwenden hierzu naheliegenderweise die Ortsraumbasis. Das heißt, es muss gelten

$$\begin{aligned}
 \delta(x - x') &\stackrel{?}{=} \int_{-\infty}^{\infty} \langle x|p\rangle \langle p|x'\rangle dp \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_p(x) \Phi_p^*(x') dp \\
 &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar} p (x-x')} dp \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i k (x-x')} dk
 \end{aligned}
 \tag{3.86}$$

Diese Gleichung ist in der Tat erfüllt, wie wir später beweisen werden.

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i k (x-x')} dk = \delta(x - x') \quad . \quad (3.87)$$

Wir sehen, daß es sinnvoller ist vom Impuls zur dimensionslosen Größe, Wellenzahl, überzugehen. Die Impulseigenfunktionen lauten in diesen „Einheiten“

$$\Phi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i k x} \quad .$$

Wir können somit jede quadratintegrale Funktion  $f(x) := \langle x|f \rangle$  nach den Impulseigenfunktionen entwickeln

$$\begin{aligned} f(x) &= \langle x|f \rangle = \langle x| \left( \int_{-\infty}^{\infty} |k\rangle \langle k| dk \right) |f \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle x|k\rangle \langle k|f \rangle dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(k) \Phi_k(x) dk \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(k) e^{i k x} dk \end{aligned} \quad (3.88)$$

Das ist nichts anderes als eine Fouriertransformation. Die Größe  $\tilde{f}(k) := \langle k|f \rangle$  ist die Fouriertransformierte von  $f(x) = \langle x|f \rangle$ . Die Dirac-Schreibweise enthüllt, daß es sich in beiden Fällen um verschiedene Darstellungen des Vek-

tors  $|f\rangle$  handelt. Die Umkehrtransformation zu Gl. (3.88) erhalten wir aus

$$\begin{aligned}
 \tilde{f}(k) &= \langle k|f\rangle = \langle k| \left( \int_{-\infty}^{\infty} |x\rangle \langle x| dx \right) |f\rangle \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle k|x\rangle \langle x|f\rangle dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \Phi_k^*(x) dx \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-i k x} dx
 \end{aligned} \tag{3.89}$$

Zusammenfassend haben wir

FOURIERTRANSFORMATION	
$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(k) e^{i k x} dk$	(3.90)
$\tilde{f}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-i k x} dx$	

In den Übungen wird gezeigt werden, daß die Fouriertransformierte einer Gauß-Funktion wieder eine Gauß-Funktion ist

## FOURIERTRANSFORMIERTE DER GAUSS-FUNKTION

$$(\pi\sigma^2)^{1/4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}} e^{i q x} e^{-i k x} dx = \left(\frac{\sigma^2}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\sigma^2}{2}(q-k)^2} e^{i (q-k) x_0} \quad (3.91)$$

### 3.8.4 Verallgemeinerung auf drei Dimensionen

Die Verallgemeinerung auf drei Dimensionen ist nahezu trivial. Folgende Änderungen sind vorzunehmen:

- $x$  und  $k$  werden zu Vektoren.
- $xk$  geht in das Skalarprodukt über
- $dk$  und  $dx$  werden zu  $d^3k$  und  $d^3x$ .
- Die Normierung der ebenen Wellen  $1/\sqrt{2\pi}$  wird zu  $1/(2\pi)^{3/2}$

### 3.9 Quanten-Dynamik: Schrödingergleichung

Bisher hatten wir uns mit Problemen befaßt, die nur Momentaufnahmen waren. Das eigentliche Anliegen der Physik ist es aber, vorherzusagen, wie sich der Zustand des Systems entwickelt.

Für die Quantenmechanik heißt das: WIE SIEHT DER ZUSTAND  $\hat{\rho}$  ZUR ZEIT  $t \geq t_0$  AUS, WENN ER ZUR ZEIT  $t = t_0$  BEKANNT IST? Zunächst wollen wir uns mit reinen Zuständen beschäftigen und die Zeitentwicklung eines Zustandsvektors studieren. Da wir in der nicht-relativistischen Quantenmechanik davon ausgehen, daß kein Teilchen verschwindet oder aus dem Nichts entsteht, muß für alle Zeiten gelten

$$\|\psi(t)\| = 1 \quad ,$$

denn  $\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle$  ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Zustand  $|\psi(t)\rangle$  zu finden, wenn es zur Zeit  $t$  im Zustand  $|\psi(t)\rangle$  ist. Diese Wahrscheinlichkeit ist natürlich gleich Eins.

Die Zeitentwicklung wird wie die Rotation bzw. die Translation durch einen Operator beschrieben. Dieser Operator muß wieder die folgenden Eigenschaften besitzen

1. Die Norm muß erhalten bleiben
2. Der Operator muß stetig sein in  $t$
3. Der Operator muß analytisch sein

Die Zeitentwicklung wird geschrieben als

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (3.92)$$

Wobei  $|\psi(t_0)\rangle$  der Zustandsvektor zum Zeitpunkt  $t = t_0$  ist. Wir können sowohl  $|\psi(t)\rangle$  als auch  $|\psi(t_0)\rangle$  in einer Basis  $|\varphi_i\rangle$  entwickeln.

$$\begin{aligned} |\psi(t_0)\rangle &= \sum_i c_i(t_0) |\varphi_i\rangle \\ |\psi(t)\rangle &= \sum_i c_i(t) |\varphi_i\rangle \quad . \end{aligned} \quad (3.93)$$

In der Regel ist  $c_i(t) \neq c_i(t_0)$ . Aus der Normierung folgt jedoch

$$\sum_i |c_i(t)|^2 = \sum_i |c_i(t_0)|^2 = 1 \quad .$$

Wir verlangen sinnvollerweise, daß die Zeitentwicklung in separaten Zeitschritten durchgeführt werden kann, d.h. für  $t_2 \geq t_1$

$$\hat{U}(t_2, t_0) = \hat{U}(t_2, t_1) \cdot \hat{U}(t_1, t_0) \quad (3.94)$$

Um  $\hat{U}(t, t_0)$  zu bestimmen, betrachten wir (wie im Falle der Rotation und der Translation) die infinitesimale Zeitentwicklung

$$\hat{U}(t_0 + dt, t_0) = \hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} \hat{H} dt \quad (3.95)$$

Da  $\hat{U}$  unitär ist, muß, wie wir bereits wissen,  $\hat{H}$  hermitesch sein. Aus Gleichung (3.94) folgt

$$\begin{aligned} \hat{U}(t + dt, t_0) &= \hat{U}(t + dt, t) \cdot \hat{U}(t, t_0) \\ &= \left( \hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} \hat{H} dt \right) \hat{U}(t, t_0) \\ &= \hat{U}(t, t_0) - \frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{U}(t, t_0) dt \\ \hat{U}(t + dt, t_0) - \hat{U}(t, t_0) &= -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{U}(t, t_0) dt \quad . \end{aligned}$$

Wir erhalten die

SCHRÖDINGERGEICHUNG FÜR DEN ZEITENTWICKLUNGSOPERATOR	
$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H} \cdot \hat{U}(t, t_0) \quad (3.96)$	

Aus der Multiplikation von Gleichung(3.96) mit  $|\psi(t_0)\rangle$  folgt

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle = \hat{H} \cdot \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (3.97)$$

ZEITABHÄNGIGE SCHRÖDINGERGLEICHUNG FÜR DEN ZUSTANDSVEKTOR

---

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (3.98)$$

$\hat{H}$  kann durchaus zeitabhängig sein, so wie auch in klassischen Systemen der Erzeuger der Zeitentwicklung (HAMILTON-FUNKTION) zeitabhängig sein kann.

Die Zeitentwicklung der Entwicklungskoeffizienten  $c_i(t)$  erhält man aus Gleichung (3.98)

$$i\hbar \sum_j^N \frac{d}{dt} c_j(t) |\varphi_j\rangle = \sum_j^N c_j(t) \hat{H} |\varphi_j\rangle$$

$$\langle \varphi_i | \cdot \Rightarrow i\hbar \frac{d}{dt} c_i(t) = \sum_j^N \underbrace{\langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle}_{H_{i,j}} c_j(t)$$

In Vektorform geschrieben ergibt das

$$i\hbar \frac{d}{dt} \vec{c}(t) = H(t) \cdot \vec{c}(t) \quad , \quad (3.99)$$

wobei  $\vec{c}$  der N-dimensionale Vektor der Entwicklungskoeffizienten  $c_j$  ist. Schließlich gilt in einer unendlichen Basis (z.B. der Ortsraum-Eigenbasis)

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

Das bringt uns zur

SCHRÖDINGERGLEICHUNG FÜR DIE WELLENFUNKTION

---

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi(x, t) = \int H(x, x') \psi(x', t) dx' \quad (3.100)$$

mit 
$$H(x, x') = \langle x | \hat{H} | x' \rangle \quad . \quad (3.101)$$

Es soll nun die Bewegungsgleichung für den Zeitentwicklungsoperator  $\hat{U}(t, t_0)$  gelöst werden. Wenn  $\hat{H}$  explizit von der Zeit abhängt, gilt im allgemeinen  $[\hat{H}_{t_1}, \hat{H}_{t_2}] \neq 0$ . Wir betrachten den Fall  $[\hat{H}_{t_1}, \hat{H}_{t_2}] = 0$ . Dann kann die Bewegungsgleichung

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

mit dem Ansatz

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau}$$

gelöst werden. Es sei das Eigenwertproblem von  $\hat{H}(\tau)$  gelöst  $\hat{H}(\tau)|\varphi_n\rangle = \varepsilon_n(\tau)|\varphi_n\rangle$ . Einsetzen in die Differentialgleichung und Anwenden des Spektraltheorems ergibt

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau} = i\hbar \sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| \frac{\partial}{\partial t} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \varepsilon_n(\tau) d\tau} ,$$

da wegen  $[\hat{H}_{t_1}, \hat{H}_{t_2}] = 0 \quad \forall t_1, t_2$  eine gemeinsame Eigenbasis der  $\hat{H}(t) \forall t$  existiert.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = i\hbar \sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \varepsilon_n(\tau) d\tau} \left(-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_n(t)\right)$$

$$\stackrel{Sp.Th.}{=} \hat{H}(t) \cdot e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau} = \hat{H} \cdot \hat{U} .$$

Mit der Anfangsbedingung  $\hat{U}(t_0, t_0) = \hat{1}$  ist die Lösung also tatsächlich

ZEITENTWICKLUNGSOPERATOR FÜR $[\hat{H}_t, \hat{H}_{t'}] = 0$
$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau} . \quad (3.102)$

Wenn  $\hat{H}$  zudem zeitunabhängig ist, hat der Zeitentwicklungsoperator die Form

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}} . \quad (3.103)$$

Wenn  $[\hat{H}_{t_1}, \hat{H}_{t_2}] \neq 0$  kann die Gleichung (3.96) über die sogenannte DYSON-REIHE aufsummiert werden.

Aus der Zeitentwicklung des Zustandsvektors erhalten wir auch die Zeitentwicklung für einen beliebigen statistischen Operator  $\hat{\rho}$ . Wir beginnen mit einem reinen Zustand  $\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ .

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho} &= i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle\langle\Psi| = \left( i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle \right) \langle\Psi| + |\Psi\rangle \left( i\hbar \frac{d}{dt} \langle\Psi| \right) \\
 &= \left( i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle \right) \langle\Psi| - |\Psi\rangle \left( i\hbar \frac{d}{dt} \langle\Psi| \right)^\dagger \\
 &= \hat{H} \left( |\Psi\rangle\langle\Psi| \right) - |\Psi\rangle \left( \hat{H} |\Psi\rangle \right)^\dagger \\
 &= \hat{H} \left( |\Psi\rangle\langle\Psi| \right) - \left( |\Psi\rangle\langle\Psi| \right) \hat{H} \\
 &= [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad .
 \end{aligned}$$

Da sich ein beliebiger Zustand immer als konvexe Summe von reinen Zuständen schreiben läßt, gilt allgemein

ZEITENTWICKLUNG EINES STATISTISCHEN OPERATORS  $\hat{\rho}$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) = [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] \quad . \quad (3.104)$$

### 3.9.1 Die Bedeutung des Hamilton-Operators

Wir betrachten einen Operator  $\hat{A}$  und einen zeitunabhängigen Erzeuger der Zeitentwicklung  $\hat{H}$ . Wenn  $\hat{A}$  mit  $\hat{H}$  vertauscht, gibt es eine gemeinsame Eigenbasis. D.h. die Eigenzustände von  $\hat{A}$  sind auch Eigenzustände von  $\hat{H}$ . Mit der Eigenwertgleichung

$$\hat{H}|a\rangle = \lambda_a |a\rangle$$

folgt zusammen mit Gl. (3.103)

$$\hat{U}(t, t_0)|a\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\lambda_a} |a\rangle \quad .$$

Das heißt, wenn wir eine dynamische Variable  $\hat{A}$  gemessen haben und es liegt der Zustandsvektor  $|a\rangle$  vor, ändert sich der Zustandsvektor nach der Messung zeitlich nicht mehr. Die einzige Meßgröße, die immer erhalten bleibt, ist die Gesamtenergie. Das deutet darauf hin, daß  $\hat{H}$  DER OPERATOR FÜR DIE GESAMTENERGIE IST. Diese Vermutung wird dadurch untermauert, daß auch in der klassischen Physik der Erzeuger der Zeitentwicklung die HAMILTONFUNKTION ist. Das quantenmechanische Pendant ist der HAMILTONOPERATOR.

Natürlich legen diese Überlegungen nur nahe, daß  $\hat{H}$  proportional zur Gesamtenergie ist. Damit im klassischen Grenzfall ( $\hbar \rightarrow 0$ ) die Ergebnisse der klassischen Mechanik herauskommen, muß die Proportionalitätskonstante gleich eins sein. Oder anders ausgedrückt, die Konstante  $\hbar$  in Gleichung (3.96) ist dieselbe wie in den entsprechenden Gleichungen für die Rotation und die Translation.

## DER HAMILTONOPERATOR FÜR EINIGE WICHTIGE SYSTEME

### 1. TEILCHEN IM ZEITUNABHÄNGIGEN POTENTIAL

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{P}^2}{2m}}_{\text{kin. Energie}} + \underbrace{V(\hat{Q})}_{\text{pot. Energie}} \quad (3.105)$$

### 2. TEILCHEN IM ELEKTROMAGNETISCHEN FELD

$$\hat{H} = \frac{|\vec{\hat{P}} - e\vec{\hat{A}}(\hat{Q})|^2}{2m} + e\varphi(\hat{Q}) \quad (3.106)$$

$\varphi(\hat{Q})$  : Skalarpotential

$\vec{\hat{A}}(\hat{Q})$  : Vektorpotential

### 3. SPIN $\frac{1}{2}$ TEILCHEN IM MAGNETFELD

$$\hat{H} = -\mu\vec{\hat{B}}\vec{\hat{S}}$$

$\vec{\hat{B}}$ : externes Magnetfeld, experimentell vorgegeben (KEIN OPERATOR).

$\vec{\hat{S}}$ : Dynamische Variable

### 3.9.2 Energie-Eigenzustände

Wir betrachten nun speziell den Fall eines nicht explizit zeitabhängigen Hamilton-Operators  $\hat{H}$ . Wenn ein Operator  $\hat{A}$  mit  $\hat{H}$  vertauscht, d.h.  $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$ , dann besitzen  $\hat{A}$  und  $\hat{H}$  dieselben Eigenvektoren. Wenn das System im Eigenzustand von  $\hat{A}$  präpariert wurde  $|\psi(t = t_0)\rangle = |a\rangle$ , so folgt

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}|a\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_a t}|a\rangle \quad .$$

Das heißt, das System bleibt im Zustand  $|a\rangle$  für alle Zeiten und erhält nur einen zeitabhängigen Phasenfaktor. Daraus folgt

Observablen, die mit  $\hat{H}$  vertauschen, sind Erhaltungsgrößen.

Der Zustandsvektor  $|\Psi\rangle$  zur Zeit  $t = 0$  sei ein Energie-Eigenzustand, d.h.

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad .$$

Damit erhalten wir für die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle = E|\Psi(t)\rangle$$

unter der Voraussetzung, daß  $\hat{H}$  nicht explizit zeitabhängig ist, die

STATIONÄRE LÖSUNG DER ZEITABHÄNGIGEN SCHRÖDINGERGLEICHUNG

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar}Et} |\Psi\rangle \\ \hat{H}|\Psi\rangle &= E|\Psi\rangle \end{aligned} \quad . \quad (3.107)$$

### 3.9.3 Zeitabhängigkeit der Erwartungswerte

Wir wollen die Zeitabhängigkeit der Erwartungswerte eines Operators berechnen

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle &= \left( \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \right) \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle \\ &+ \langle \psi(t) | \hat{A}(t) \left( \frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle \right) \\ &+ \langle \psi(t) | \left( \frac{d}{dt} \hat{A}(t) \right) | \psi(t) \rangle \quad . \end{aligned}$$

Mit

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

und der dazu adjungierten Gleichung

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | = \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | \hat{H}$$

folgt,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle &= \langle \psi(t) | \left( \frac{d}{dt} \hat{A}(t) \right) | \psi(t) \rangle \\ &+ \frac{i}{\hbar} \underbrace{\left( \langle \psi(t) | \hat{H} \hat{A} | \psi(t) \rangle - \langle \psi(t) | \hat{A} \hat{H} | \psi(t) \rangle \right)}_{\langle \psi(t) | [\hat{H}, \hat{A}] | \psi(t) \rangle} \\ &= \langle \psi(t) | \left( \frac{d}{dt} \hat{A}(t) \right) | \psi(t) \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi(t) \rangle \end{aligned}$$

oder anders geschrieben

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle + \left\langle \frac{d}{dt} \hat{A} \right\rangle \quad . \quad (3.108)$$

Wenn der Operator  $\hat{A}$  also nicht explizit zeitabhängig ist und außerdem mit  $\hat{H}$  vertauscht ( $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$ ), so bedeutet das, daß der Erwartungswert zeitlich konstant ist

$$\langle \psi(t) | \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | \hat{A}(0) | \psi(0) \rangle \quad .$$

Somit sind die Erwartungswerte im vorliegenden Fall Erhaltungsgrößen.

### 3.9.4 Beispiel: Spin-Präzession

$$\begin{aligned} E &= -\mu \cdot \vec{B} \cdot \vec{S} \\ \text{Wähle } \vec{B} &= B \cdot \vec{e}_z \Rightarrow E = -\mu B S_z \end{aligned}$$

B ist hier ein Parameter. In der Quantenelektrodynamik ist auch B quantisiert. Hier ist aber  $S_z$  die einzige dynamische Variable. Der Übergang zum Hamiltonoperator erfolgt somit durch

$$E \longrightarrow \hat{H} = -\mu \cdot B \cdot \hat{S}_z \quad . \quad (3.109)$$

Wir untersuchen, wie sich der Mittelwert  $\langle \hat{S}_\alpha \rangle$  zeitlich verändert. Gemäß Gl. (3.108) gilt, da  $\frac{\partial}{\partial t} \hat{S}_z = 0$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{S}_\alpha \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{S}_\alpha, \hat{H}] \rangle$$

Mit  $\alpha = 1, 2, 3$  oder x,y,z. Aus Gleichung (3.40) wissen wir:

$$[\hat{S}_\alpha, \hat{H}] = -\mu \cdot B [\hat{S}_\alpha, \hat{S}_z] = -\mu \cdot B \cdot i\hbar \varepsilon_{\alpha z\beta} \hat{S}_\beta \quad (\text{Summenkonvention}) \quad .$$

Einsetzen ergibt

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{S}_\alpha \rangle = -\mu B \varepsilon_{\alpha z\beta} \langle \hat{S}_\beta \rangle \quad . \quad (3.110)$$

Offensichtlich ist  $\frac{d}{dt}\langle\hat{S}_z\rangle = 0$ . Die erneute Zeitableitung liefert für  $\alpha \neq z$

$$\begin{aligned}\frac{d^2}{dt^2}\langle\hat{S}_\alpha\rangle &= -\mu B\varepsilon_{\alpha z\beta} \underbrace{\frac{d}{dt}\langle\hat{S}_\beta\rangle}_{-\mu B\varepsilon_{\beta z\gamma}\langle\hat{S}_\gamma\rangle} \\ &= -(\mu B)^2 \underbrace{\varepsilon_{\alpha z\beta} \varepsilon_{\gamma z\beta}}_{\delta_{\alpha\gamma}} \langle\hat{S}_\gamma\rangle\end{aligned}$$

$$\frac{d^2}{dt^2}\langle\hat{S}_\alpha\rangle = -(\mu B)^2\langle\hat{S}_\alpha\rangle \quad \Rightarrow$$

$$\langle\hat{S}_\alpha\rangle = C_\alpha \cos(\mu Bt) + D_\alpha \sin(\mu Bt)$$

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{S}_\alpha\rangle = -C_\alpha\mu B \sin(\mu Bt) + D_\alpha\mu B \cos(\mu Bt)$$

Zum Zeitpunkt  $t=0$

$$\langle\hat{S}_\alpha\rangle_0 = C_\alpha$$

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{S}_\alpha\rangle_0 = D_\alpha\mu B$$

andererseits gilt nach Gl. (3.110)

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{S}_\alpha\rangle_0 = -\mu B\varepsilon_{\alpha z\beta}\langle\hat{S}_\beta\rangle_0$$

daraus folgt

$$D_\alpha = -\varepsilon_{\alpha z\beta}\langle\hat{S}_\beta\rangle_0$$

Die allgemeine Lösung lautet somit

$$\langle\hat{S}_\alpha\rangle_t = \langle\hat{S}_\alpha\rangle_0 \cos(\mu Bt) + \varepsilon_{\alpha\beta z}\langle\hat{S}_\beta\rangle_0 \sin(\mu Bt)$$

Bzw. für die einzelnen kartesischen Komponenten.

$$\begin{aligned}\langle \hat{S}_x \rangle_t &= \langle \hat{S}_x \rangle_0 \cos(\mu B t) + \underbrace{\varepsilon_{x\beta z} \langle \hat{S}_\beta \rangle_0}_{\langle \hat{S}_y \rangle_0} \sin(\mu B t) \\ &= \langle \hat{S}_x \rangle_0 \cos(\mu B t) + \langle \hat{S}_y \rangle_0 \sin(\mu B t)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle \hat{S}_y \rangle_t &= \langle \hat{S}_y \rangle_0 \cos(\mu B t) + \varepsilon_{yxz} \langle \hat{S}_x \rangle_0 \sin(\mu B t) \\ &= \langle \hat{S}_y \rangle_0 \cos(\mu B t) - \langle \hat{S}_x \rangle_0 \sin(\mu B t)\end{aligned}$$

$$\langle \hat{S}_z \rangle_t = \langle \hat{S}_z \rangle_0$$

In Matrixschreibweise vereinfachen sich die Ausdrücke noch weiter

$$\begin{pmatrix} \langle \hat{S}_x \rangle_t \\ \langle \hat{S}_y \rangle_t \\ \langle \hat{S}_z \rangle_t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\mu B t) & \sin(\mu B t) & 0 \\ -\sin(\mu B t) & \cos(\mu B t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \hat{S}_x \rangle_0 \\ \langle \hat{S}_y \rangle_0 \\ \langle \hat{S}_z \rangle_0 \end{pmatrix}$$

und man erkennt, daß die Zeitentwicklung den Vektor  $\vec{\langle \hat{S} \rangle}$  mit Winkelgeschwindigkeit  $\mu B$  präzessieren läßt.

### 3.9.5 Schrödinger-Bild ↔ Heisenberg-Bild

Bisher haben wir Transformationen des Systems, wie Drehungen, Translationen und Zeitentwicklungen durch Veränderung des Zustandsvektors mittels unitärer Transformationen beschrieben

$$|\Psi\rangle \rightarrow |\Psi'\rangle = \hat{U}|\Psi\rangle \quad .$$

Die Operatoren waren von den Transformationen nicht betroffen. Das ist allerdings nicht die einzige Möglichkeit. Man erkennt das, wenn man untersucht, wie sich der Erwartungswert eines Operators  $\hat{O}$  unter einer unitären Transformation verhält:

$$\langle \hat{O} \rangle \rightarrow \langle \hat{O}' \rangle = \langle \Psi | U^\dagger \hat{O} U | \Psi \rangle \quad .$$

Wir können also alternativ auch die Zustände bei der Transformation festhalten und die Operatoren stattdessen transformieren

$$\hat{O} \rightarrow \hat{O}' = U^\dagger \hat{O} U \quad . \quad (3.111)$$

In der klassischen Physik gibt es das Konzept des Zustandsvektors nicht. Transformationen werden an den dynamischen Variablen durchgeführt. Von daher ist die Transformation der Operatoren dem klassischen Verständnis näher. Wir wollen das an einigen Beispielen genauer erläutern. Der unitäre Operator der infinitesimalen Translation lautet

$$\hat{T}(d\vec{x}) = \left( \hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} dx_\alpha \hat{P}_\alpha \right) \quad (\text{Summenkonvention!}) \quad .$$

Der gemäß Gl. (3.111) transformierte Ortsoperator  $\hat{Q}_\beta$  ist dann

$$\begin{aligned} \hat{Q}'_\beta &= \left( \hat{\mathbb{1}} + \frac{i}{\hbar} dx_\alpha \hat{P}_\alpha \right) \hat{Q}_\beta \left( \hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} dx_\alpha \hat{P}_\alpha \right) \\ &= \hat{Q}_\beta + \frac{i}{\hbar} dx_\alpha \underbrace{[\hat{P}_\alpha, \hat{Q}_\beta]}_{-i\hbar\delta_{\alpha,\beta} \hat{\mathbb{1}}} + O(|d\vec{x}|^2) \\ \hat{Q}'_\alpha &= \hat{Q}_\alpha + dx_\alpha \hat{\mathbb{1}} \end{aligned}$$

Terme der Ordnung  $O((dx)^2)$  können bei infinitesimalen Transformationen vernachlässigt werden. Abgesehen vom Operator-Charakter ist das genau die Gleichung, die im klassischen Fall eine Translation beschreibt. Das ist sehr beruhigend, denn wir haben den Übergang von den klassischen dynamischen Variablen zu den Operatoren in einem willkürlich gewählten Koordinatensystem durchgeführt. Da aber kein Koordinatensystem ausgezeichnet sein sollte, muß die obige Gleichung notwendigerweise gelten, ansonsten erhielte man unterschiedliche quantenmechanische

Ausdrücke, je nachdem in welchem Koordinatensystem man den Übergang zu den Operatoren durchführt.

Man kann die gleichen Überlegungen auch für die Drehungen anstellen. Da hier der Drehimpulsoperator benötigt wird, sollte dieses Beispiel erst im Anschluß an die Behandlung des Drehimpulses gelesen werden. Der infinitesimale Operator der Drehung lautet

$$\left( \hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} d\varphi n_\alpha \hat{L}_\alpha \right) \quad .$$

Der Ortsoperator transformiert sich bei der Drehung gemäß

$$\begin{aligned} \hat{Q}_\beta \rightarrow \hat{Q}'_\beta &= \left( \hat{\mathbb{1}} + \frac{i}{\hbar} d\varphi n_\alpha \hat{L}_\alpha \right) \hat{Q}_\beta \left( \hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} d\varphi n_\alpha \hat{L}_\alpha \right) \\ &= \hat{Q}_\beta + \frac{i}{\hbar} d\varphi n_\alpha [\hat{L}_\alpha, \hat{Q}_\beta] + O(\hbar^2 d\varphi^2) \\ \hat{L}_\alpha &= \epsilon_{\alpha\gamma\rho} \hat{Q}_\gamma \hat{P}_\rho \\ \hat{Q}'_\beta &= \hat{Q}_\beta + \frac{i}{\hbar} d\varphi n_\alpha \epsilon_{\alpha\gamma\rho} \hat{Q}_\gamma \underbrace{[\hat{P}_\rho, \hat{Q}_\beta]}_{-i\hbar\delta_{\rho\beta}} \\ \hat{Q}'_\beta &= \hat{Q}_\beta + d\varphi \epsilon_{\alpha\gamma\beta} n_\alpha \hat{Q}_\gamma \\ \vec{\hat{Q}}' &= \vec{\hat{Q}} + d\varphi (\vec{n} \times \vec{\hat{Q}}) \end{aligned}$$

Diese Transformation beschreibt, genau wie im klassischen Fall, eine Drehung von  $\vec{\hat{Q}}$  entlang der Achse  $\vec{n}$  um den Winkel  $d\varphi$ .

Schließlich wiederholen wir dieselbe Überlegung für die Zeitentwicklung und finden, daß sich der Ortsoperator unter Zeitverschiebung wie

$$\hat{Q}'_\beta = \hat{Q}_\beta + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{Q}_\beta] dt = \hat{Q}_\beta + \left( \frac{d}{dt} \hat{Q}_\beta \right) dt$$

verhält. Daß  $\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{Q}_\beta] = \frac{d}{dt} \hat{Q}_\beta$ , wird in Gl. (3.113) bewiesen. Auch hier ist die Analogie zur klassischen Physik gegeben.

Nun wollen wir die alternative Darstellung der Zeitentwicklung systematisch untersuchen. Wie gesagt, in den bisherigen Überlegungen waren die (nicht explizit zeitabhängigen) Operatoren zeitunabhängig. Die Zeitabhängigkeit wurde von Vektoren vermittelt. Dieser Zugang zur Quantenmechanik wird SCHRÖDINGER-BILD genannt. Wir haben gerade gelernt, daß wir stattdessen auch die Vektoren zeitunabhängig und die Operatoren

zeitabhängig ansetzen können. Diese Darstellung nennt man HEISENBERG-BILD.

SCHRÖDINGER- UND HEISENBERGBILD	
Schrödingerbild:	$ \varphi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) \varphi(t_0)\rangle; \quad \hat{O}(t) = \hat{O}(t_0)$
Heisenbergbild:	$ \varphi(t)\rangle =  \varphi(t_0)\rangle; \quad \hat{O}^H(t) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{O}(t_0) \hat{U}(t, t_0)$

Die Operatoren im Schrödingerbild werden i.d.R. nicht durch einen zusätzlichen Index gekennzeichnet.

Für  $t = t_0$  sind beide Bilder gleich  $\hat{O}^H(t_0) = \hat{O}(t_0)$ . Wir leiten nun die Heisenbergsche Bewegungsgleichung ab

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\hat{O}^H &= \frac{\partial}{\partial t} \left( \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{O}(t) \hat{U}(t, t_0) \right) \\ &= \left( \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}^\dagger(t, t_0) \right) \hat{O}(t) \hat{U}(t, t_0) + \hat{U}^\dagger(t, t_0) \frac{\partial}{\partial t} \hat{O}(t) \hat{U}(t, t_0) \\ &\quad + \hat{U}^\dagger(t, t_0) \left( \frac{d}{dt} \hat{O}(t) \right) \hat{U}(t, t_0) \end{aligned}$$

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

$\frac{\partial}{\partial t} \hat{U}^\dagger(t, t_0) = +\frac{i}{\hbar} \hat{U}^\dagger \hat{H}$

folgt  $\frac{d}{dt} \hat{O}^H = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}^H, \hat{O}^H] + \hat{U}^\dagger(t, t_0) \left( \frac{d}{dt} \hat{O}(t) \right) \hat{U}(t, t_0)$

BEWEGUNGSGLEICHUNG FÜR OPERATOREN IM HEISENBERGBILD

$$\frac{d}{dt}\hat{O}^H = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}^H, \hat{O}^H] + \hat{U}^\dagger(t, t_0) \left( \frac{d}{dt}\hat{O}(t) \right) \hat{U}(t, t_0) \quad . \quad (3.112)$$

Die meisten Operatoren, mit denen man es in der Quantenmechanik zu tun hat, wie z.B. dynamische Variablen, sind nicht explizit zeitabhängig. In diesem Fall vereinfacht sich die Bewegungsgleichung

BEWEGUNGSGLEICHUNG FÜR NICHT EXPL. ZEITABH. OPERATOREN

$$\frac{d}{dt}\hat{O}^H = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}^H, \hat{O}^H] \quad . \quad (3.113)$$

In den meisten Fällen ist der Hamiltonoperator entweder zeitunabhängig oder die Zeitabhängigkeit besteht in einem zeitabhängigen komplexwertigen Vorfaktor, so daß  $[\hat{H}(t), \hat{H}(t')] = 0$ . In diesem Fall gilt

$$\hat{H}^H(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau} \hat{H} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau} = \hat{H}$$

**Beispiel: Teilchen im zeitunabhängigen Potential  $V(\vec{X})$**

Wir behandeln die Bewegung eines Teilchens in einem Potential  $V(\vec{X})$  im Heisenbergbild. Ab sofort werden wir den Ortsoperator mit den gewohnten Symbolen  $\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}$  bzw.  $\hat{X}_1, \hat{X}_2, \hat{X}_3$  kennzeichnen. Der Hamiltonoperator lautet damit

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_1^2 + \hat{P}_2^2 + \hat{P}_3^2}{2m} + V(\hat{X}_1, \hat{X}_2, \hat{X}_3) = \frac{\hat{P}^2}{2m} + V(\vec{\hat{X}})$$

UM DIE FORMELN NICHT MIT INDIZES ZU ÜBERLADEN, LASSEN WIR IN DIESEM BEISPIEL DEN OBEREN INDEX  $H$ , FÜR HEISENBERGBILD, WEG. In

diesem Beispiel sind alle Operatoren im Heisenbergbild. Aus Gl. (3.113) folgt

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\hat{X}_\alpha &= \frac{i}{\hbar}\left[\left(\frac{\hat{P}^2}{2m} + V(\vec{\hat{X}})\right), \hat{X}_\alpha\right] \\ &= \frac{i}{\hbar}\left(\frac{1}{2m}[\hat{P}^2, \hat{X}_\alpha] + \underbrace{[V(\vec{\hat{X}}), \hat{X}_\alpha]}_{=0}\right) \quad . \quad (3.114)\end{aligned}$$

Im folgenden benötigen wir die Eigenschaften von Kommutatoren, die wir in Gl. (1.21) und Gl. (1.64)-Gl. (1.67) zusammengefaßt haben. Diese Eigenschaften gelten im Schrödinger-Bild. Für die Kommutatoren im Heisenbergbild muß beachtet werden, daß

$$[\hat{A}^H, \hat{B}^H] = U^\dagger[\hat{A}, \hat{B}]U \quad . \quad (3.115)$$

Hierbei dürfen die Operatoren auch beliebige Funktionen anderer Operatoren sein, denn wegen der Unitarität von  $U$  gilt allgemein

$$f(\hat{A}^H, \hat{B}^H, \dots) = U^\dagger f(\hat{A}, \hat{B}, \dots)U \quad , \quad (3.116)$$

da für die Terme in der Taylorentwicklung  $(\hat{A}^H)^n(\hat{B}^H)^m = U^\dagger \hat{A}^n \hat{B}^m U$  ist.

Wir können nun mit der Berechnung der Heisenbergschen Bewegungsgleichung Gl. (3.114) fortfahren, wobei wir Gl. (1.21), Gl. (1.66) und Gl. (3.115) ausnutzen.

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\hat{X}_\alpha(t) &= \frac{i}{2m\hbar}\left(\hat{P}_\beta \underbrace{[\hat{P}_\beta, \hat{X}_\alpha]}_{-i\hbar\hat{1}\delta_{\alpha\beta}} + \underbrace{[\hat{P}_\beta, \hat{X}_\alpha]}_{-i\hbar\hat{1}\delta_{\alpha\beta}} \hat{P}_\beta\right) \\ &= \frac{\hat{P}_\alpha}{m} \\ \hat{P}_\alpha &= m\frac{d}{dt}\hat{X}_\alpha \quad (3.117)\end{aligned}$$

Erneute Ableitung nach der Zeit liefert mit Gl. (1.64)

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt}\hat{P}_\alpha &= \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{P}_\alpha] \\
 &= \frac{i}{\hbar}[V(\vec{X}), \hat{P}_\alpha] = \frac{i}{\hbar}(i\hbar\frac{\partial}{\partial\hat{X}_\alpha}V(\vec{X})) \\
 \frac{d}{dt}\hat{P}_\alpha &= -\frac{\partial}{\partial\hat{X}_\alpha}V(\vec{X}) \\
 \frac{d}{dt}\vec{\hat{P}} &= -\vec{\nabla}_{\vec{X}}V(\vec{X}) \quad . \quad (3.118)
 \end{aligned}$$

Auch hier erkennen wir wieder eine Übereinstimmung der Heisenbergschen Bewegungsgleichung mit der klassischen Formel. Im kräftefreien Fall ist das Potential  $V(x)$  konstant. Daraus resultiert

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt}\hat{P}_\alpha = 0 \Rightarrow \hat{P}_\alpha(t) &= \hat{P}_\alpha(0) = \hat{P}_\alpha \\
 \frac{d}{dt}\hat{X}_\alpha &= \frac{\hat{P}_\alpha(t)}{m} = \frac{\hat{P}_\alpha}{m} \quad .
 \end{aligned}$$

Durch Integration

$$\hat{X}_\alpha(t) = \hat{X}_\alpha + \hat{P}_\alpha \frac{t}{m}$$

erhalten wir das aus der klassischen Physik vertraute Ergebnis. Hieraus leitet sich allerdings eine interessante, klassisch nicht zu verstehende Eigenschaft ab

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow [\hat{X}_\alpha(t), \hat{X}_\beta(t')] &= [(\hat{X}_\alpha + \hat{P}_\alpha \frac{t}{m}), (\hat{X}_\beta + \hat{P}_\beta \frac{t'}{m})] \\
 &= [\hat{X}_\alpha, \hat{X}_\beta] + \frac{t}{m}[\hat{P}_\alpha, \hat{X}_\beta] + \frac{t'}{m}[\hat{X}_\alpha, \hat{P}_\beta] + \frac{tt'}{m^2}[\hat{P}_\alpha, \hat{P}_\beta] \\
 &= \frac{t' - t}{m}[\hat{X}_\alpha, \hat{P}_\beta] = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \frac{t' - t}{m} \hat{1} \quad .
 \end{aligned}$$

D.h., die Ortsoperatoren zu verschiedenen Zeiten vertauschen nicht mehr miteinander. Daraus folgt u.a.

$$\Delta Q_\alpha(t)\Delta Q_\alpha(0) \geq \frac{\hbar t}{2m} \quad . \quad (3.119)$$

Das bedeutet, daß das klassische Konzept der Trajektorie in der Quantenmechanik nicht mehr existiert. Wir können den Ort des Teilchens nicht mehr zu allen Zeiten beliebig scharf angeben.

Allgemein folgt aus Gleichung (3.118)

$$m \frac{d^2}{dt^2} \vec{X} = -\vec{\nabla}_{\vec{X}} V(\vec{X}) \quad (3.120)$$

Dies ist das quantenmechanische Analogon zur Newtonschen Bewegungsgleichung. Die Gleichung (3.120) gilt aber nur im Heisenbergbild.

Für den Erwartungswert leiten wir das EHRENFEST THEOREM ab, indem wir Gl. (3.120) von links mit  $\langle \Psi |$  und von rechts mit  $|\Psi \rangle$  multipliziert wird.

EHRENFESTSCHES THEOREM	
$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{X}_\alpha \rangle = \left\langle -\frac{\partial}{\partial \hat{X}_\alpha} V(\vec{X}) \right\rangle \quad (3.121)$	

Das Ehrenfestsche Theorem gilt sowohl im Schrödinger- als auch im Heisenbergbild.

Wenn das Potential  $V(\vec{X})$  quadratisch ist, d.h.

$$V(\vec{X}) = V_0 + \sum_{\alpha} V_{\alpha} \hat{X}_{\alpha} + \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta} \hat{X}_{\alpha} \hat{X}_{\beta}$$

folgt daraus

$$\begin{aligned} \frac{\partial V(\vec{X})}{\partial \hat{X}_{\alpha}} &= V_{\alpha} + \sum_{\beta} (W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}) \hat{X}_{\beta} \\ \Rightarrow \\ \left\langle \frac{\partial V(\vec{X})}{\partial \hat{X}_{\alpha}} \right\rangle &= V_{\alpha} + \sum_{\beta} (W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}) \langle \hat{X}_{\beta} \rangle \\ &= \frac{\partial}{\partial \langle \hat{X}_{\alpha} \rangle} V(\langle \vec{X} \rangle) \quad . \end{aligned}$$

Dann besagt das Ehrenfestsche Theorem, daß für die Mittelwerte  $q_\alpha := \langle \hat{X}_\alpha \rangle$  die klassischen Bewegungsgleichungen gelten

$$m \frac{d^2}{dt^2} q_\alpha = - \frac{\partial}{\partial q_\alpha} V(q_\alpha) \quad .$$

Man beachte, daß das nicht mehr zutrifft, wenn das Potential höhere Potenzen von  $x$  enthält.

### 3.10 Postulate der Quantenmechanik

Hiermit ist der Formalismus der Quantenmechanik abgeschlossen, und wir wollen die Postulate der Quantenmechanik noch einmal zusammenfassen.

#### POSTULAT 1

*Zu jeder dynamischen Variablen (physikalisches Konzept) korrespondiert ein hermitescher Operator (mathematisches Objekt). Die möglichen Meßwerte der dynamischen Variablen sind die Eigenwerte des hermiteschen Operators.*

#### POSTULAT 2

*Zu jedem Zustand korrespondiert ein eindeutiger Zustandsoperator (statistischer Operator)  $\hat{\rho}$ . Der Mittelwert einer dynamischen Variablen  $A$ , die als hermitescher Operator  $\hat{A}$  dargestellt wird, ist*

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

### POSTULAT 3

Die Dynamik des Zustandes, der durch den statistischen Operator  $\hat{\rho}(t)$  beschrieben wird, erhält man aus

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

Im Fall eines reinen Zustandes  $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$  genügt der Zustandsvektor  $|\psi\rangle$  der SCHRÖDINGERGEICHUNG

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

Der quantenmechanische HAMILTON-OPERATOR geht gemäß des Korrespondenzprinzipes

$$\hat{H} = \mathcal{H}(x \rightarrow \hat{x}, p \rightarrow \hat{p}, \dots)$$

aus der Hamiltonfunktion  $\mathcal{H}$  hervor.

## 3.11 Eigenschaften der Einteilchen-Wellenfunktion

Wir wollen hier einige allgemeine Eigenschaften eines quantenmechanischen Teilchens im äußeren Potential behandeln. Auf Verallgemeinerungen im elektromagnetischen Feld wird im einzelnen eingegangen.

### 3.11.1 Ortsraumdarstellung

In der Ortsraumdarstellung (Gl. (3.55)) hat der Ortsoperator die Matrixelemente

$$\langle \vec{x}' | \hat{X}_\alpha | \vec{x} \rangle = \langle \vec{x}' | x_\alpha | \vec{x} \rangle \quad .$$

Die Matrixelemente des Impulsoperators erhalten wir, aus Gl. (3.69)

$$\langle \vec{x}' | \hat{P}_\alpha | \Psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x'_\alpha} \langle \vec{x}' | \Psi \rangle \quad ,$$

indem wir speziell  $|\Psi\rangle = |\vec{x}\rangle$  wählen. Damit haben wir schließlich

MATRIXELEMENTE DER ORTS- UND IMPULSOPERATOREN
$\langle \vec{x}'   \hat{X}_\alpha   \vec{x} \rangle = x_\alpha \delta(\vec{x}' - \vec{x})$ $\langle \vec{x}'   \hat{P}_\alpha   \vec{x} \rangle = -\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx_\alpha} \delta(\vec{x} - \vec{x}') \quad . \quad (3.122)$

Wir werden gleich für die kinetische Energie den Operator  $\hat{P}^2$  in der Ortsdarstellung benötigen. In einer bzw. drei Dimensionen gilt dementsprechend die Übersetzung

<p>Eine Dimension: <math>\hat{P}^2 \longrightarrow -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}</math> <span style="float: right;">(3.123)</span></p> <p>Drei Dimensionen: <math>\vec{\hat{P}}^2 \longrightarrow -\hbar^2 \Delta = -\hbar^2 \left( \left( \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right)</math></p>
---

### 3.11.2 Kontinuitätsgleichung

Die Wellenfunktion eines Teilchens in einem zeitunabhängigen äußeren Potential folgt aus der Schrödingergleichung:

$$-\frac{i}{\hbar} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right) \psi(\vec{x}, t) = \frac{d}{dt} \psi(\vec{x}, t) \quad (3.124a)$$

$$\frac{i}{\hbar} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right) \psi^*(\vec{x}, t) = \frac{d}{dt} \psi^*(\vec{x}, t) \quad (3.124b)$$

Gl. (3.124b) ist die konjugiert komplexe zeitabhängige Schrödingergleichung. Wir werden sie später noch benötigen.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho(\vec{x}, t)$ , das quantenmechanische Teilchen zur Zeit  $t$  am Ort  $\vec{x}$  anzutreffen, ist bekanntlich gegeben durch

$$\rho(\vec{x}, t) = |\psi(\vec{x}, t)|^2 \quad (3.125)$$

Die zeitliche Ableitung der Wahrscheinlichkeitsdichte liefert unter Verwendung von Gl. (3.124a) und Gl. (3.124b)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{x}, t) &= \left( \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\vec{x}, t) \right) \cdot \psi(\vec{x}, t) + \psi^*(\vec{x}, t) \cdot \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{x}, t) &= \frac{i}{\hbar} \left\{ \left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right) \psi^*(\vec{x}, t) \right] \cdot \psi(\vec{x}, t) \right. \\ &\quad \left. - \psi^*(\vec{x}, t) \left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right) \psi(\vec{x}, t) \right] \right\} \\ &= \frac{i}{\hbar} \left\{ \psi(\vec{x}, t) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) \psi^*(\vec{x}, t) - \psi^*(\vec{x}, t) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) \psi(\vec{x}, t) \right\} \\ &= -i \frac{\hbar}{2m} \left\{ \underbrace{\psi(\vec{x}, t) \Delta \psi^*(\vec{x}, t)}_z - \underbrace{\psi^*(\vec{x}, t) \Delta \psi(\vec{x}, t)}_{z^*} \right\} \\ &= -i \frac{\hbar}{2m} (-2i) \Im \left( \psi^*(\vec{x}, t) \Delta \psi(\vec{x}, t) \right) \\ &= -\frac{\hbar}{m} \Im \left( \psi^*(\vec{x}, t) \Delta \psi(\vec{x}, t) \right) \quad . \end{aligned}$$

Die rechte Seite kann mit der Identität

$$\begin{aligned}
 \vec{\nabla} \mathfrak{S} \left[ \psi^*(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) \right] &= \mathfrak{S} \left[ \vec{\nabla} \left( \psi^*(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) \right) \right] \\
 &= \mathfrak{S} \left[ \underbrace{(\vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t))^* (\vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t))}_{\in \mathbb{R}} + \psi^*(\vec{x}, t) \underbrace{\vec{\nabla} \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t)}_{\Delta} \right] \\
 &= \mathfrak{S} \left( \psi^*(\vec{x}, t) \Delta \psi(\vec{x}, t) \right)
 \end{aligned}$$

weiter vereinfacht werden, und wir erhalten schließlich die Kontinuitätsgleichung

KONTINUITÄTSGLEICHUNG	
$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{x}, t) + \vec{\nabla} \vec{j}(\vec{x}, t) = 0$	(3.126a)
$\vec{j} = \frac{\hbar}{m} \mathfrak{S} \left( \psi^*(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) \right)$	(3.126b)

$\vec{j}(\vec{x}, t)$  ist die Wahrscheinlichkeitsstromdichte.

Es ist interessant, die Wellenfunktion nach Betrag und Phase zu trennen:

$$\psi(\vec{x}, t) = \sqrt{\rho(\vec{x}, t)} e^{i\varphi(\vec{x}, t)} \quad (3.127)$$

$$\begin{aligned} \psi^*(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) &= \sqrt{\rho(\vec{x}, t)} e^{-i\varphi(\vec{x}, t)} \left( \vec{\nabla} \sqrt{\rho(\vec{x}, t)} \right) e^{i\varphi(\vec{x}, t)} \\ &\quad + \sqrt{\rho(\vec{x}, t)} e^{-i\varphi(\vec{x}, t)} \sqrt{\rho(\vec{x}, t)} e^{i\varphi(\vec{x}, t)} i \vec{\nabla} \varphi(\vec{x}, t) \end{aligned}$$

$$\psi^*(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) = \underbrace{\sqrt{\rho(\vec{x}, t)} \left( \vec{\nabla} \sqrt{\rho(\vec{x}, t)} \right)}_{\in \mathbb{R}} + \sqrt{\rho(\vec{x}, t)} \sqrt{\rho(\vec{x}, t)} i \vec{\nabla} \varphi(\vec{x}, t)$$

$$\Im \left( \psi^*(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) \right) = \rho(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \varphi(\vec{x}, t)$$

$$\vec{j}(\vec{x}, t) = \frac{\hbar}{m} \rho(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \varphi(\vec{x}, t) \quad (3.128)$$

Der Strom wird von der Phase "getragen". D.h. bei rein reellen Wellenfunktionen ist  $\rho(\vec{x}, t)$  zeitunabhängig ( $\vec{\nabla} \vec{j}(\vec{x}, t) = 0 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{x}, t) = 0$ ).

REELLE WELLENFUNKTIONEN LIEFERN KEINEN STROM.

Es soll noch erwähnt werden, wie die Kontinuitätsgleichung aussieht, wenn ein elektromagnetisches Feld anliegt. In diesem Fall gehen das Potential und der Impuls über in

$$\begin{aligned} V(\vec{x}) &\longrightarrow V(\vec{x}) + q \underbrace{\Phi(\vec{x})}_{\text{skalares Potential}} \\ \vec{P} &\longrightarrow \vec{P} - q \underbrace{\vec{A}(\vec{x})}_{\text{Vektorpotential}} \end{aligned} .$$

Die Kontinuitätsgleichung bleibt in Anwesenheit des elektromagnetischen Feldes erhalten, lediglich die Wahrscheinlichkeitsstromdichte geht über in

$$\vec{j}(\vec{x}, t) = \frac{\hbar}{m} \Im \left( \psi^*(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) \right) - \frac{q}{m} \vec{A} \rho(\vec{x}) \quad ,$$

das heißt, zusätzlich zu dem Term, den wir bereits abgeleitet haben, trägt noch das Vektorpotential zur Stromdichte bei.

### 3.11.3 Randbedingungen der Ortsraum-Wellenfunktion

#### Verhalten im Unendlichen

Wir interessieren uns hier nur für GEBUNDENE ZUSTÄNDE, also solche, in denen das Teilchen in einem endlichen Volumen lokalisiert ist.

Solche Zustände sind NORMIERBAR

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(\vec{x})|^2 d^D x = 1 = \int d\Omega \int_0^{\infty} dr (|\psi(\vec{x})|^2 r^{D-1}),$$

wobei D für die Dimension des jeweiligen Problems steht (D=1,2,3). Damit das Integral über den Radialanteil konvergiert, muß  $|\psi|^2$  schneller als  $r^{-D}$  abfallen, bzw  $|\psi|$  schneller als  $r^{-D/2}$ .

#### Randbedingungen eindimensionaler Probleme

1.  $\psi$  muß stetig sein:

Beweis:

$$\int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} \left( \frac{d}{dx} \psi(x) \right) dx = \psi(x_0 + \varepsilon) - \psi(x_0 - \varepsilon) = \Delta_\varepsilon.$$

Wäre  $\psi$  unstetig bei  $x_0$ , würde die rechte Seite für  $\varepsilon \rightarrow 0$  nicht verschwinden. Das bedeutet aber, daß  $\frac{d}{dx} \psi(x) \propto \delta(x - x_0)$  und somit würde die kinetische Energie divergieren

$$\begin{aligned} E_{kin} &= \langle \psi | \frac{p^2}{2m} | \psi \rangle = \frac{-\hbar^2}{2m} \int \psi^*(x) \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) dx \\ &= \frac{+\hbar^2}{2m} \int \left( \frac{d}{dx} \psi^*(x) \right) \cdot \left( \frac{d}{dx} \psi(x) \right) dx \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \int \left| \frac{d}{dx} \psi(x) \right|^2 dx \\ &\propto \int \delta(x - x_0) \cdot \delta(x - x_0) dx = \delta(0) = \infty \end{aligned}$$

Da die kinetische Energie endlich ist, muß also  $\psi$  überall stetig sein.

2. Stetigkeit von  $\frac{d}{dx} \psi(x)$ :

Wir integrieren die Schrödingergleichung von  $x_0 - \varepsilon$  bis  $x_0 + \varepsilon$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) dx + \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} V(x) \psi(x) dx = E \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} \psi(x) dx . \quad (3.129)$$

Die rechte Seite der Gleichung (3.129) ist von der Ordnung  $O(\varepsilon)$ , da  $\psi(x)$  keine  $\delta$ -Beiträge besitzt, denn sonst würde die kinetische Energie erst recht divergieren.

Wir müssen nun einige Fälle unterscheiden:

(a)  $V(x)$  ist überall endlich:

Integration der Schrödingergleichung ergibt dann:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \psi'(x_0 + \varepsilon) - \psi'(x_0 - \varepsilon) \right) = O(\varepsilon)$$

Also ist  $\frac{d}{dx} \psi(x)$  ebenfalls stetig.

(b)  $V(x)$  enthält einen  $\delta$ -Funktionsbeitrag :  $V(x) = V_0 \cdot \delta(x - x_0)$

$$\int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} V(x) dx = \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} V_0 \cdot \delta(x - x_0) dx = V_0 > 0$$

Ein solches Potential wird verwendet, um Potentialbarrieren zu beschreiben. Die Schrödingergleichung liefert nach der Integration

$$\psi'(x_0 + \varepsilon) = \psi'(x_0 - \varepsilon) + \frac{2mV_0}{\hbar^2} \psi(x_0) \quad (3.130)$$

D.h. die Ableitung der Wellenfunktion ist bei  $x_0$  unstetig.

(c)  $V(x) = \infty$  in einem Intervall  $x \in (x_a, x_b)$

In diesem Fall muß die Wellenfunktionen im erwähnten Intervall verschwinden, da sonst die Energie unendlich wäre. Nach wie vor bleibt die Wellenfunktion stetig. Die Ableitung wird hingegen i.d.R. unstetig sein.

### Randbedingungen dreidimensionaler Probleme

Aus ähnlichen Überlegungen (bzw. aus der Kontinuitätsgleichung) folgt ebenso in drei Dimensionen, daß die Wellenfunktion und deren partielle Ableitungen überall stetig sein müssen, wenn das Potential überall endlich ist.

### 3.11.4 Zur Entartung eindimensionaler Systeme

Wir werden zeigen, daß eindimensionale Potentialprobleme keine entarteten, gebundenen Eigenzustände besitzen. Dazu gehen wir vom Gegenteil aus und nehmen an, es gäbe zwei entartete Eigenvektoren  $\psi_1$  und  $\psi_2$  zum selben Eigenwert  $E$ , d.h.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi_1''(x) + V(x)\psi_1(x) = E\psi_1(x) \quad (3.131a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi_2''(x) + V(x)\psi_2(x) = E\psi_2(x) \quad (3.131b)$$

Multiplizieren wir Gleichung (3.131a) von links mit  $\psi_2$  und Gleichung (3.131b) mit  $\psi_1$  und subtrahieren diese Gleichungen voneinander so erhalten wir

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m}(\psi_2(x)\psi_1''(x) - \psi_1(x)\psi_2''(x)) & = 0 \\ \Rightarrow & \frac{d}{dx}(\psi_2(x)\psi_1'(x) - \psi_1(x)\psi_2'(x)) & = 0 \\ \Rightarrow & \psi_2(x)\psi_1'(x) - \psi_1(x)\psi_2'(x) & = c \end{aligned}$$

Die Konstante  $c$  ist unabhängig von  $x$  und läßt sich insbesondere aus dem Verhalten für  $x \rightarrow \infty$  bestimmen. Im Falle gebundener Zustände verschwinden die Wellenfunktionen und ihre Ableitungen im Unendlichen. Daraus folgt

$$c = \lim_{x \rightarrow \infty} (\psi_2(x)\psi_1'(x) - \psi_1(x)\psi_2'(x)) = 0 \quad .$$

und somit

$$\begin{aligned} \psi_2(x)\psi_1'(x) & = \psi_1(x)\psi_2'(x) \\ \frac{\psi_1'(x)}{\psi_1(x)} & = \frac{\psi_2'(x)}{\psi_2(x)} \\ \frac{d}{dx} \ln \psi_1(x) & = \frac{d}{dx} \ln \psi_2(x) \quad . \end{aligned}$$

Die Differentialgleichung kann unmittelbar integriert werden

$$\begin{aligned} \ln \psi_1(x) & = \ln \psi_2(x) + d \\ \psi_1(x) & = \psi_2(x) \cdot e^d \propto \psi_2(x) \end{aligned}$$

Das heißt, die beiden Zustände sind physikalisch identisch (unterscheiden sich nur durch einen Phasenfaktor). Das beweist die eingangs aufgestellte

Behauptung:

GEBUNDENE ZUSTÄNDE IN EINDIMENSIONALEN POTENTIALEN  
SIND NICHT ENTARTET.

### 3.11.5 Existenz reellwertiger Wellenfunktionen

Hier werden wir zeigen, daß zu jeder Lösung  $\psi(x)$  auch  $\psi^*(x)$  Lösung der Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

ist. Das Konjugiert-Komplexe der Schrödingergleichung lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(x)^* + V(x)\psi(x)^* = E\psi(x)^* \quad .$$

D.h.,  $\psi^*(x)$  erfüllt unabhängig von der Dimension des Problems dieselbe Schrödingergleichung wie  $\psi(x)$  zur selben Energie<sup>6</sup>. Damit ist auch jede Linearkombination Lösungen des Eigenwertproblems zur selben Energie. Wir können also auch speziell die reellwertigen Kombinationen

$$\begin{aligned}\psi_r(x) &= \frac{\psi(x) + \psi^*(x)}{2} \\ \psi_i(x) &= \frac{\psi(x) - \psi^*(x)}{2i}\end{aligned}$$

wählen.

Bei eindimensionalen Problemen gilt zusätzlich, da sie nicht entartet sein können, daß beide Lösungen identisch sind. Wir haben somit gezeigt:

DIE WELLENFUNKTIONEN EINES POTENTIALPROBLEMS KÖNNEN  
IMMER REELL GEWÄHLT WERDEN.

---

<sup>6</sup>Das ist nicht mehr der Fall, wenn ein magnetisches Feld anliegt, da dann auch imaginäre Anteile in der Schrödingergleichung vorkommen.

Da bei reellen Zuständen die Stromdichte verschwindet, können diese Zustände keinen Strom tragen. Das ist aufgrund der Kontinuitätsgleichung gleichbedeutend mit  $\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, t) = 0$  bzw. einer zeitunabhängigen Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

### 3.11.6 Parität der Wellenfunktionen bei symmetrischen Potentialen

Wir wollen hier untersuchen, welche allgemeinen Eigenschaften man ableiten kann, wenn das Potential symmetrisch ist, d.h. wenn  $V(-\vec{x}) = V(\vec{x})$ . Wir betrachten zunächst den Inversions-Operator  $\hat{S}$ , der im Argument einer Funktion eine Spiegelung am Koordinaten-Ursprung bewirkt

$$\langle x | \hat{S} | \psi \rangle = \psi(-\vec{x}) \quad .$$

Wenn das Potential symmetrisch ist, vertauscht  $\hat{S}$  mit dem Hamiltonoperator  $H$ . Daraus folgt aber, daß  $H$  und  $\hat{S}$  einen gemeinsamen, vollständigen Satz von Eigenvektoren besitzen. Einige Eigenschaften der Eigenzustände von  $\hat{S}$  lassen sich leicht bestimmen. Die Eigenwertgleichung lautet

$$\hat{S} | \Psi_s \rangle = s | \Psi_s \rangle \quad .$$

Aus  $\hat{S}^2 = \hat{1}$  folgt  $s^2 = 1$ , d.h., die Eigenwerte des Inversions-Operators  $\hat{S}$  sind  $s = \pm 1$ . Das bedeutet aber auch

$$\Psi_s(-\vec{x}) = \langle x | \hat{S} | \Psi_s \rangle = \pm \Psi_s(\vec{x}) \quad ,$$

daß die Eigenvektoren von  $\hat{S}$  in der Ortsraumdarstellung symmetrische bzw. anti-symmetrische Funktionen sind. Man spricht von GERADER BZW. UNGERADER PARITÄT. Die Eigenvektoren von  $H$  lassen sich deshalb ebenfalls nach gerader bzw. ungerader Parität charakterisieren. Wenn Eigenwerte von  $H$  entartet sind, können die Wellenfunktionen unterschiedlicher Parität gemischt werden. Bei nicht-entarteten Eigenwerten ist die Parität jedoch zwingend. Das gilt deshalb insbesondere für gebundene Zustände in eindimensionalen Potentialproblemen.

### 3.11.7 Untere Schranke für die Energien eines Potentialproblems

Die Eigenwertgleichung des Hamiltonoperators lautet

$$\left( \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(\vec{X}) \right) | \Psi_E \rangle = E | \Psi_E \rangle \quad .$$

Wir multiplizieren von links mit  $\langle \Psi_E |$  und erhalten unter der Annahme, daß die Eigenvektoren auf Eins normiert sind

$$E = \frac{1}{2m} \langle \Psi_E | \hat{P}^2 | \Psi_E \rangle + \langle \Psi_E | V(\vec{X}) | \Psi_E \rangle \quad .$$

Die Operatoren  $\hat{P}_\alpha$  sind hermitesch und haben als solche reelle Eigenwerte. Demzufolge sind die Eigenwerte von  $\hat{P}^2$  größer oder gleich Null. Das liefert die Ungleichung

$$\begin{aligned} E &\geq \langle \Psi_E | V(\vec{X}) | \Psi_E \rangle = \int \Psi_E^*(\vec{x}) V(\vec{x}) \Psi_E(\vec{x}) d^D x \\ &\geq V_{\min} \int \Psi_E^*(\vec{x}) \Psi_E(\vec{x}) d^D x \\ &\geq V_{\min} \quad . \end{aligned}$$

Hierbei ist  $V_{\min}$  der Minimalwert des Potentials. Die Gleichheit kann nur vorliegen, wenn  $\langle \Psi_E | \hat{P}_\alpha^2 | \Psi_E \rangle = 0$  für  $\alpha = 1, 2, 3$ , also wenn die untere Schranke aller drei Erwartungswerte angenommen wird. Das ist nur der Fall, wenn  $|\Psi_E\rangle$  Eigenvektor aller  $\hat{P}_\alpha^2$  zum Eigenwert Null ist. Diese Eigenfunktion hat die allgemeine Gestalt

$$\Psi_{E=0}(\vec{x}) = a_0 + \sum_{\alpha=1}^3 b_\alpha x_\alpha + \sum_{\substack{\alpha \neq \beta \\ \alpha, \beta=1}} c_{\alpha\beta} x_\alpha x_\beta$$

und ist nicht normierbar. Wir haben somit das Ergebnis

FÜR DIE ENERGIE-EIGENWERTE GEBUNDENER ZUSTÄNDE GILT	
$E > \min_{\vec{x}} V(\vec{x}) \quad .$	(3.132)

# Kapitel 4

## Anwendungen I

### 4.1 Der harmonische Oszillator

Abbildung 4.1: *Harmonischer Oszillator*

Der harmonische Oszillator wird klassisch beschrieben durch die Hamiltonfunktion

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}x^2 \quad . \quad (4.1)$$

Mit dem harmonischen Oszillator wird näherungsweise die Bewegung von einzelnen Atomen im Festkörper beschrieben. Wenn die Atome in der Gleichgewichtslage sind, so wirkt keine Kraft. Lenkt man ein Atom aus der Ruhelage um  $x$  aus, so wirkt auf das Atom eine rücktreibende Kraft  $f(x)$ . Diese Kraft kann man in eine Taylorreihe entwickeln

$$f(x) = f(0) + f'_0 \cdot x + \dots$$

In der Ruhelage verschwindet die angreifende Kraft ( $f(0) = 0$ ) und für kleine Auslenkungen gilt in erster Näherung

$$f(x) \approx -|f'(0)| \cdot x = -k \cdot x$$

Aus  $f(x) = -\frac{d}{dx}V(x)$  folgt das Potential

$$V(x) = \frac{k}{2} x^2 \quad .$$

Klassisch wird dieses Problem über die Hamiltonsche Bewegungsgleichung gelöst

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \frac{\partial}{\partial p} \mathcal{H} = \frac{p}{m} \\ \Rightarrow \dot{p} &= m\ddot{x} \\ \dot{p} &= -\frac{\partial}{\partial x} \mathcal{H} = -k \cdot x \end{aligned}$$

$$\Rightarrow m \cdot \ddot{x} = -k \cdot x$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung liefert bekanntlich

$$\begin{aligned} x(t) &= a \cos(\omega t) + B \sin(\omega t) \\ \text{mit} \quad \omega^2 &= \frac{k}{m} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Die Hamiltonfunktion  $\mathcal{H}$  lässt sich somit auch schreiben als

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{\omega^2 m}{2} \cdot x^2 \quad . \quad (4.3)$$

Der Übergang zur Quantenmechanik erfolgt durch Ersetzen der dynamischen Variablen durch Operatoren. Der Hamilton-Operator lautet dann

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \frac{\omega^2 m}{2} \hat{Q}^2 \quad . \quad (4.4)$$

Er ist offensichtlich nicht explizit zeitabhängig, und die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für den Zustandsvektor ist nach Gl. (3.107) durch die Eigenwerte und Eigenvektoren von  $\hat{H}$

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

festgelegt. Eine einfache, elegante, algebraische Lösung des Eigenwertproblems geht auf DIRAC zurück.

### 4.1.1 Methode von Dirac

Der Hamilton-Operator lässt sich umschreiben in

$$\hat{H} = \frac{m\omega^2}{2} \left[ \hat{Q}^2 + \left( \frac{\hat{P}}{m\omega} \right)^2 \right] .$$

Wenn die Operatoren vertauschten, könnte die eckige Klammer als  $(\hat{Q} - i\frac{\hat{P}}{m\omega})(\hat{Q} + i\frac{\hat{P}}{m\omega})$  geschrieben werden. Aufgrund der Vertauschungsrelationen erhalten wir hierfür jedoch

$$\left( \hat{Q} - i\frac{\hat{P}}{m\omega} \right) \left( \hat{Q} + i\frac{\hat{P}}{m\omega} \right) = \left[ \hat{Q}^2 + \left( \frac{\hat{P}}{m\omega} \right)^2 \right] - \frac{i}{m\omega} [\hat{P}, \hat{Q}] = \left[ \hat{Q}^2 + \left( \frac{\hat{P}}{m\omega} \right)^2 \right] - \frac{\hbar}{m\omega} \hat{1} .$$

Damit lässt sich der Hamilton-Operator also folgendermaßen umformen

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{m\omega^2}{2} \left( \hat{Q} - i\frac{\hat{P}}{m\omega} \right) \left( \hat{Q} + i\frac{\hat{P}}{m\omega} \right) + \frac{\hbar\omega}{2} \hat{1} \\ &= \hbar\omega \left\{ \left( \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( \hat{Q} - i\frac{\hat{P}}{m\omega} \right) \right) \left( \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( \hat{Q} + i\frac{\hat{P}}{m\omega} \right) \right) + \frac{1}{2} \hat{1} \right\} . \end{aligned}$$

Mit den Definitionen

ERZEUGUNGS- UND VERNICHTUNGSOPERATOREN	
$\begin{aligned} a^\dagger &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( \hat{Q} - i\frac{\hat{P}}{m\omega} \right) \\ a &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( \hat{Q} + i\frac{\hat{P}}{m\omega} \right) \end{aligned}$	(4.5)

lässt sich der Hamilton-Operator in eine besonders einfache Gestalt bringen

HAMILTON-OPERATOR DES HARMONISCHEN OPERATORS  
IN ZWEITER QUANTISIERUNG

$$\hat{H} = \hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2}\hat{\mathbb{1}}) \quad . \quad (4.6)$$

Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren spielen in der Quantenfeldtheorie eine wichtige Rolle. Uns interessiert ihre Vertauschungsrelation

$$\begin{aligned} [a, a^\dagger] &= \frac{m\omega}{2\hbar} \left[ \left( \hat{Q} + i\frac{\hat{P}}{m\omega} \right), \left( \hat{Q} - i\frac{\hat{P}}{m\omega} \right) \right] \\ &= \frac{m\omega}{2\hbar} \left( \underbrace{[\hat{Q}, \hat{Q}]}_{=0} + \left(\frac{i}{m\omega}\right)\left(-\frac{i}{m\omega}\right) \underbrace{[\hat{P}, \hat{P}]}_{=0} - \frac{i}{m\omega} \underbrace{([\hat{Q}, \hat{P}] - [\hat{P}, \hat{Q}])}_{2[\hat{Q}, \hat{P}] = 2i\hbar \hat{\mathbb{1}}} \right) \\ &= \hat{\mathbb{1}} \end{aligned}$$

VERTAUSCHUNGSRELATIONEN VON  
ERZEUGUNGS- UND VERNICHTUNGSOPERATOREN

$$\begin{aligned} [a, a^\dagger] &= \hat{\mathbb{1}} \\ [a, a] &= 0 \\ [a^\dagger, a^\dagger] &= 0 \end{aligned} \quad . \quad (4.7)$$

Man definiert noch den ANZAHL-OPERATOR  $\hat{N}$

$$\hat{N} := a^\dagger a \quad , \quad (4.8)$$

mit dem der Hamilton-Operator weiter vereinfacht wird

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{N} + \frac{1}{2}\hat{\mathbb{1}})$$

$\hat{N}$  und  $\hat{H}$  vertauschen miteinander und sie haben deshalb dieselben Ei-

genvektoren.

$$\begin{aligned}\hat{N}|n\rangle &= n|n\rangle \quad \Rightarrow \\ \hat{H}|n\rangle &= \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)|n\rangle\end{aligned}$$

Daran ist zu sehen, daß  $\hat{H}$  die Eigenwerte  $\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$  hat. Die Frage ist nun, welche Werte  $n$  annehmen kann. Um diese Frage beantworten zu können, betrachten wir die Vertauschungsrelationen von  $\hat{N}$  mit  $a$  und  $a^\dagger$

$$[\hat{N}, a^\dagger] = [a^\dagger a, a^\dagger] = a^\dagger \underbrace{a a^\dagger}_{a^\dagger a + \hat{1}} - a^\dagger a^\dagger a \quad (4.9a)$$

$$= a^\dagger a^\dagger a + a^\dagger - a^\dagger a^\dagger a = a^\dagger \quad (4.9b)$$

$$[\hat{N}, a] = [a^\dagger a, a] = a^\dagger a a - \underbrace{a a^\dagger}_{a^\dagger a + \hat{1}} a \quad (4.9c)$$

$$= a^\dagger a a - a^\dagger a a - a = -a \quad (4.9d)$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned}[\hat{N}, a^\dagger]|n\rangle &\stackrel{(4.9a)}{=} a^\dagger|n\rangle \\ \hat{N}a^\dagger|n\rangle - a^\dagger n|n\rangle &= a^\dagger|n\rangle \\ \hat{N}a^\dagger|n\rangle &= (n+1)a^\dagger|n\rangle\end{aligned} \quad (4.10)$$

Analog

$$\hat{N}a|n\rangle = (n-1)a|n\rangle \quad (4.11)$$

Das heißt, wenn  $|n\rangle$  Eigenvektor von  $\hat{N}$  zum Eigenwert  $n$  ist, so ist

$a^\dagger|n\rangle$  Eigenvektor zum Eigenwert  $(n+1)$

$a|n\rangle$  Eigenvektor zum Eigenwert  $(n-1)$

Man nennt  $a^\dagger$  deshalb den ERZEUGUNGSOPERATOR und  $a$  den VERNICHTUNGSOPERATOR.

Wir erhalten somit

$$a|n\rangle = \lambda \cdot |n-1\rangle \quad (4.12)$$

Zum einen gilt

$$\langle n|a^\dagger a|n\rangle = \lambda^* \lambda \langle n-1|n-1\rangle = |\lambda|^2 \quad (4.13)$$

zum anderen aber auch

$$\langle n|a^\dagger a|n\rangle = \langle n|\underbrace{\hat{N}}_{n|n}\rangle = n\langle n|n\rangle = n \quad . \quad (4.14)$$

Das heißt, der Normierungsfaktor  $\lambda$  muß  $|\lambda|^2 = n$  erfüllen. Wir wählen  $\lambda = \sqrt{n}$  und schieben einen möglichen Phasenfaktor in die Definition von  $|n\rangle$ . Daraus folgt

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad (4.15)$$

Analoge Überlegung für  $a^\dagger|n\rangle$

$$\begin{aligned} a^\dagger|n\rangle &= \mu|n+1\rangle \\ \langle n|aa^\dagger|n\rangle &= |\mu|^2 \\ \langle n|aa^\dagger|n\rangle &= \langle n|\hat{\mathbb{1}} + \hat{N}|n\rangle = n+1 \stackrel{!}{=} |\mu|^2 \end{aligned}$$

liefern

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (4.16)$$

Wir können nun mit einem beliebigen Eigenzustand  $|n\rangle$  beginnen und den Operator  $a$  wiederholt anwenden

$$\begin{aligned} a|n\rangle &= \sqrt{n}|n-1\rangle \\ a a|n\rangle &= \sqrt{n(n-1)}|n-2\rangle \\ a^m|n\rangle &= \sqrt{n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \cdots (n-m+1)}|n-m\rangle \quad (4.17) \end{aligned}$$

So erhalten wir die Eigenzustände  $|n-m\rangle$  zu immer kleiner werdenden Eigenwerten  $(n-m)$  von  $\hat{N}$ . Das bedeutet, daß im Prinzip negative Eigenwerte erzeugt werden können. Sie sind aber wegen

$$m = \langle m|\hat{N}|m\rangle = \underbrace{\langle m|a^\dagger}_{\langle\psi|} \underbrace{a|m\rangle}_{|\psi\rangle} = \|\psi\|^2 \geq 0$$

aus physikalischen Gründen (Normierbarkeit) nicht erlaubt. Wenn  $n$  ganzzahlig ist, dann bricht die Folge Gl. (4.15) bei  $a|n=0\rangle = 0$  ab. Wenn es dagegen im betrachteten Hilbertraum NICHT GANZZAHLIGE Eigenwerte von  $\hat{N}$  gäbe, so würden durch wiederholtes Anwenden des Vernichtungsoperators negative Eigenwerte entstehen, die nicht erlaubt sind. Um das zu vermeiden, dürfen nur ganzzahlige Werte für  $n$  zugelassen werden. Wir erhalten also: **Die Eigenwerte des Anzahloperators  $\hat{N}$  sind die natürlichen Zahlen  $\mathbb{N}_0$ .**

EIGENWERTPROBLEM DES ANZAHL-OPERTORS	
$\hat{N} n\rangle = n n\rangle \quad \forall n \in \mathbb{N}_0 \quad .$	(4.18)

Daraus folgt schließlich

EIGENWERTE DES HARMONISCHEN OSZILLATORS	
$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>n \in \mathbb{N}_0</math></li> <li>• Im Grundzustand hat das Teilchen die NULLPUNKTSENERGIE <math>\frac{\hbar\omega}{2}</math>. D.h., es ist nicht, wie in der klassischen Mechanik, in Ruhe, sondern es führt eine NULLPUNKTSSCHWINGUNG aus. Sie ist notwendig, um die Unschärferelation zu erfüllen.</li> <li>• Die Energie des Harmonischen Oszillators ist in Einheiten <math>\hbar\omega</math> quantisiert .</li> </ul>	(4.19)

## 4.1.2 Konsequenzen der Unschärferelation

Wir wollen hier überlegen, welche Konsequenzen aus der Unschärferelation  $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$  folgen. Der Hamilton-Operator (Gl. (4.4)) kann auch als

$$\hat{H} = \frac{(\Delta \hat{P})^2}{2m} + \frac{\omega^2 m}{2} (\Delta \hat{Q})^2$$

geschrieben werden, da die Mittelwerte  $\langle Q \rangle$  und  $\langle P \rangle$  immer durch geeignete Wahl des Koordinatensystems<sup>1</sup> zu Null gemacht werden können. Die mittlere Energie ist somit

$$E := \langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle (\Delta \hat{P})^2 \rangle}{2m} + \frac{\omega^2 m}{2} \langle (\Delta \hat{Q})^2 \rangle$$

Einsetzen von  $\Delta x \geq \frac{\hbar}{2\Delta p}$  in die mittlere Energie ergibt eine Abschätzung der Form

$$E \geq \underbrace{\frac{(\Delta p)^2}{2m}}_T + \underbrace{\frac{m\omega^2 \hbar^2}{8(\Delta p)^2}}_V$$

Wir werden gleich sehen, daß es charakteristische Werte für Impuls und Auslenkung in diesem Problem gibt

CHARAKTERISTISCHER IMPULS UND CHARAKTERISTISCHE LÄNGE DES HARMONISCHEN OSZILLATORS
--

$p_0 := \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}$ $x_0 := \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad .$	(4.20)
--	--------

Wenn wir  $\Delta p$  in Einheiten des charakteristischen Impulses ausdrücken,  $\Delta p = \tilde{p} p_0$ , lautet die Energie-Ungleichung

$$E \geq \frac{\hbar\omega}{4} \left( \tilde{p}^2 + \frac{1}{\tilde{p}^2} \right) \quad . \quad (4.21)$$

Die Energiebeiträge und die Energie-Ungleichung sind in Abbildung (4.2)

<sup>1</sup> $\langle Q \rangle \neq 0$  bedeutet, der Oszillator schwingt nicht um den Koordinatenursprung und  $\langle P \rangle \neq 0$  heißt, der Oszillator macht zusätzlich zur Schwingung eine Schwerpunktsbewegung.

Abbildung 4.2: Kinetische und Potential-Beiträge zur Energie des harmonischen Oszillators. Der schraffierte Bereich ist gemäß der Energie-Ungleichung erlaubt. Die Energien sind in Einheiten von  $E_0 = \hbar\omega$  angegeben.

skizziert. Die minimal erlaubte Energie erhält man, wenn in Gl. (4.21) Gleichheit vorliegt und die Ableitung nach  $\tilde{p}^2$  verschwindet

$$\begin{aligned}
 0 &\stackrel{!}{=} \frac{\partial}{\partial(\tilde{p}^2)} \frac{\hbar\omega}{4} \left( \tilde{p}^2 + \frac{1}{\tilde{p}^2} \right) = \frac{\hbar\omega}{4} \left( 1 - \frac{1}{\tilde{p}^4} \right) \Rightarrow \\
 \tilde{p} &= 1 \Rightarrow \\
 \Delta p &= p_0
 \end{aligned}$$

Die minimale Energie liegt vor für  $\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}$ . Das heißt,

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\hbar^2}{4(\Delta p)^2}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} = \frac{x_0}{\sqrt{2}} .$$

Wir sehen also bestätigt, daß  $p_0$  und  $x_0$  charakteristische Größen des Problems sind. Die Minimalenergie ist

$$E^{min} = \frac{\hbar\omega}{2}$$

- Der Grundzustand des Hamilton-Operators ist gerade so, daß die untere Grenze der Unschärferelation eingenommen wird ( $\Delta x \Delta p = \hbar/2$ ).
- Im Grundzustand ist der Beitrag der kinetischen Energie gleich dem der potentiellen Energie  $\frac{\omega \hbar}{4}$

### 4.1.3 Eigenzustände

Wir wissen nun, daß der n-te angeregte Zustand aus dem Grundzustand  $|0\rangle$  durch n-faches Anwenden von  $a^\dagger$  erzeugt werden kann .

$$|n\rangle = c_n (a^\dagger)^n |0\rangle$$

Wir müssen nun noch die Normierungsfaktoren  $c_n$  ermitteln. Es gilt

$$\begin{aligned} |n\rangle &\stackrel{(4.16)}{=} \frac{1}{\sqrt{n}} a^\dagger |n-1\rangle \\ &\dots \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n-1}} \dots \frac{1}{\sqrt{1}} (a^\dagger)^n |0\rangle \end{aligned}$$

Im allgemeinen Fall gilt also für den Zustand n

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle \quad (4.22)$$

Dies ist der einzige Zustand zur Energie  $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ , da wir bereits allgemein gezeigt haben, daß gebundene Zustände in eindimensionalen Problemen nicht entartet sind.

Wir wollen nun die mittlere Auslenkung  $\langle n|\hat{Q}|n\rangle$ , den mittleren Impuls  $\langle n|\hat{P}|n\rangle$  und die Varianzen  $\langle n|(\hat{Q} - \langle n|\hat{Q}|n\rangle)^2|n\rangle$ ,  $\langle n|(\hat{P} - \langle n|\hat{P}|n\rangle)^2|n\rangle$  im Zustand  $|n\rangle$  berechnen. Dazu müssen wir  $\hat{Q}$  und  $\hat{P}$  wieder durch  $a$  und  $a^\dagger$  ausdrücken. Aus Gl. (4.5) folgt

$$\begin{aligned}\hat{Q} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a^\dagger + a) \\ \hat{P} &= i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}(a^\dagger - a)\end{aligned}\tag{4.23}$$

Einsetzen in die Mittelwerte der Auslenkung und des Impulses liefert

$$\begin{aligned}\langle n|\hat{Q}|n\rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(\underbrace{\langle n|a|n\rangle}_{\substack{\sqrt{n|n-1\rangle} \\ \perp=0}} + \underbrace{\langle n|a^\dagger|n\rangle}_{\substack{\sqrt{n+1|n+1\rangle} \\ \perp=0}}\right) = 0 \\ \langle n|\hat{P}|n\rangle &= i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}\left(\underbrace{\langle n|a|n\rangle}_{\substack{\sqrt{n|n-1\rangle} \\ \perp=0}} - \underbrace{\langle n|a^\dagger|n\rangle}_{\substack{\sqrt{n+1|n+1\rangle} \\ \perp=0}}\right) = 0\end{aligned}$$

Dieses Ergebnis entspricht der klassischen Erwartung. Im zeitlichen Mittel sind die Auslenkung und der Impuls Null. Nun berechnen wir die Varianz mittels Gl. (4.15) und Gl. (4.16)

$$\begin{aligned}\langle n|(\Delta\hat{Q})^2|n\rangle &= \langle n|\hat{Q}^2|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\langle n|(a + a^\dagger)^2|n\rangle \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega}\langle n|(a^2 + a^{\dagger 2} + a a^\dagger + a^\dagger a)|n\rangle \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega}\left(\langle n|a^2|n\rangle + \langle n|a^{\dagger 2}|n\rangle + \langle n|a a^\dagger|n\rangle + \langle n|a^\dagger a|n\rangle\right)\end{aligned}$$

Die Erwartungswerte lassen sich mit Gl. (4.15) und Gl. (4.16) leicht berechnen

$$\begin{aligned}\langle n|a^2|n\rangle &= \sqrt{(n+1)(n+2)}\langle n+2|n\rangle &= 0 \\ \langle n|a^{\dagger 2}|n\rangle &= \sqrt{(n+1)(n+2)}\langle n|n+2\rangle &= 0 \\ \langle n|a a^\dagger|n\rangle &= (n+1)\langle n+1|n+1\rangle &= n+1 \\ \langle n|a^\dagger a|n\rangle &= n\langle n-1|n-1\rangle &= n\end{aligned}$$

und wir erhalten

$$\langle n | (\Delta \hat{Q})^2 | n \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \left( n + \frac{1}{2} \right) .$$

Für den Grundzustand ( $n = 0$ ) ist die Streuung im Ort

$$\langle 0 | (\Delta \hat{Q})^2 | 0 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} = \frac{x_0^2}{2} .$$

Analoge Überlegungen für den Impuls liefern

$$\begin{aligned} (\Delta \hat{P})^2 = \hat{P}^2 &= -\frac{m\omega\hbar}{2} (a - a^\dagger)(a - a^\dagger) \\ &= -\frac{m\omega\hbar}{2} (a^2 + a^{\dagger 2} - a^\dagger a - a a^\dagger) \\ \langle n | (\Delta \hat{P})^2 | n \rangle &= \frac{m\omega\hbar}{2} (\langle n | a^\dagger a | n \rangle + \langle n | a a^\dagger | n \rangle) \\ &= m\omega\hbar \left( n + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

Für den Grundzustand ist die Streuung im Impuls

$$\langle 0 | (\Delta \hat{P})^2 | 0 \rangle = \frac{m\omega\hbar}{2} = p_0^2$$

Zusammenfassend haben wir

$$\begin{aligned} \langle n | \hat{Q} | n \rangle &= 0 \\ \langle n | \hat{P} | n \rangle &= 0 \\ \langle n | (\Delta \hat{Q})^2 | n \rangle &= x_0^2 \left( n + \frac{1}{2} \right) \\ \langle n | (\Delta \hat{P})^2 | n \rangle &= 2p_0^2 \left( n + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \tag{4.24}$$

#### 4.1.4 Grundzustand in der Ortsdarstellung

Die Wahrscheinlichkeitsamplitude, das quantenmechanische Teilchen am Ort  $x$  anzutreffen, wenn es sich im Eigenzustand  $|n\rangle$  befindet, ist

$$\langle x | n \rangle = \psi_n(x) . \tag{4.25}$$

Die Grundzustandswellenfunktion  $\psi_0(x)$  kann folgendermaßen berechnet werden. Wir wissen, daß  $a|0\rangle = 0$ . Daraus folgt

$$\begin{aligned} 0 &= \langle x|a|0\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( \langle x|\hat{Q}|0\rangle + \frac{i}{m\omega} \langle x|\hat{P}|0\rangle \right) \\ &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( x\psi_0(x) + \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx} \psi_0(x) \right) \\ \Rightarrow \frac{d\psi_0(x)}{dx} &= -x_0^{-2} \cdot x \psi_0(x) \end{aligned}$$

Gewöhnliche Differentialgleichungen erster Ordnung haben eine eindeutige Lösung. Das heißt, DER GRUNDZUSTAND IST NICHT ENTARTET. Die Lösung dieser Differentialgleichungen kann leicht ermittelt werden

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_0}{\psi_0} &= -x_0^{-2} \cdot x dx \\ \text{Integration} \Rightarrow \ln(\psi_0) &= c - x_0^{-2} x^2 \\ \text{Exponenzieren} \Rightarrow \psi_0(x) &= \frac{1}{Z} e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}} \end{aligned}$$

Die Lösung kann man auch über einen Potenzreihenansatz erhalten. Dieser Zugang ist im vorliegenden Fall zwar umständlicher, er ist aber auf eine größere Klasse von Differentialgleichungen anwendbar. Die vorliegende Differentialgleichung eignet sich wegen ihrer Einfachheit besonders, den Potenzreihenansatz zu demonstrieren. Für die Lösung setzen wir an

$$\psi_0(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n \quad .$$

Einsetzen in die Differentialgleichung liefert

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} c_n n x^{n-1} + x_0^{-2} \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^{n+1} &= 0 \\ \Rightarrow c_1 + \sum_{l=1}^{\infty} \left( c_{l+1} (l+1) + x_0^{-2} c_{l-1} \right) x^l &= 0 \quad . \end{aligned}$$

Diese Gleichung muß für jede Potenz individuell erfüllt sein, da sie für beliebige  $x$  gelten soll und die  $\{x^l\}$  eine linear unabhängige Basis bilden. Daraus folgt

$$\begin{aligned} c_1 &= 0 \\ c_l &= -x_0^{-2} \frac{1}{l} c_{l-2} ; \quad l \geq 2 \end{aligned}$$

**Ungerade Terme :**

$$c_3 = -x_0^{-2} \frac{1}{3} c_1 = 0$$

$$c_5 \propto c_3 = 0$$

$$\Rightarrow c_{2n+1} = 0$$

**Gerade Terme :**

$$c_2 = -x_0^{-2} \frac{1}{2} c_0$$

$$c_4 = -x_0^{-2} \frac{1}{4} c_2 = (-x_0^{-2})^2 \underbrace{\frac{1}{4} \frac{1}{2}}_{2 \text{ Terme}} c_0$$

$$c_{2n} = (-x_0^{-2})^n \underbrace{\frac{1}{2n} \cdot \frac{1}{2n-2} \cdots \frac{1}{2}}_{n \text{ Terme}} c_0$$

$$c_{2n} = (-x_0^{-2})^n \frac{1}{2^n \cdot n(n-1)(n-2) \cdots 1} c_0$$

$$c_{2n} = \left(-\frac{x_0^{-2}}{2}\right)^n \frac{1}{n!} c_0$$

Die Lösung der Differentialgleichung lautet somit

$$\begin{aligned} \psi_0(x) &= \sum_{n=0}^{\infty} x^{2n} c_{2n} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{x^2}{2x_0^2}\right)^n c_0 \\ &= e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2} c_0 \\ &= c_0 \cdot e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}} \end{aligned}$$

Die Normierung ergibt

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_0(x)|^2 dx &= c_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{x_0^2}} dx = c_0^2 \cdot x_0 \sqrt{\pi} \stackrel{!}{=} 1 \quad \Rightarrow \\ c_0 &= (\pi x_0^2)^{-\frac{1}{4}} \end{aligned}$$

## GRUNDZUSTANDSWELLENFUNKTION DES HARMONISCHEN OSZILLATORS

$$\psi_0(x) = (\pi x_0^2)^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}} \quad (4.26)$$

Abbildung 4.3: Vergleich der Wahrscheinlichkeitsdichte  $p(x)$  des harmonischen Oszillators. Gestrichelte Linie: klassisches Ergebnis. Durchgezogene Linie: q.m. Ergebnis für  $n = 0$ . Die Auslenkung  $x$  ist in Einheiten von  $x_0$  angegeben.

Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in  $(x, x + dx)$  anzutreffen, ist demnach

$$P(x) \propto e^{-\frac{x^2}{x_0^2}}$$

Klassisch betrachtet ist diese Wahrscheinlichkeit proportional zur Verweildauer  $\Delta t$  des Teilchens im betrachteten Intervall

$$P(x' \in (x, x + \Delta x)) \propto \Delta t = \frac{\Delta x}{|v(x)|} \quad .$$

Aus der klassischen Oszillatorbewegung folgt

$$\begin{aligned} x(t) &= A \cdot \cos(\omega t + \varphi) \\ |v(x)| = |\dot{x}| &= |\omega \cdot A| \cdot |\sin(\omega t + \varphi)| = |\omega A| \sqrt{1 - \cos^2(\omega t + \varphi)} \\ &= \omega A \sqrt{1 - \left(\frac{x}{A}\right)^2} \quad . \end{aligned}$$

Nach der Normierung auf 1 erhalten wir

$$P(x' \in (x, x + dx)) = \frac{1}{\pi A} \frac{1}{\sqrt{1 - (\frac{x}{A})^2}} dx$$

In Abbildung (4.3) sind die klassische und (für  $n = 0$ ) die quantenmechanische Wahrscheinlichkeitsdichte abgebildet. Die klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist vollständig durch die maximale Auslenkung  $A$  festgelegt. Diese Größe kommt in der quantenmechanischen Beschreibung nicht vor. Um beide Verteilungsfunktionen miteinander vergleichen zu können, wählen wir die Parameter so, daß beide Verteilungen dieselbe Varianz haben. Die Varianz der klassischen Wahrscheinlichkeitsdichte ist  $\overline{(\Delta x)^2} = A^2/2$ . Die Varianz des quantenmechanischen Ergebnisses ist laut Gl. (4.24)  $x_0^2(n + 1/2)$ . Damit gleiche Varianzen vorliegen muß die Amplitude im  $n$ -ten angeregten Zustand  $A_n^2 = 2(n + 1/2) x_0^2$  gewählt werden. Die Gesamtenergie ist klassisch  $E_{\text{ges}} = \frac{k}{2} A^2 = \frac{m\omega^2}{2} A^2$ . Setzen wir hier die gerade bestimmte Amplitude ein, so erhalten wir

$$E_{\text{ges}} = \frac{m\omega^2}{2} x_0^2(n + \frac{1}{2}) = \frac{m\omega^2}{2} \frac{\hbar}{m\omega} (n + \frac{1}{2}) = \hbar\omega (n + \frac{1}{2})$$

in Übereinstimmung mit der quantenmechanischen Energie. Das heißt, die Amplitude wurde so angepaßt, daß die Energien übereinstimmen.

#### 4.1.5 Angeregte Zustände in der Ortsdarstellung

Der  $n$ -te angeregte Zustand kann durch  $n$ -faches Anwenden des Erzeugungsoperators aus dem Grundzustand erzeugt werden. Das wollen wir ausnutzen, um die angeregten Zustände in der Ortsdarstellung zu bestimm-

men

$$\begin{aligned}
 \psi_n(x) &:= \langle x|n\rangle \stackrel{(4.22)}{=} \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle x|(a^\dagger)^n|0\rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{\frac{n}{2}} \langle x|\left(\hat{Q} - i\frac{\hat{P}}{m\omega}\right)^n|0\rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{\frac{n}{2}} \left(x - \underbrace{\frac{\hbar}{m\omega}}_{x_0^2} \frac{d}{dx}\right)^n \psi_0(x) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{n!}} 2^{-\frac{n}{2}} x_0^{-n} \left(x - x_0^2 \frac{d}{dx}\right)^n \psi_0(x) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{n!}} 2^{-\frac{n}{2}} \left(\frac{x}{x_0} - \frac{d}{d(\frac{x}{x_0})}\right)^n \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} \frac{1}{\sqrt{x_0}} e^{-\frac{(x/x_0)^2}{2}} \\
 (\text{mit: } z = \frac{x}{x_0}) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} 2^{-\frac{n}{2}} \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} \frac{1}{\sqrt{x_0}} \left[\left(z - \frac{d}{dz}\right)^n e^{-\frac{z^2}{2}}\right]_{z=\frac{x}{x_0}}
 \end{aligned}$$

Die angeregten Zustände in der Ortsdarstellung
$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} 2^{-\frac{n}{2}} \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} \frac{1}{\sqrt{x_0}} \left[e^{-\frac{z^2}{2}} h_n(z)\right]_{z=\frac{x}{x_0}} \quad (4.27)$ <p><math>h_n(z) : \text{ Hermite-Polynom } n\text{-ten Grades}</math></p>

- $h_n(z)$  : reelles Polynom der Ordnung  $n$  in  $z$
- $h_n(z)$  hat gerade oder ungerade Parität:  $h_n(-z) = (-1)^n h_n(z)$

Beispiele:

$$\begin{aligned} \left(z - \frac{d}{dz}\right)e^{-\frac{z^2}{2}} &= ze^{-\frac{z^2}{2}} + \left(\frac{2z}{2}\right)e^{-\frac{z^2}{2}} = \underbrace{2z}_{h_1(z)} e^{-\frac{z^2}{2}} \\ \left(z - \frac{d}{dz}\right)^2 e^{-\frac{z^2}{2}} &= \left(z - \frac{d}{dz}\right)2ze^{-\frac{z^2}{2}} = 2\left(z^2 e^{-\frac{z^2}{2}} - \frac{d}{dz}(ze^{-\frac{z^2}{2}})\right) \\ &= 2(z^2 - 1 + z^2)e^{-\frac{z^2}{2}} \\ &= \underbrace{2(2z^2 - 1)}_{h_2(z)} e^{-\frac{z^2}{2}} \end{aligned}$$

Orthogonalität der Hermite-Polynome

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2} h_n(z) h_m(z) dz &= \delta_{n,m} n! \sqrt{\pi} 2^n \\ \int \psi_n(x) \psi_m(x) dx &= \delta_{n,m} \end{aligned}$$

Abschließende Bemerkungen:

- Das Eigenwertproblem kann auch direkt im Ortsraum gelöst werden

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

- Die Wahrscheinlichkeitsdichte der angeregten Zustände ist in Abbildung (4.4) dargestellt und mit dem Ergebnis der klassischen Mechanik verglichen.
- Die Wahrscheinlichkeitsdichte hat  $n$  Nullstellen.
- Der Abstand der Nullstellen ist ungefähr  $\Delta_{N.S.} \approx 2A/(n+1) \approx x_0 \sqrt{8/n}$  für  $n \geq 2$ .
- Qualitativ nähert sich das q.m. Ergebnis für  $n \rightarrow \infty$  dem klassischen Ergebnis an. Es bleiben aber deutliche Unterschiede
  - $n$  Nullstellen
  - die Maxima sind doppelt so hoch wie im klassischen Ergebnis.

Experimentell haben wir aber immer eine endliche Auflösung  $\Delta x$ . Die experimentelle Wahrscheinlichkeitsdichte ist demnach

$$\tilde{\rho}(x) = \frac{\int_{x-\Delta x/2}^{x+\Delta x/2} \rho(x) dx}{\Delta x}$$

Da  $\Delta x \gg \Delta_{N.S.}$  ( $x_0 \approx 10^{-16}m$  für  $m=1g$  und  $\omega=1/sec$ )  
stimmen die Kurven für  $n \rightarrow \infty$  auch quantitativ überein.

Abbildung 4.4: Vergleich der Wahrscheinlichkeitsdichte des harmonischen Oszillators. Gestrichelte Linie: klassisches Ergebnis. Durchgezogene Linie: q.m. Ergebnis für  $n = 1$ ,  $n = 2$  und  $n = 20$  (von oben nach unten).

## 4.1.6 Dyanmik des harmonischen Oszillators

Wir wollen hier die Zeitentwicklung der Wellenfunktion im Potential des harmonischen Oszillators untersuchen. Zur Zeit  $t = 0$  sei der Zustand  $|\Phi_0\rangle$ . Zu einem späteren Zeitpunkt  $t > 0$  ist der Zustand gemäß Gl. (3.92) und Gl. (3.103)

$$\Phi(x, t) := \langle x | \Phi_t \rangle = \langle x | e^{-i\frac{t}{\hbar}\hat{H}} | \Phi_0 \rangle \quad , \quad (4.28)$$

da der Hamilton-Operator des harmonischen Oszillators nicht explizit von der Zeit abhängt. Wir entwickeln den Anfangszustand  $|\Phi_0\rangle$  nach den Eigenzuständen des harmonischen Oszillators

$$|\Phi_0\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle \quad (4.29)$$

$$c_n = \langle n | \Phi_0 \rangle = \int \Psi_n(x) \Phi_0(x) dx \quad . \quad (4.30)$$

Einsetzen in Gl. (4.28) liefert

$$\begin{aligned} \Phi(x, t) &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n \langle x | n \rangle e^{-i\frac{t}{\hbar}E_n} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n \Psi_n(x) e^{-i\omega t(n+1/2)} \\ &= e^{i\omega t/2} \sum_{n=0}^{\infty} c_n \Psi_n(x) e^{-i\omega t n} \quad . \end{aligned} \quad (4.31)$$

Die Tatsache, daß die Energiedifferenzen  $E_n - E_{n'}$  ganzzahlige Vielfache einer Energieeinheit (hier  $\hbar\omega$ ) sind, führt dazu, daß die Wellenfunktion periodisch in der Zeit ist. Die Periode  $T = 2\pi/\omega$  entspricht der klassischen Schwingungsdauer.

$$\Phi(x, t + T) = e^{i\pi} e^{i\omega t/2} \sum_{n=0}^{\infty} c_n \Psi_n(x) e^{-i\omega t n} e^{-i2\pi n} \quad (4.32)$$

$$= -\Phi(x, t) \quad . \quad (4.33)$$

Der negative Vorfaktor hat keinen Einfluß auf Meßgrößen. Das Ergebnis kommt nicht völlig unerwartet, da das Ehrenfestsche Theorem bereits besagt, daß sich der Mittelwert  $\langle x \rangle$  im quadratischen Potential klassisch verhält. Das besagt aber zunächst nur, daß der Schwerpunkt der Wellenfunktion periodisch oszilliert. Es wäre noch denkbar, daß die Wellenfunktion

mit der Zeit „auseinanderläuft“. Das ist aber deshalb nicht möglich, weil damit ein Zuwachs an potentieller Energie verbunden wäre. Wie sieht die Wellenfunktion nach der Hälfte der Schwingungsdauer aus?

$$\begin{aligned}
 \Phi(x, t + T/2) &= e^{i\pi/2} e^{i\omega t/2} \sum_{n=0}^{\infty} c_n \Psi_n(x) e^{-i\omega t n} e^{-i\pi n} \\
 &= i e^{i\omega t/2} \sum_{n=0}^{\infty} c_n \Psi_n(x) e^{-i\omega t n} (-1)^n \\
 &= i e^{i\omega t/2} \sum_{n=0}^{\infty} c_n \Psi_n(-x) e^{-i\omega t n} \\
 &= i\Phi(-x, t) \quad .
 \end{aligned} \tag{4.34}$$

Bis auf den unwichtigen Phasenfaktor  $i$  entspricht das ebenfalls den klassischen Erwartungen.

## 4.2 Einfache Potential-Probleme

Wir wollen hier einige einfache Potential-Probleme in der Ortsdarstellung untersuchen. Wir beschränken uns hierbei auf eindimensionale zeitunabhängige Potentiale. Die zeitabhängige Schrödingergleichung für ein q.m. Teilchen lautet allgemein

$$\hat{H} \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) \quad . \quad (4.35)$$

Da der Hamiltonoperator zeitunabhängig ist, erhält man die stationäre Lösung aus dem Produktansatz

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \psi(x) \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = \psi(x)e^{-i\omega t} \\ \text{mit:} \quad \hbar\omega &= E \end{aligned} \quad (4.36)$$

### 4.2.1 Freie Teilchen

Für ein freies Teilchen enthält die Schrödingergleichung keinen Potentialterm

$$\psi''(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) \quad .$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung ist

$$\psi(x) = a e^{ikx} + b e^{-ikx} \quad (4.37)$$

$$\text{mit} \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad .$$

Dieser Zustand beschreibt ein freies Teilchen und ist nicht normierbar

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = \infty \quad .$$

Setzen wir die Lösung (4.37) in den Ansatz (4.36) ein so erhalten wir

$$\psi(x, t) = a e^{i(kx - \omega t)} + b e^{-i(kx + \omega t)} \quad (4.38)$$

## Ort konstanter Phase $\tilde{x}$

Wir untersuchen, wie sich der Ort  $\tilde{x}$  fester Phase zeitlich verändert.

1.  $e^{i(kx-\omega t)}$

$$\begin{aligned}k\tilde{x} - \omega t &= \text{const} \\ \tilde{x} &= \frac{\omega}{k}t + \frac{\text{const}}{k} \\ &= v_{\text{Phase}} t + \tilde{x}_0\end{aligned}$$

Diese Gleichung definiert eine typische Geschwindigkeit des Problems

DIE PHASENGESCHWINDIGKEIT
$v_{\text{Phase}} := \frac{\omega}{k}$

Der Term  $e^{i(kx-\omega t)}$  beschreibt eine rechts-laufende Welle, da die Phasengeschwindigkeit positiv ist.

2.  $e^{-i(kx+\omega t)}$

$$\begin{aligned}kx + \omega t &= \text{const} \\ \tilde{x} &= -v_{\text{Phase}} t + \tilde{x}_0\end{aligned}$$

Dieser Term beschreibt eine linkslaufende Welle.

## Wahrscheinlichkeitsstromdichte

Zunächst bestimmen wir den Beitrag, der von der rechtslaufenden Welle geliefert wird

$$\psi_r = a e^{ikx} e^{-i\omega t}$$

$$j_r = \frac{\hbar}{m} \Im \left( \psi^* \frac{d}{dx} \psi \right) = \frac{\hbar}{m} |a|^2 \Im \left( ik e^{-ikx} e^{ikx} \right)$$

$$j_r = \frac{\hbar}{m} |a|^2 \cdot k$$

$$j_r = \frac{\hbar k}{m} |a|^2 = \frac{p}{m} |a|^2 = v |a|^2$$

Analog liefert die linkslaufende Welle einen Beitrag

$$j_l = -\frac{\hbar k}{m} |b|^2$$

Das Ergebnis bestätigt, daß es sich um rechts- bzw. linkslaufende Wellen handelt.

Die Eigenzustände (4.37) sind räumlich ausgedehnt. Aus ihnen können allerdings durch geeignete Linearkombination lokalisierte Zustände (Wellenpakete) konstruiert werden

$$\psi_l(x) = \int_{-\infty}^{\infty} a(k) e^{ikx} dk$$

wenn die Entwicklungskoeffizienten  $a(k)$  geeignet gewählt werden. Der lokalisierte Zustand ist jedoch kein Eigenzustand des Hamiltonoperators mehr und zerfällt (zerfließt) mit der Zeit.

## 4.2.2 Gebundene Zustände im Potentialtopf

### A) Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden

Der Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden, der in Abbildung (4.5) skizziert ist, kann als stark idealisierter Festkörper betrachtet werden. Die Elektronen verspüren ein konstantes Potential im Festkörper und werden durch unendlich hohe Wände daran gehindert, den Festkörper zu verlassen. Das Potential lautet

Abbildung 4.5: Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 < x < L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

Wir bestimmen die Wellenfunktion in den drei Teilgebieten separat und setzen diese dann mit den Randbedingungen geeignet zusammen.

I&III: Hier ist  $\psi(x) \equiv 0$ , da sonst

$$E_{pot} = \int V(x)|\psi(x)|^2 dx = \infty$$

II: Die Schrödingergleichung vereinfacht sich zu der des freien Teilchens

$$\psi''(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) \quad ,$$

mit der Lösung

$$\psi(x) = a \sin kx + b \cos kx \quad (4.39)$$

mit  $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$

$$a, b \in \mathbb{C} \quad .$$

Die Stetigkeitsbedingungen  $\psi(0) = 0$  und  $\psi(L) = 0$  verlangen

$$\begin{aligned} b &= 0 \\ a \sin(kL) &= 0 \quad . \end{aligned}$$

Abbildung 4.6: Wellenfunktionen zu den drei niedrigsten Eigenwerten.

Die zweite Bedingung zusammen mit der Normierung kann nur mit  $\sin(kL) = 0$  erfüllt werden, da mit  $a = 0$  die Wellenfunktion identisch verschwinden würde. Damit erhalten wir die

<p>QUANTISIERUNG DER WELLENZAHL, DES IMPULSES UND DER ENERGIE</p> <hr/> $\begin{aligned} k &= \frac{n\pi}{L} \quad ; \quad n = 1, 2, \dots \\ p &= \hbar k = \frac{n\hbar\pi}{L} \\ E_n &= \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} n^2 \end{aligned} \tag{4.40}$
---

Bemerkungen:

- Wie bereits besprochen, muß  $\psi'$  bei  $x = 0$  und  $x = L$  nicht stetig sein, da  $V(x) = \infty$  für  $x \leq 0$  und  $x \geq L$ .
- In Gl. (4.39) sind negative Energien, d.h. rein imaginäre Wellenzahlen  $k$  noch erlaubt. Die zugehörigen Wellenfunktionen können aber nicht gleichzeitig an beiden Potential-Rändern verschwinden. Die Randbedingungen verlangen also auch  $E > 0$ . Dies folgt auch bereits aus den allgemeinen Überlegungen  $E > V_{\min}$ .
- $E_n \propto n^2$ .
- $E_n \propto 1/L^2$ . Wird bei Polaron-Problemen interessant.

In Abbildung (4.6) sind Wellenfunktionen zu den drei tiefsten Eigenwerten dargestellt.

### Kraftübertragung auf die Wände

Die Kraft errechnet sich aus der Energie

$$\begin{aligned} F &= -\frac{dE}{dL} \\ &= \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m} \cdot \frac{2}{L^3} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{mL^3} \end{aligned}$$

D.h., das Teilchen versucht aufgrund der Impulsübertragung, die Wände auseinanderzuschieben.

### B) Potentialtopf mit endlicher Tiefe

Wir betrachten nun einen Potentialtopf mit endlicher Tiefe

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{für } |x| \leq L/2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad ; \quad V_0 \stackrel{!}{<} 0 \quad , \quad (4.41)$$

wie er in Abbildung (4.7) skizziert ist. Wir haben hier den Koordinatenursprung im Vergleich zum vorherigen Beispiel um  $-L/2$  verschoben, da sich hierdurch die Rechnungen vereinfachen. Wir interessieren uns hier ausschließlich für gebundene Zustände, das heißt im Fall des vorliegenden Potentials  $E \leq 0$ . Der andere Fall ( $E > 0$ ) wird im nächsten Abschnitt besprochen. Gleichzeitig muß die Energie aber gemäß Gl. (3.132) größer als das Potential-Minimum sein, d.h.  $V_0 < E \leq 0$ .

Abbildung 4.7: *Potentialtopf endlicher Tiefe.*

Wir unterscheiden die drei in Abbildung (4.7) gekennzeichneten Bereiche. Für die Bereiche I und III lautet die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\psi''(x) = \frac{2m|E|}{\hbar^2} \psi(x) \quad .$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung hat die Form

$$\begin{aligned} \psi(x) &= A_1 e^{-\kappa x} + A_2 e^{+\kappa x} \\ \text{mit} \quad \kappa &= \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}} \quad . \end{aligned} \quad (4.42)$$

Im Bereich I muß  $A_1 = 0$  sein, da die Wellenfunktion ansonsten für  $x \rightarrow -\infty$  exponentiell anwachsen würde und somit nicht normierbar wäre. Aus demselben Grund ist  $A_2 = 0$  im Bereich III.

Im Zwischenbereich II lautet die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\psi''(x) = -\frac{2m(|V_0| - |E|)}{\hbar^2} \psi(x) \quad .$$

Hier hat die allgemeine Lösung der Differentialgleichung die Form

$$\psi(x) = B_1 e^{ikx} + B_2 e^{-ikx}$$

mit  $k = \sqrt{\frac{2m(|V_0| - |E|)}{\hbar^2}}$  . (4.43)

Die gesamte Wellenfunktionen ist somit

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1 e^{\kappa x} & ; x < -\frac{L}{2} \\ B_1 e^{ikx} + B_2 e^{-ikx} & ; -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2} \\ A_2 e^{-\kappa x} & ; x > \frac{L}{2} \end{cases} . \quad (4.44)$$

Den Grenzfall  $E = 0$  müssen wir vorab separat diskutieren. Hierbei ist  $\kappa = 0$ . Das heißt, die Wellenfunktion ist in den äußeren Bereichen I und III konstant. Die Konstante muß Null sein, da die Wellenfunktion sonst nicht normierbar wäre. Da die Wellenfunktion und deren Ableitungen bei  $\pm L/2$  stetig sein muß folgt, daß die Wellenfunktion überall identisch Null ist: die Stetigkeit verlangt, daß die Wellenfunktion bei  $x = \pm L/2$  Null ist. Damit ist das Problem identisch zu dem Potentialtopfproblem mit unendlich hohen Wänden. Hiervon wissen wir aber bereits, daß die Wellenfunktionen an den Potentialwänden verschwinden nicht aber ihre Ableitungen; außer für den Fall, daß die Wellenfunktion identisch verschwindet. Dies ist aber keine physikalisch akzeptable Lösung. Das heißt, es gibt keine Lösung zu  $E = 0$ . Wir haben deshalb die Einschränkung  $V_0 < E < 0$ .

Aus dem Abschnitt (3.11.6) wissen wir, daß die Wellenfunktionen in einem symmetrischen Potential symmetrisch oder anti-symmetrisch sein müssen. Die Wellenfunktionen lautet dann

$$\text{symmetrisch} \quad \psi_s(x) = \begin{cases} A_s e^{\kappa x} & ; x \leq -\frac{L}{2} \\ B_s \cos(kx) & ; -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2} \\ A_s e^{-\kappa x} & ; x \geq \frac{L}{2} \end{cases} \quad (4.45a)$$

$$\text{anti-symmetrisch} \quad \psi_a(x) = \begin{cases} A_a e^{\kappa x} & ; x \leq -\frac{L}{2} \\ B_a \sin(kx) & ; -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2} \\ -A_a e^{-\kappa x} & ; x \geq \frac{L}{2} \end{cases} \quad (4.45b)$$

Nun werten wir die Randbedingungen zur Bestimmung der Konstanten

aus

$$\left. \begin{aligned} \psi_s(\frac{L}{2}) : \quad A_s e^{-\kappa(\frac{L}{2})} &= B_s \cos(kL/2) \\ \psi'_s(\frac{L}{2}) : \quad -A_s e^{-\kappa(\frac{L}{2})} &= -\frac{k}{\kappa} B_s \sin(kL/2) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \tan(kL/2) = \frac{\kappa}{k} \quad (4.46a)$$

$$\left. \begin{aligned} \psi_a(\frac{L}{2}) : \quad -A_a e^{-\kappa(\frac{L}{2})} &= B_a \sin(kL/2) \\ \psi'_a(\frac{L}{2}) : \quad A_a e^{-\kappa(\frac{L}{2})} &= \frac{k}{\kappa} B_a \cos(kL/2) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \tan(kL/2) = -\frac{k}{\kappa} \quad (4.46b)$$

Diese beiden Gleichungen liefern die Quantisierungsbedingungen für die erlaubten Energieeigenwerte. Für die weitere Analyse ist es sinnvoll, eine neue Variable  $\eta = kL/2$  einzuführen und  $E$  über Gl. (4.43) hierdurch auszudrücken

$$\begin{aligned} k^2 &= \frac{4}{L^2} \eta^2 = \frac{2m}{\hbar^2} \left( |V_0| - |E| \right) \\ \Rightarrow \frac{2m}{\hbar^2} |E| &= \frac{4}{L^2} \left( \underbrace{\frac{mL^2 |V_0|}{2\hbar^2}}_{\tilde{V}_0} - \eta^2 \right) \\ \Rightarrow \frac{\kappa L}{2} &= \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}} = \sqrt{\tilde{V}_0 - \eta^2} \quad . \end{aligned}$$

Abbildung 4.8: Graphische Bestimmung der Energie-Eigenwerte im Potentialtopf. Aufgetragen ist  $\tan(\eta)$  über  $\eta \in (0, \sqrt{\tilde{V}_0})$  und außerdem die Funktionen  $-k/\kappa$  und  $\kappa/k$ . Es wurde  $\tilde{V}_0 = 100$  gewählt.

Zusammen mit Gl. (4.42) und den Bedingungsgleichungen (4.46a) und (4.46b) erhalten wir

$$\begin{array}{llll} \text{symmetrisch:} & \tan(\eta) & = \frac{\kappa L/2}{kL/2} & = \frac{\sqrt{\tilde{V}_0 - \eta^2}}{\eta} \\ \text{anti-symmetrisch:} & \tan(\eta) & = -\frac{kL/2}{\kappa L/2} & = -\frac{\eta}{\sqrt{\tilde{V}_0 - \eta^2}} \end{array} .$$

Die graphische Lösung dieser Gleichungen erhält man aus den Schnittpunkten der in Abbildung (4.8) dargestellten Kurven  $\kappa/k$  bzw.  $-k/\kappa$  mit der Kurve zu  $\tan(\eta)$  im Bereich  $0 < \eta < \sqrt{\tilde{V}_0}$ . Man erkennt, daß unabhängig von  $\tilde{V}_0$  immer ein Schnittpunkt mit der  $\kappa/k$ -Kurve auftritt. Es existiert somit mindestens immer ein symmetrischer, gebundener Zustand. Wir können auch leicht die Zahl der gebundenen Zustände bei gegebenem Potentialparameter  $\tilde{V}_0$  bestimmen. Der Tangens hat Nullstellen bei  $\eta = n\pi$ . Die Zahl der Schnittpunkte der Kurve zu  $\kappa/k$  mit  $\tan(\eta)$  nimmt immer um eins zu wenn  $\sqrt{\tilde{V}_0}$  die Werte  $n\pi$  überschreitet. Die Zahl der symmetrischen Eigenwerte ist also  $N_+ = \text{int}(\frac{\sqrt{\tilde{V}_0}}{\pi} + 1)$ . Die Zahl der Schnittpunkte der

Kurve zu  $-k/\kappa$  mit  $\tan(\eta)$  wächst um eins wenn  $\sqrt{\tilde{V}_0}$  die Werte  $n\pi + \pi/2$  überschreitet. Die Zahl der anti-symmetrischen Eigenwerte ist demnach  $N_+ = \text{int}(\frac{\sqrt{\tilde{V}_0}}{\pi} + 1/2)$ .

Zur endgültigen Festlegung der Wellenfunktion nutzen wir die Stetigkeitsbedingungen Gl. (4.46a) und Gl. (4.46b)

$$\begin{aligned} A_s &= B_s e^{\kappa L/2} \cos(kL/2) \\ A_a &= -B_a e^{\kappa L/2} \sin(kL/2) \end{aligned}$$

aus und erhalten daraus mit der dimensionslosen Länge  $\xi = x/(L/2)$

$$\Psi_s(\xi) = B_s \begin{cases} \cos(\eta) e^{\kappa(\xi+1)} & , \xi < -1 \\ \cos(\eta\xi) & , -1 \leq \xi \leq +1 \\ \cos(\eta) e^{-\kappa(\xi-1)} & , \xi > +1 \end{cases} \quad (4.47a)$$

$$\Psi_a(\xi) = B_a \begin{cases} -\sin(\eta) e^{\kappa(\xi+1)} & , \xi < -1 \\ \sin(\eta\xi) & , -1 \leq \xi \leq +1 \\ \sin(\eta) e^{-\kappa(\xi-1)} & , \xi > +1 \end{cases} \quad (4.47b)$$

Die Parameter  $B_{a/s}$  ergeben sich aus der Normierung. Die möglichen gebundenen Zustände der Potential-Mulde mit  $\tilde{V}_0 = 13$  sind in der Abbildung (4.9) dargestellt. Die Wellenfunktion zur tiefsten Energie hat keine

Abbildung 4.9: Wellenfunktionen  $\Psi_n(\xi)$  zu den drei Eigenwerten  $E_n$  des Potentialtopfes mit einer Potentialhöhe  $\tilde{V}_0 = 13$ .

Nullstelle. Die Zahl der Nullstellen ist generell  $n - 1$ , wobei die QUANTENZAHL  $n$  die erlaubten Energien  $E_n$  durchnumeriert. In Abbildung (4.9) gibt die Null-Linie der Wellenfunktionen gleichzeitig auf der rechten Achse die zugehörige Eigenenergie  $E_n$  an. In den verwendeten Einheiten befinden sich die Potentialwände bei  $\pm 1$ . Man erkennt, daß die Wellenfunktion mit steigender Quantenzahl  $n$  zunehmend aus dem Potentialbereich hinausragt.

### 4.2.3 Streuung an einem Potential

Abbildung 4.10: *Streuung an der Potential-Barriere.*

Hier soll quantenmechanisch untersucht werden, was passiert, wenn atomare Teilchen an einem Potential gestreut werden. Gebundene Zustände haben wir bereits im letzten Abschnitt abgehandelt und wir konzentrieren uns hier auf ungebundene Zustände. Wir betrachten hier sowohl den Fall einer Potential-Barriere, so wie er in Abbildung (4.10) dargestellt ist mit einem  $V_0 > 0$  als auch den Fall einer Potential-Mulde ( $V_0 < 0$ ). In beiden Fällen interessieren uns aber ungebundene Zustände, d.h. Energien  $E > \max\{0, V_0\}$ .

Es treffen Elektronen von links auf das Potential. Wir werden die Intensität  $R$  der rückgestreuten und die Intensität  $T$  der transmittierten Elektronen berechnen.  $R$  und  $T$  bezeichnet man auch als REFLEXIONSKOEFFIZIENTEN bzw. TRANSMISSIONSKOEFFIZIENTEN. Sie sind definiert als

$$R = \frac{\text{Zahl der reflektierten Teilchen}}{\text{Zahl der einfallenden Teilchen}}$$

$$T = \frac{\text{Zahl der transmittierten Teilchen}}{\text{Zahl der einfallenden Teilchen}}$$

## 1. Klassische Behandlung

Für die klassische Behandlung ist es sinnvoll, das Potential abzurunden (siehe Abbildung (4.11)), damit keine  $\delta$ -förmige Kräfte auftreten. Zu Be-

Abbildung 4.11: *Klassische Behandlung der Potentialbarriere.*

ginn, d.h. weit vor der Potential-Barriere, ist die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  gleich der Gesamtenergie  $E$ . Im Bereich des Potentials gilt  $E_{\text{kin}} = E - V(x)$ . Das Teilchen wird bekanntlich, je nach Vorzeichen des Potentials, von ihm abgebremst oder beschleunigt. Zur Ruhe kommt es im Fall  $V_{\text{max}} > E$  am Umkehrpunkt  $x_0$ , an dem  $E_{\text{kin}} = 0$ , d.h. wenn  $V(x_0) = E$ . Es müssen klassisch zwei Fälle unterschieden werden

1.  $V_0 > E \quad \Rightarrow \quad R = 1, T = 0$
2.  $V_0 < E \quad \Rightarrow \quad R = 0, T = 1$

Wenn die Gesamtenergie größer ist als die Potential-Barriere, wird das Teilchen nicht reflektiert und fliegt über die Potential-Barriere hinweg. Dies gilt insbesondere für eine Potential-Mulde ( $V_0 < 0$ ).

Ist die Potential-Barriere hingegen größer als die Gesamtenergie, so werden alle Teilchen an der Barriere reflektiert.

In diese Überlegungen ging die tatsächliche Form des Potentials gar nicht ein. Für die Quantenmechanik ist es leichter, mit dem rechteckigen Potential aus Abbildung (4.6) zu rechnen.

## 2. Quantenmechanische Behandlung

In den Bereichen I und III lautet die Schrödingergleichung

$$\psi''(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x)$$

Sie hat die allgemeine Lösung

$$\psi(x) = A_1 \cdot e^{ikx} + A_2 \cdot e^{-ikx}$$

mit der Wellenzahl  $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$  . (4.48)

Hinter der Barriere (Bereich III) kann es nur rechtslaufende Teilchen (Wellen) geben. D.h. dort muß  $A_2 = 0$  sein. Im Bereich II gilt

$$\psi''(x) = \kappa^2 \psi(x)$$

$$\Rightarrow \psi(x) = B_1 \cdot e^{\kappa x} + B_2 \cdot e^{-\kappa x}$$

mit  $\kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} = \begin{cases} |\kappa| & E \leq V_0 \\ i|\kappa| & E > V_0 \end{cases}$  . (4.49)

Die gesamte Wellenfunktion ist somit

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx} & ; x \leq -\frac{L}{2} \\ B_1 e^{\kappa x} + B_2 e^{-\kappa x} & ; -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2} \\ A_2 e^{ikx} & ; x \geq \frac{L}{2} \end{cases} .$$

Die Stetigkeitsbedingungen von  $\psi(x)$  und  $\psi'(x)$  liefern 4 Randbedingungen zur Festlegung der 5 Unbekannten. Zusätzlich müssen wir noch festlegen, wieviele Teilchen pro Zeiteinheit einfallen. Die Konstante  $A_1$  hängt direkt mit dem Strom der einfallenden Teilchen zusammen

$$\begin{aligned} j_e &:= \frac{\hbar}{m} \Im \left( \psi_e^*(x) \frac{d}{dx} \psi_e(x) \right) \\ &= \frac{\hbar}{m} \Im \left( A_1^* e^{-ikx} \cdot (ik) \cdot A_1 e^{ikx} \right) \\ &= \frac{\hbar}{m} |A_1|^2 \cdot k \end{aligned}$$

Uns interessiert

$$\begin{aligned} R &= \frac{j_r}{j_e} = \frac{|A_2|^2}{|A_1|^2} & j_e; j_r \dots \text{einfallende; reflektierte Stromdichte} \\ T &= \frac{j_t}{j_e} = \frac{|C|^2}{|A_1|^2} . \end{aligned}$$

Der Strom der einfallenden Teilchen wird experimentell vorgegeben. Wir können ihn jedoch beliebig wählen, z.B.  $A_1 = 1$ , da in  $R$  und  $T$  nur die Verhältnisse eingehen.

Es bleibt also als Lösung

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + A e^{-ikx} & ; x \leq \frac{-L}{2} \\ B_1 e^{\kappa x} + B_2 e^{-\kappa x} & ; -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2} \\ C e^{ikx} & ; x \geq \frac{L}{2} \end{cases} . \quad (4.50)$$

Nun werden die Randbedingungen zur Bestimmung der restlichen Konstanten ausgewertet

$$\psi\left(-\frac{L}{2}\right) : e^{ik\left(-\frac{L}{2}\right)} + A \cdot e^{-ik\left(-\frac{L}{2}\right)} = B_1 \cdot e^{\kappa\left(-\frac{L}{2}\right)} + B_2 \cdot e^{-\kappa\left(-\frac{L}{2}\right)}$$

$$\psi\left(\frac{L}{2}\right) : C \cdot e^{ik\left(\frac{L}{2}\right)} = B_1 \cdot e^{\kappa\left(\frac{L}{2}\right)} + B_2 \cdot e^{-\kappa\left(\frac{L}{2}\right)}$$

$$\psi'\left(-\frac{L}{2}\right) : e^{-ik\frac{L}{2}} - A e^{ik\frac{L}{2}} = -i\rho(B_1 e^{-\kappa\frac{L}{2}} - B_2 e^{\kappa\frac{L}{2}})$$

$$\psi'\left(\frac{L}{2}\right) : C e^{ik\frac{L}{2}} = -i\rho(B_1 e^{\kappa\frac{L}{2}} - B_2 e^{-\kappa\frac{L}{2}})$$

mit  $\rho := \frac{\hbar}{k}$ . In Matrixschreibweise und mit der Abkürzung  $q = e^{\kappa L}$  folgt

$$i) \quad \begin{pmatrix} e^{-ik\frac{L}{2}} \\ 0 \end{pmatrix} + e^{ik\frac{L}{2}} \begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} q^{-\frac{1}{2}} & q^{\frac{1}{2}} \\ q^{\frac{1}{2}} & q^{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix}}_{=: \mathcal{M}} \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \end{pmatrix}$$

$$ii) \quad \begin{pmatrix} e^{-ik\frac{L}{2}} \\ 0 \end{pmatrix} - e^{ik\frac{L}{2}} \begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix} = i\rho \underbrace{\begin{pmatrix} -q^{-\frac{1}{2}} & q^{\frac{1}{2}} \\ q^{\frac{1}{2}} & -q^{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix}}_{=: \mathcal{N}} \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} .$$

Das Inverse der Matrix  $\mathcal{M}$  lautet

$$\mathcal{M}^{-1} = \frac{1}{(q - q^{-1})} \begin{pmatrix} -q^{-\frac{1}{2}} & q^{\frac{1}{2}} \\ q^{\frac{1}{2}} & -q^{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix} = \frac{1}{(q - q^{-1})} \mathcal{N}$$

Wir multiplizieren  $i)$  von links mit  $\mathcal{M}^{-1} \Rightarrow$

$$\begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} = \mathcal{M}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} e^{-ik\frac{L}{2}} \\ 0 \end{pmatrix} + e^{ik\frac{L}{2}} \mathcal{M}^{-1} \begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix} \quad (4.51)$$

und setzen das Ergebnis in *ii*) ein. Mit Abkürzungen  $\text{sh} := \sinh(\kappa L)$  und  $\text{ch} := \cosh(\kappa L)$  führt das zu

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} e^{-ik\frac{L}{2}} \\ 0 \end{pmatrix} - e^{ik\frac{L}{2}} \begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix} &= i\rho\mathcal{N}\mathcal{M}^{-1} \begin{pmatrix} e^{-ik\frac{L}{2}} \\ 0 \end{pmatrix} + e^{ik\frac{L}{2}} i\rho\mathcal{N}\mathcal{M}^{-1} \begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix} \\ e^{ik\frac{L}{2}} \left( \hat{\mathbb{1}} + i\rho\mathcal{N}\mathcal{M}^{-1} \right) \begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix} &= \left( \hat{\mathbb{1}} - i\rho\mathcal{N}\mathcal{M}^{-1} \right) \begin{pmatrix} e^{-ik\frac{L}{2}} \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Wir erhalten somit für die Koeffizienten  $A$  und  $C$  das Zwischenergebnis

$$\begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix} = e^{-ikL} \underbrace{\left( \hat{\mathbb{1}} + i\rho\mathcal{N}\mathcal{M}^{-1} \right)^{-1} \left( \hat{\mathbb{1}} - i\rho\mathcal{N}\mathcal{M}^{-1} \right)}_K \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad . \quad (4.52)$$

Nun gilt es, die Matrix  $K$  zu berechnen. Dazu benötigen wir zunächst

$$\mathcal{N} \cdot \mathcal{M}^{-1} = \frac{1}{q - q^{-1}} \mathcal{N}^2 = \frac{1}{q - q^{-1}} \begin{pmatrix} q + q^{-1} & -2 \\ -2 & q + q^{-1} \end{pmatrix} = \frac{1}{\text{sh}} \begin{pmatrix} \text{ch} & -1 \\ -1 & \text{ch} \end{pmatrix} \quad .$$

Daraus erhalten wir

$$\begin{aligned} \left( \hat{\mathbb{1}} - i\rho\mathcal{N}\mathcal{M}^{-1} \right) &= \begin{pmatrix} 1 - \frac{i\rho\text{ch}}{\text{sh}} & +\frac{i\rho}{\text{sh}} \\ +\frac{i\rho}{\text{sh}} & 1 - \frac{i\rho\text{ch}}{\text{sh}} \end{pmatrix} \\ \left( \hat{\mathbb{1}} + i\rho\mathcal{N}\mathcal{M}^{-1} \right)^{-1} &= \begin{pmatrix} 1 + \frac{i\rho\text{ch}}{\text{sh}} & -\frac{i\rho}{\text{sh}} \\ -\frac{i\rho}{\text{sh}} & 1 + \frac{i\rho\text{ch}}{\text{sh}} \end{pmatrix}^{-1} \\ &= \frac{1}{\det} \begin{pmatrix} 1 + \frac{i\rho\text{ch}}{\text{sh}} & \frac{i\rho}{\text{sh}} \\ \frac{i\rho}{\text{sh}} & 1 + \frac{i\rho\text{ch}}{\text{sh}} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad .$$

Mit der Determinanten der Matrix  $(\hat{\mathbb{1}} + i\rho\mathcal{N}\mathcal{M}^{-1})$

$$\det = \left( 1 + \frac{i\rho\text{ch}}{\text{sh}} \right)^2 + \frac{\rho^2}{\text{sh}^2} = 1 + 2\frac{i\rho\text{ch}}{\text{sh}} - \rho^2 \frac{\text{ch}^2 - 1}{\text{sh}^2} = 1 - \rho^2 + 2\frac{i\rho\text{ch}}{\text{sh}}$$

berechnet sich die Matrix  $K$  zu

$$K = \frac{\text{sh}}{(1 - \rho^2) + 2\frac{i\rho\text{ch}}{\text{sh}}} \begin{pmatrix} (1 + \rho^2) & 2\frac{i\rho}{\text{sh}} \\ 2\frac{i\rho}{\text{sh}} & (1 + \rho^2) \end{pmatrix} \quad .$$

Mit Gl. (4.52) und Gl. (4.51) lauten die Koeffizienten

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix} &= \frac{e^{-ikL}}{(1 - \rho^2)\text{sh} + 2i\rho\text{ch}} \begin{pmatrix} (1 + \rho^2)\text{sh} \\ 2i\rho \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} &= \frac{e^{-ikL/2}}{(1 - \rho^2)\text{sh} + 2i\rho\text{ch}} \mathcal{M}^{-1} \begin{pmatrix} (1 - \rho^2)\text{sh} + 2i\rho\text{ch} + (1 + \rho^2)\text{sh} \\ 2i\rho \end{pmatrix} \\ &= \frac{2e^{-ikL/2}}{(1 - \rho^2)\text{sh} + 2i\rho\text{ch}} \mathcal{M}^{-1} \begin{pmatrix} \text{sh} + i\rho\text{ch} \\ i\rho \end{pmatrix} . \end{aligned}$$

Das führt zu dem Endergebnis

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{Z} e^{-ikL} (1 + \rho^2) \sinh(\kappa L) \\ C &= \frac{1}{Z} i 2\rho e^{-ikL} \\ B_1 &= -\frac{1}{Z} e^{-ikL/2} (1 - i\rho) e^{-\kappa L/2} \\ B_2 &= \frac{1}{Z} e^{-ikL/2} (1 + i\rho) e^{+\kappa L/2} \\ Z &= (1 - \rho^2) \sinh(\kappa L) + 2i\rho \cosh(\kappa L) . \end{aligned} \tag{4.53}$$

Daraus erhält man

#### REFLEXIONS- UND TRANSMISSIONSKOEFFIZIENT

$$\begin{aligned} R = |A|^2 &= \frac{(1 + \rho^2)^2 \cdot \sinh^2(\kappa L)}{(1 + \rho^2)^2 \sinh^2(\kappa L) + 4\rho^2} \\ T = |C|^2 &= \frac{4\rho^2}{(1 + \rho^2)^2 \sinh^2(\kappa L) + 4\rho^2} = 1 - R . \end{aligned} \tag{4.54}$$

Die wegen der Stromerhaltung  $j_e = j_t + j_r$  notwendige Summenregel

$R + T = 1$  ist offensichtlich erfüllt. Die Ergebnisse hängen ab von

$$\begin{aligned}
 \kappa \cdot L &= \lambda \cdot \sqrt{1 - \epsilon} \\
 \rho &= \frac{\kappa}{k} = \sqrt{\frac{1 - \epsilon}{\epsilon}} \\
 \lambda &= \frac{L}{\frac{\hbar}{\sqrt{2mV_0}}} \\
 \epsilon &= \frac{E}{V_0}
 \end{aligned} \tag{4.55}$$

Von den ursprünglich 3 Parametern des Problems,  $L$ ,  $V_0$  und  $E$  gibt es zwei relevante, dimensionslose Parameterkombinationen,  $\lambda$  und  $\epsilon$ . Wir werden die beiden Fälle, die sich auch klassisch unterscheiden, nämlich

1. hohe Potential-Barriere ( $V_0 > E > 0$ )
  2. niedrige Potential-Barriere mit  $E > V_0 > 0$  oder Potential-Mulde  $E > 0 > V_0$ ,
- im folgenden separat diskutieren.

#### A. Streuung an einer hohen Potential-Barriere ( $V_0 > E > 0$ )

Wir betrachten zunächst den Fall, daß die Energie des Teilchens klassisch nicht ausreicht, die Barriere zu überwinden ( $T = 0$  und  $R = 1$ ). Die Situation ist in Abb.(4.12) skizziert. Wegen  $1 > \epsilon > 0$  folgt  $k \in \mathbb{R}$  und  $\kappa \in \mathbb{R}$ .

Abbildung 4.12: *Energie geringer als Potential-Barriere.*

Das heißt, die Wellenfunktion zeigt oszillierendes Verhalten außerhalb des Barrieren-Bereichs und einen exponentiellen Abfall<sup>2</sup> im Barrieren-Bereich. Wie die obige Rechnung gezeigt hat, gibt es quantenmechanisch – im Widerspruch zur klassischen Erwartung – dennoch eine nicht-verschwindende

---

<sup>2</sup>Der exponentiell ansteigende Beitrag verschwindet nicht, wird aber vom abfallenden Teil dominiert.

Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen die Potentialbarriere überwindet. Man spricht vom TUNNELEFFEKT. In den Gleichungen (4.54) und (4.55) sind alle Größen reell.

Wir betrachten den Spezialfall einer sehr breiten und/oder hohen Barriere

$$\begin{aligned} \kappa \cdot L &>> 1 \\ \text{bzw.} \\ \sqrt{\frac{2m}{\hbar}} L^2 V_0 \sqrt{1 - \frac{E}{V_0}} &>> 1 \end{aligned} .$$

In diesem Fall kann  $\sinh(\kappa L)$  und  $T$  in Gl. (4.54) durch

$$\begin{aligned} \sinh^2(\kappa L) &= \frac{e^{2\kappa L} + e^{-2\kappa L} + 2}{4} \cong \frac{e^{2\kappa L}}{4} \gg 1 \\ \Rightarrow T &\cong \left(\frac{4\rho^2}{1 + \rho^2}\right)^2 e^{-2\kappa L} \end{aligned}$$

angenähert werden. Das bedeutet, der Transmissionskoeffizient verschwindet exponentiell mit der Barrierenbreite und der Barrierenhöhe. Er wird aber nur Null für unendlich breite oder unendlich hohe Potentialbarrieren.

Wir betrachten nun zwei Anwendungen des Tunneleffektes

### Raster-Tunnel-Mikroskop

Nobelpreis 1986 H.Rohrer, G.Binnig (IBM-Rüschlikon)

Beim Scanning Tunneling Mikroskop (STM) wird eine Metallspitze über eine Probenoberfläche mittels „Piezoantrieb“ geführt, siehe Abbildung (4.13). Die leitende (oder leitend gemachte) Probe wird zeilenweise abgetastet. Zwischen der Spitze und der Probe wird ein Potential angelegt, wodurch ein „Tunnel-Strom“ fließt, der vom Abstand der Spitze zur lokalen Probenoberfläche abhängt. Mit Hilfe einer Piezo-Mechanik kann die Spitze senkrecht zur Probenoberfläche bewegt werden. Es gibt verschiedene Arten, das Tunnel-Mikroskop zu betreiben. In einer Betriebsart wird die Spitze immer so nachjustiert, daß der Tunnel-Strom konstant ist. Die hierfür notwendige Verschiebung ist ein Maß für die Probenoberfläche.

Ein STM hat atomare Auflösung. Das erscheint zunächst unglaublich, da die Spitze makroskopische Dimensionen hat. Der Grund ist der,

Abbildung 4.13: *Raster-Tunnel-Mikroskop.*

daß wegen der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnel-Stromes vom Abstand, das „unterste Atom“ der Spitze den dominanten Beitrag zum Strom liefert (siehe Abbildung (4.14)).

Abbildung 4.14: *Spitze des Raster-Tunnel-Mikroskops.*

### **$\alpha$ -Zerfall**

Ein Kern kann  $\alpha$  Teilchen (2 Protonen, 2 Neutronen) emittieren. Das Potential des  $\alpha$ -Teilchens im Kern wird für kurze Abstände von der anziehenden Kernkraft und für größere Abstände von der Coulombkraft bestimmt. Ein stark vereinfachtes, effektives Potential ist in Abbildung (4.15) dargestellt. Wenn das Teilchen mit Drehimpuls  $L > 0$  herauskommt, muß noch ein Zentrifugalbeitrag berücksichtigt werden. Klassisch kann ein Zerfall nur dann stattfinden, wenn das  $\alpha$ -Teilchen auf eine Energie größer als  $V_{max}$  angeregt wird. Quantenmechanisch jedoch kann das  $\alpha$ -Teilchen die Potential-Barriere durchtunneln. Wir wollen nun eine halb-qualitative Diskussion der Lebensdauer des  $\alpha$ -Teilchens führen. Der Transmissions-

Abbildung 4.15: Potentialverlauf für  $\alpha$ -Zerfall.

koeffizient  $T = \frac{j_t}{j_e}$  hat hier die Bedeutung einer Zerfallswahrscheinlichkeit. Jedesmal, wenn das  $\alpha$ -Teilchen gegen die Barriere trifft, ist die Wahrscheinlichkeit  $T$ , daß es den Atomkern verläßt. Die kinetische Energie im Kern ist

$$\begin{aligned} E_{kin} &= E - V = E + |V_{min}| = \frac{mv^2}{2} \\ \Rightarrow \\ v &= \sqrt{\frac{2}{m}(E + |V_{min}|)} \end{aligned}$$

Die Frequenz, mit der das Teilchen immer wieder gegen die Barriere läuft, ist

$$\begin{aligned} f &= \frac{v}{2x_0} \\ &= \frac{\sqrt{2m(E + |V_{min}|)}}{2mx_0} \end{aligned}$$

Bei jedem Auftreffen auf die Barriere ist die Austrittswahrscheinlichkeit gleich  $T$ . Aus der Zerfallswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit  $f \cdot T$  errechnet sich die mittlere Lebensdauer des  $\alpha$ -Teilchens im Kern zu

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{1}{f \cdot T} \\ &= \frac{2mx_0}{T \cdot \sqrt{2m(E + |V_{min}|)}} \end{aligned}$$

Man beachte, daß das  $\alpha$ -Teilchen den Kern immer nur als Einheit verlassen kann! Es „fließt“ also nicht kontinuierlich heraus!

**B. Streuung an einer niedrigen Potential-Barriere ( $E > V_0 > 0$ ) oder Potential-Mulde ( $E > 0 > V_0$ )**

Wir betrachten nun den entgegengesetzten Fall, der in Abbildung (4.16) dargestellt ist, in dem das Teilchen klassisch nicht an der Barriere reflektiert würde ( $R = 0$ ;  $T = 1$ ), das heißt wir behandeln die Fälle  $E > V_0 > 0$  und  $E > 0 > V_0$ . Quantenmechanisch wird die uns hier interessierende

Abbildung 4.16: *Energie größer als Potential-Barriere.*

Situation ebenfalls durch die Gleichungen (4.54) und (4.55) beschrieben. Es werden allerdings einige Parameter imaginär und es ist sinnvoll dies explizit zu berücksichtigen. Es sind die Fälle  $\epsilon > 1$  und  $\epsilon < 0$  möglich. Für beide Fälle wird aus Gl. (4.54) und Gl. (4.55)

REFLEXIONS- UND TRANSMISSIONSKOEFFIZIENT ( $E > \max\{0, V_0\}$ )

$$T = \frac{4\rho^2}{(1 - \rho^2)^2 \sin^2(\kappa L) + 4\rho^2} \quad (4.56)$$

$$R = 1 - T$$

$$\begin{aligned}
\kappa \cdot L &= \lambda \cdot \sqrt{|1 - \epsilon|} \\
\rho &= \frac{\kappa}{k} = \sqrt{\left| \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \right|} \\
\lambda &= \frac{L}{\frac{\hbar}{\sqrt{2m|V_0|}}} \\
\epsilon &= \frac{E}{V_0}
\end{aligned} \tag{4.57}$$

Im Barrierenbereich gibt es nun auch eine oszillierende Lösung

$$\psi_{II} = B_1 e^{i|\kappa|x} + B_2 e^{-i|\kappa|x}$$

mit 
$$|\kappa| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)} \quad .$$

Quantenmechanisch wird der klassische Wert  $T = 1$  (bzw.  $R = 0$ ) immer dann erreicht, wenn  $\sin |\kappa L| = 0$ , bzw.  $|\kappa|L = n\pi$ . Anschaulich bedeutet das, daß die Barrierenbreite ein halbzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\rho = 2\pi/\kappa$  ist und die Welle in die Potentialbarriere „hineinpaßt“. Würde man die Ausbreitung eines Wellenpakets untersuchen, würde man finden, daß das Teilchen in diesen Fällen besonders lange im Potentialbereich anzutreffen ist. Dieses Phänomen nennt man Streuresonanz. In Abbildung (4.17) ist der Transmissionskoeffizient einmal als Funktion der reduzierten Energie  $\epsilon$  und einmal als Funktion der reduzierten Länge  $\lambda$  aufgetragen. Im letzten Bild erkennt man das Resonanzphänomen. Da obige Überlegungen auch für  $V_0 < 0$  gelten, besagt die q.m. Rechnung, daß es auch an Potentialtöpfen Reflexionen am Potentialrand gibt. Dies wäre klassisch keinesfalls möglich.

Abbildung 4.17: Transmissionskoeffizient in Abhängigkeit von  $\epsilon$  für  $\lambda = 7$  (oberes Bild) und als Funktion von  $\lambda$  für  $\epsilon = 1.05$  (unteres Bild).

#### 4.2.4 Aufenthaltswahrscheinlichkeiten

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines quantenmechanischen Teilchens im Intervall  $(x, x + dx)$  errechnet sich aus den Gleichungen (4.50)

$$I) \quad |\psi(x)|^2 = 1 + |A|^2 + 2 \underbrace{\Re(A^* e^{2ikx})}_{|A| \cos(2kx - \varphi)}$$

$$A = |A| \cdot e^{i\varphi}$$

$$R = |A|^2$$

$$|\psi(x)|^2 = 1 + R + 2\sqrt{R} \cos(2kx - \varphi)$$

$$II) \quad |\psi(x)|^2 = |B_1|^2 e^{2\kappa x} + |B_2|^2 e^{-2\kappa x} + 2\Re(B_1^* B_2)$$

$$III) \quad |\psi(x)|^2 = |C|^2 = T = 1 - R$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist in Abbildung (4.18) für die drei diskutierten Fälle aufgetragen.

Im Gebiet *I*) entstehen durch Reflexionen an der Potential-Barriere auch Wellen, die nach links laufen. Daraus resultiert eine Interferenz, die, wie in Abbildung (4.18) dargestellt, zu einer oszillierenden Aufenthaltswahrscheinlichkeit führt.

Im Gebiet *II*) hängt es davon ab, ob  $E < V_0$  oder  $E > V_0$ , also ob  $\kappa$  reell oder imaginär ist. Wenn  $\kappa$  reell ist, so findet man ein exponentielles Abklingen. Wenn  $\kappa$  aber imaginär ist, so beobachtet man auch im Bereich der Potentialbarriere oszillierendes Verhalten.

Im Gebiet *III*) läuft die Welle nur nach rechts, es kann also keine Interferenz geben. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist überall konstant.

Wir haben hier nur den eher unrealistischen Fall behandelt, daß die einlaufenden Teilchen im Impulseigenzustand präpariert werden und räumlich völlig unbestimmt sind. Der interessantere Fall ist sicherlich der, daß die einfallenden Teilchen als Wellenpaket präpariert werden. Die mathematische Behandlung ist dann wesentlich komplizierter, liefert aber dieselben Reflexions- und Transmissionskoeffizienten. Die Rechnung kann im Buch von Shankhar nachgelesen werden.

Abbildung 4.18: Aufenthaltswahrscheinlichkeiten beim Streuproblem für die drei diskutierten Fälle  $V_0 > E > 0$ ,  $E > V_0 > 0$  und  $E > 0 > V_0$ .

# Kapitel 5

## Drehungen und Drehimpulsoperator

Wir haben bereits mehrfach gesehen, daß Transformationen, z.B. Translation und Zeitentwicklung, in der Q.M. durch unitäre Operatoren beschrieben werden. Was Drehungen anbelangt, so kennen wir deren Wirkung im Raum der Spin- $\frac{1}{2}$  Zustände. Diese Überlegungen sollen nun auf beliebige Zustände in der Koordinaten-Darstellung erweitert werden.

**Definition:**  $R_\alpha(\varphi)$  : Drehung um die Achse  $x_\alpha$  um den Winkel  $\varphi$ .

Der zugehörige unitäre Operator kann allgemein angesetzt werden als

$$\hat{U}(R_\alpha(\varphi)) = e^{-\frac{i}{\hbar}\varphi\hat{J}_\alpha} \quad . \quad (5.1)$$

Hierbei ist  $\hat{J}_\alpha$  der Erzeuger der Drehung, d.h. der Drehimpulsoperator. Die Drehungen bilden eine Gruppe (Drehgruppe). Das heißt insbesondere, daß das Produkt von Drehungen wieder eine Drehung um eine geeigneten Drehachse und einen geeignete Drehwinkel ist.

Bevor wir die Erzeuger der Drehungen spezifizieren können, benötigen wir einige Eigenschaften der Drehmatrizen im  $\mathbb{R}^3$ .

### 5.1 Drehmatrizen im $\mathbb{R}^3$

Drehungen können durch Drehmatrizen  $R$  dargestellt werden, die einen Vektor  $\vec{x} \in \mathbb{R}^3$  auf  $\vec{x}' = R\vec{x}$  abbilden. Die Drehungen um die drei kartesi-

schen Achsen  $x_1, x_2, x_3$  sind bekanntlich

$$R_x(\varphi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi & -\sin \varphi \\ 0 & \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

$$R_y(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & 0 & \sin \varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \varphi & 0 & \cos \varphi \end{pmatrix}$$

$$R_z(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} .$$

## 5.2 Vertauschungsrelationen von Drehungen

Wir beschränken uns in den folgenden Überlegungen auf infinitesimale Winkel. Es genügt daher, die führenden Terme der Reihenentwicklungen  $\cos \varphi = 1 - \frac{\varphi^2}{2} + O(\varphi^4)$  und  $\sin \varphi = \varphi + O(\varphi^3)$  zu verwenden. Wir untersuchen nun ganz spezielle Sequenzen von Drehungen, die Aufschluß über die Vertauschungsrelationen der Drehimpulsoperatoren liefern werden

$$R_y(-\varphi) \cdot R_x(-\varphi) \cdot R_y(\varphi) R_x(\varphi) \quad .$$

Diese Operation wäre identisch der Einheitsoperation, wenn Drehungen vertauschten. Die sequentielle Drehung wird durch Multiplikation der zugehörigen Drehmatrizen berechnet. Terme der Ordnung  $O(\varphi^3)$  werden vernachlässigt.

$$\begin{aligned} R_y(\varphi) R_x(\varphi) &= \begin{pmatrix} 1 - \frac{\varphi^2}{2} & 0 & \varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\varphi & 0 & 1 - \frac{\varphi^2}{2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \frac{\varphi^2}{2} & -\varphi \\ 0 & \varphi & 1 - \frac{\varphi^2}{2} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 - \frac{\varphi^2}{2} & \varphi^2 & \varphi \\ 0 & 1 - \frac{\varphi^2}{2} & -\varphi \\ -\varphi & \varphi & 1 - \varphi^2 \end{pmatrix} . \end{aligned}$$

Wir erhalten  $R_y(-\varphi) \cdot R_x(-\varphi)$  indem wir  $\varphi$  durch  $-\varphi$  ersetzen

$$R_y(-\varphi) R_x(-\varphi) = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\varphi^2}{2} & \varphi^2 & -\varphi \\ 0 & 1 - \frac{\varphi^2}{2} & \varphi \\ \varphi & -\varphi & 1 - \varphi^2 \end{pmatrix} .$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned}
R_y(-\varphi)R_x(-\varphi)R_y(\varphi)R_x(\varphi) &= \begin{pmatrix} 1 - \frac{\varphi^2}{2} & \varphi^2 & -\varphi \\ 0 & 1 - \frac{\varphi^2}{2} & \varphi \\ \varphi & -\varphi & 1 - \varphi^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 - \frac{\varphi^2}{2} & \varphi^2 & \varphi \\ 0 & 1 - \frac{\varphi^2}{2} & -\varphi \\ -\varphi & \varphi & 1 - \varphi^2 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} 1 - \varphi^2 + \varphi^2 & \varphi^2 + \varphi^2 - \varphi^2 & \varphi - \varphi \\ -\varphi^2 & 1 - \varphi^2 + \varphi^2 & -\varphi + \varphi \\ \varphi - \varphi & -\varphi + \varphi & \varphi^2 + \varphi^2 + 1 - 2\varphi^2 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} 1 & \varphi^2 & 0 \\ -\varphi^2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

$$R_y(-\varphi)R_x(-\varphi)R_y(\varphi)R_x(\varphi) = R_z(-\varphi^2) \quad .$$

Das heißt, wenn wir zunächst um die x-Achse und dann um die y-Achse um den Winkel  $\varphi$  drehen und anschließend die gleiche Sequenz mit Drehwinkel  $-\varphi$  wiederholen, so resultiert daraus nicht die Identität, sondern eine Drehung um die z-Achse um den Winkel  $-\varphi^2$ . Ganz analog erhalten wir

$$\begin{aligned}
R_z(-\varphi)R_y(-\varphi)R_z(\varphi)R_y(\varphi) &= R_x(-\varphi^2) \\
R_x(-\varphi)R_z(-\varphi)R_x(\varphi)R_z(\varphi) &= R_y(-\varphi^2) \quad .
\end{aligned}$$

Somit gilt allgemein

$$R_\beta(-\varphi)R_\alpha(-\varphi)R_\beta(\varphi)R_\alpha(\varphi) = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}R_\gamma(-\varphi^2) + O(\varphi^3) \quad (5.3)$$

Wenn wir nun diese Drehungen an einem Quantensystem durchführen, müssen beide Seiten von Gleichung (5.3) physikalisch zum selben Ergebnis führen. D.h.

$$U(R_\beta(-\varphi))U(R_\alpha(-\varphi))U(R_\beta(\varphi))U(R_\alpha(\varphi)) \stackrel{!}{=} e^{i\omega_{\alpha\beta}}U(\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}R_\gamma(-\varphi^2)) \quad (5.4)$$

wobei  $\omega_{\alpha\beta}$  noch unbestimmte Phasen sind. Für kleine Drehwinkel  $\varphi$  kann die linke Seite der Gleichung (5.4) in eine Reihe entwickelt werden. Wir kennzeichnen die Operatoren vorläufig mit  $\tilde{J}_\alpha$  und vernachlässigen wieder Terme der Ordnung  $O(\varphi^3)$

$$\begin{aligned}
(1 + i\frac{\varphi}{\hbar}\tilde{J}_\beta - \frac{1}{2}(\frac{\varphi}{\hbar})^2\tilde{J}_\beta^2)(1 + i\frac{\varphi}{\hbar}\tilde{J}_\alpha - \frac{1}{2}(\frac{\varphi}{\hbar})^2\tilde{J}_\alpha^2) & \quad * \\
(1 - i\frac{\varphi}{\hbar}\tilde{J}_\beta - \frac{1}{2}(\frac{\varphi}{\hbar})^2\tilde{J}_\beta^2)(1 - i\frac{\varphi}{\hbar}\tilde{J}_\alpha - \frac{1}{2}(\frac{\varphi}{\hbar})^2\tilde{J}_\alpha^2) & \quad (5.5)
\end{aligned}$$

Ausmultiplizieren liefert

$$\begin{aligned}
& 1 + \frac{i\varphi}{\hbar} \underbrace{(\tilde{J}_\beta + \tilde{J}_\alpha - \tilde{J}_\beta - \tilde{J}_\alpha)}_{=0} - \frac{1}{2} \left(\frac{\varphi}{\hbar}\right)^2 (\tilde{J}_\beta^2 + \tilde{J}_\alpha^2 + \tilde{J}_\beta^2 + \tilde{J}_\alpha^2) \\
& + \left(\frac{i\varphi}{\hbar}\right)^2 \left( \tilde{J}_\beta \tilde{J}_\alpha - \tilde{J}_\beta^2 - \tilde{J}_\beta \tilde{J}_\alpha - \tilde{J}_\alpha \tilde{J}_\beta - \tilde{J}_\alpha^2 + \tilde{J}_\beta \tilde{J}_\alpha \right) \\
& = 1 + \left(\frac{\varphi}{\hbar}\right)^2 [\tilde{J}_\alpha, \tilde{J}_\beta] \quad . \tag{5.6}
\end{aligned}$$

Auch die rechte Seite von 5.4 entwickeln wir bis zur Ordnung  $O(\varphi^2)$ . Wir wissen bislang von  $\omega_{\alpha\beta}$  lediglich, daß diese Phase mit  $\varphi \rightarrow 0$  ebenfalls gegen Null geht. Es wird sich im nachhinein herausstellen, daß  $\omega_{\alpha\beta}$  von der Ordnung  $O(\varphi^2)$  ist. Wir entwickeln also die rechte Seite von 5.4 in  $\varphi$  und  $\omega$

$$1 - \frac{\omega_{\alpha\beta}^2}{2} + i \left( \frac{\varphi^2}{\hbar} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \tilde{J}_\gamma + \omega_{\alpha\beta} \hat{\mathbb{1}} \right) \tag{5.7}$$

(5.6) und (5.7) müssen aufgrund von (5.4) gleich sein. Es folgt daraus

$$\omega_{\alpha\beta} = O(\varphi^2)$$

$$[\tilde{J}_\alpha, \tilde{J}_\beta] = i\hbar(\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \tilde{J}_\gamma + \tilde{\omega}_{\alpha\beta} \hat{\mathbb{1}})$$

mit

$$\tilde{\omega}_{\alpha\beta} = \frac{\hbar}{\varphi^2} \omega_{\alpha\beta} \quad .$$

Wir wissen bereits

$$[\tilde{J}_\alpha, \tilde{J}_\beta] = -[\tilde{J}_\beta, \tilde{J}_\alpha]$$

$\Rightarrow$

$$\tilde{\omega}_{\alpha\beta} = -\tilde{\omega}_{\beta\alpha} := \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} d_\gamma$$

$\Rightarrow$

$$[\tilde{J}_\alpha, \tilde{J}_\beta] = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} (\tilde{J}_\gamma + d_\gamma \hat{\mathbb{1}}) \quad .$$

Die Drehoperatoren sind nicht eindeutig. Die Willkür der Phase spiegelt sich in  $d_\gamma$  wieder. Wir haben die Freiheit, eine beliebige Wahl zu treffen. Mit dem Operator

$$\hat{J}_\alpha = \tilde{J}_\alpha + d_\alpha \hat{\mathbb{1}}$$

wird die Vertauschungsrelation besonders einfach

## VERTAUSCHUNGSRELATIONEN DER DREHIMPULSOPERATOREN

$$[\hat{J}_\alpha, \hat{J}_\beta] = i\hbar\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{J}_\gamma \quad . \quad (5.8)$$

Es ist Konvention, diese Operatoren zu verwenden. Auf die physikalischen Ergebnisse hätte eine andere Wahl des Phasenfaktors keinen Einfluß. Wir werden im folgenden kein Dach mehr auf den Drehimpulsoperatoren benötigen, da es keine Verwechslung geben kann.

### 5.3 Skalare und Vektor-Operatoren

Wir führen eine Messung durch und das System befinde sich im Eigenzustand  $|\psi\rangle$  der Observablen  $A$

$$\hat{A} |\psi\rangle = a |\psi\rangle \quad .$$

Wir wissen dann, daß in einer unmittelbar anschließenden Messung mit Sicherheit wieder der Eigenwert  $a$  gemessen wird. Nun gehen wir bei der zweiten Messung zu einem mit  $R$  gedrehten Koordinatensystem über. Dabei geht der hermitesche Operator der Observablen über in  $\hat{A}'$  und der Zustandsvektor  $|\psi\rangle$  wird zu  $|\psi'\rangle = U(R)|\psi\rangle$ . Die Eigenwertgleichung im gedrehten System lautet dann

$$\begin{aligned} \hat{A}' |\psi'\rangle &= a |\psi'\rangle \\ \hat{A}' U(R) |\psi\rangle &= a U(R) |\psi\rangle \\ U^\dagger(R) \hat{A}' U(R) |\psi\rangle &= a |\psi\rangle \quad . \end{aligned}$$

Diese Überlegung gilt für alle Eigenvektoren. Da sie eine vollständige Basis bilden gilt somit  $U^\dagger(R) \hat{A}' U(R) = A$ , bzw.

$$A' = U(R) \hat{A} U^\dagger(R) \quad .$$

Wir gehen wieder von einem infinitesimalen Drehwinkel  $d\varphi$  aus und ersetzen den unitären Operator

$$U = e^{-i \frac{d\varphi}{\hbar} L_\alpha}$$

der Drehung durch die Reihenentwicklung bis zum linearen Term in  $d\varphi$

$$\begin{aligned} \hat{A}' &= (\hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} d\varphi L_\alpha) \hat{A} (\hat{\mathbb{1}} + \frac{i}{\hbar} d\varphi L_\alpha) \\ \hat{A}' &= \hat{A} - \frac{i}{\hbar} d\varphi [L_\alpha, \hat{A}] \end{aligned}$$

Wenn  $\hat{A}$  ein skalarer Operator ist, ist er invariant gegen Drehungen, d.h.  $\hat{A}' = \hat{A}$ . Aus Gl. (5.9) folgt dann

SKALARE OPERATOREN $\hat{A}$
$[L_\alpha, \hat{A}] = 0 \quad .$

Wenn der Operator  $\vec{\hat{A}}$  Vektor-Charakter haben soll, stellt er eine Menge von drei Operatoren (z.B. in kartesischen Koordinaten  $\hat{A}_x, \hat{A}_y, \hat{A}_z$ ) dar, die sich bei Drehung entsprechend transformieren müssen. Die Projektion des 'Vektors'  $\vec{\hat{A}}$  auf die durch den Einheitsvektor  $\vec{n}$  charakterisierte Richtung liefert  $\hat{A}_n := \vec{n} \cdot \vec{\hat{A}}$ . Bei Drehung geht  $\vec{n}$  über in  $\vec{n}' = R \vec{n}$ . Entsprechend geht die Komponente des Operators bei der Drehung über in  $\hat{A}'_n = \vec{n}' \cdot \vec{\hat{A}}$ . Wir betrachten nun konkret Drehungen um die  $x$ -Achse um den Winkel  $d\varphi$  und die kartesischen Komponenten der Operatoren  $\vec{\hat{A}}$ . Gemäß Gl. (5.2) ist die zugehörige Drehmatrix

$$R_x(d\varphi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -d\varphi \\ 0 & d\varphi & 1 \end{pmatrix} .$$

Die drei kartesischen Einheitsvektoren transformieren sich bei der Drehung in

$$\begin{aligned} \vec{e}'_x &= R_x(d\varphi)\vec{e}_x = \vec{e}_x \\ \vec{e}'_y &= R_x(d\varphi)\vec{e}_y = \vec{e}_y + d\varphi \vec{e}_z \\ \vec{e}'_z &= R_x(d\varphi)\vec{e}_z = \vec{e}_z - d\varphi \vec{e}_y \end{aligned} .$$

Die Komponenten des operatorwertigen Vektors  $\hat{A}_\alpha = \vec{e}_\alpha \cdot \vec{\hat{A}}$  gehen dabei über in

$$\begin{aligned} \hat{A}'_x &= \hat{A}_x \\ \hat{A}'_y &= \hat{A}_y + d\varphi \hat{A}_z \\ \hat{A}'_z &= \hat{A}_z - d\varphi \hat{A}_y \end{aligned} .$$

Wir vergleichen das mit Gl. (5.9) und erhalten

$$\begin{aligned} [L_x, \hat{A}_x] &= 0 \\ [L_x, \hat{A}_y] &= i\hbar \hat{A}_z \\ [L_x, \hat{A}_z] &= -i\hbar \hat{A}_y \end{aligned} .$$

Das läßt sich zusammenfassen in

$$[L_x, \hat{A}_\beta] = i\hbar \varepsilon_{x\beta\gamma} \hat{A}_\gamma .$$

Wenn man die Überlegungen für Drehungen um die  $y$ - bzw.  $z$ -Richtung wiederholt findet man die allgemeine Transformationseigenschaft von

## VEKTOR-OPERATOREN

$$[L_\alpha, \hat{A}_\beta] = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{A}_\gamma \quad . \quad (5.10)$$

Die Vektoren der Orts- und Impulsoperatoren sind Vektor-Operatoren.

$$\begin{aligned} [L_\alpha, \hat{r}_\beta] &= \varepsilon_{\alpha\gamma\rho} [\hat{r}_\gamma \hat{p}_\rho, \hat{r}_\beta] \\ &= \varepsilon_{\alpha\gamma\rho} \hat{r}_\gamma \underbrace{[\hat{p}_\rho, \hat{r}_\beta]}_{-i\hbar\delta_{\rho\beta}} \\ &= -i\hbar \varepsilon_{\alpha\gamma\beta} \hat{r}_\gamma \\ &= i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{r}_\gamma \quad . \end{aligned}$$

Der Beweis, daß  $\vec{\hat{p}}$  ein Vektor-Operator ist, geht analog.

Im folgenden werden wir mehrere Formeln ableiten, deren Beweise wir in den nächsten Unterabschnitt verschieben, um den Fluß der Überlegungen nicht zu oft zu unterbrechen. Es erweist sich als sinnvoll, für einen beliebigen Vektor-Operator  $\vec{\hat{A}}$  die Definition

$$A_s = A_x + i s A_y \quad (5.11)$$

einzuführen, wobei  $s$  die Werte  $\pm 1$  annehmen kann. Diese Definition verwenden wir auch für den Drehimpulsoperator  $L$ . Vektor-Operatoren  $\vec{\hat{A}}$  haben folgende Eigenschaften

## EIGENSCHAFTEN VON VEKTOR-OPERATOREN

$$[L_z, A_s] = \pm \hbar A_s \quad (5.12a)$$

$$[L_s, A_{s'}] = (s - s') \hbar A_z \quad (5.12b)$$

$$[A_z, L_s] = s \hbar A_s \quad (5.12c)$$

Diese Eigenschaften gelten auch für  $\vec{\hat{L}}$ , da dieser selbst ein Vektor-Operator ist. Allerdings verlangt man i.d.R. zusätzlich, daß die Komponenten eines

Vektor-Operatoren untereinander vertauschen  $[A_\alpha, A_\beta] = 0$ . Insofern stellt  $L$  einen Sonderfall dar. Darüber hinaus stellt der Drehimpuls bereits in der klassischen Physik einen Pseudo-Vektor dar, da er bei Spiegelung des Koordinatensystems am Ursprung (Übergang von rechts- zu linkshändigem Koordinatensystem) keinen Vorzeichenwechsel macht.

Für Vektor-Operatoren gilt außerdem

EIGENSCHAFTEN ZWEIER VEKTOR-OPERATOREN $\vec{A}$ UND $\vec{B}$	
$\vec{A}\vec{B}$ : skalarer Operator	(5.13a)
$\vec{A} \times \vec{B}$ : Vektor-Operator	(5.13b)
$a \vec{A} + b \vec{B}$ : Vektor-Operator	(5.13c)
$a, b \in \mathbb{C}$	.

### 5.3.1 Ganzzahligkeit des Bahndrehimpulses

Die Beweis-Idee, die wir hier besprechen werden, geht auf Born und Jordan (1930) zurück. Wir gehen von einer speziellen Wahl eines Vektor-Operators aus

$$\vec{A}(l) := i(\vec{B} \times \vec{L}) - l \vec{B} \quad . \quad (5.14)$$

Hierbei ist  $l$  eine zunächst beliebige reelle Zahl und  $\vec{B}$  ein Vektor-Operator, von dem wir zunächst lediglich verlangen, daß die Komponenten von  $\vec{B}$  miteinander vertauschen  $[B_\alpha, B_\beta] = 0$ ,  $\forall \alpha, \beta$ , so wie es z.B. bei  $\vec{r}$  und  $\vec{p}$  der Fall ist. Daß es sich bei dem Operator in Gl. (5.14) um einen Vektor-Operator handelt, folgt aus Gl. (5.13b) und Gl. (5.13c).

$$A_s = -s B_z L_s + s B_s (L_z - s l) \quad (5.15a)$$

$$A_z = B_- L_+ - \vec{B}\vec{L} + B_z (L_z - l) \quad (5.15b)$$

$$[A_+, A_-] = 2 \hbar \vec{B}^2 A_z \quad (5.15c)$$

Da der Vektor-Operator  $\vec{A}$  auch auf  $r$  wirkt, müssen wir nun auch die Radial-Koordinate  $\hat{r}$  berücksichtigen. Im Hilbert-Raum  $\mathcal{H}_r$  ist  $\vec{r}^2$ ,  $\vec{L}^2$  und  $L_z$  eine v.S.k.O. mit den Eigenvektoren  $|r^2, l, m\rangle$ .

Wir wenden Gl. (5.12a), d.h.  $[L_z, A_-] = -\hbar A_-$ , auf den Eigenvektor  $|r^2, l, m = l\rangle$  an und erhalten

$$L_z(A_- |r^2, l, l\rangle) = \hbar(l-1) (A_- |r^2, l, l\rangle) \quad .$$

Das heißt,  $A_- |r^2, l, l\rangle$  ist Eigenvektor von  $L_z$  zum Eigenwert  $l-1$ . Ebenso erhalten wir aus Gl. (5.12b) zusammen mit Gl. (5.15b)

$$\begin{aligned} [L_+, A_-] |r^2, l, l\rangle &= 2\hbar \underbrace{(B_- L_+ |r^2, l, l\rangle)}_{=0} - \vec{B}\vec{L} |r^2, l, l\rangle + B_z \underbrace{(L_z - l) |r^2, l, l\rangle}_{=0} \\ &= -\vec{B}\vec{L} |r^2, l, l\rangle \end{aligned}$$

Soweit gelten alle Überlegungen für beliebige Drehimpuls-Operatoren. Nun nutzen wir die eingangs erwähnte Besonderheit der Drehimpulsoperatoren aus, daß nämlich  $\vec{r}\vec{L} = \vec{p}\vec{L} = 0$ . Mit der Forderung  $\vec{B}\vec{L} = 0$  folgt

$$\begin{aligned} L_+ A_- |r^2, l, l\rangle &= A_- L_+ |r^2, l, l\rangle = 0 \\ L_+ (A_- |r^2, l, l\rangle) &= 0 \end{aligned}$$

Somit haben wir

$$A_- |r^2, l, l\rangle = c |r^2, l-1, l-1\rangle \quad .$$

Wie weiter unten bewiesen wird, gilt

$$A_+ A_- |r^2, l, l\rangle = 2 l \vec{B}^2 |r^2, l, l\rangle \quad . \quad (5.16)$$

Das bedeutet

$$c = \begin{cases} \neq 0 & \text{für } l \neq 0 \\ 0 & \text{für } l = 0 \end{cases} \quad .$$

Das ist besonders offensichtlich für  $\vec{\hat{B}} = \vec{\hat{r}}$ . Dann kann man also durch  $n$ -maliges Anwenden von  $A_-$  auf  $|l, l\rangle$  zu Eigenvektoren  $|l - n, l - n\rangle$  mit negativen Drehimpuls-Quantenzahlen gelangen, wenn man mit halbzahligen Werten für  $l$  beginnt. Das Problem tritt nicht auf, wenn man von ganzzahligen  $l$  ausgeht, da hier  $c = 0$  für  $l = 0$  gilt. Die Bedeutung des Operators  $A_-$  als Operator, der die Drehimpulsquantenzahl um Eins verringert, kommt nur dadurch zustande, daß  $\vec{\hat{B}}\vec{\hat{L}} = 0$  ausgenutzt wurde. Das ist die Eigenschaft des Bahn-Drehimpulses, auf die eingangs hingewiesen wurde. Für Spins gibt es keinen Vektor-Operator  $\vec{\hat{B}}$  mit dieser Eigenschaft.

### 5.3.2 Beweise

Beweis von Gl. (5.12a):

$$\begin{aligned} [L_z, A_s] &= [L_z, A_x] + i s [L_z, A_y] \\ &= i\hbar\varepsilon_{z,x,y}A_y + s i^2\hbar\varepsilon_{z,y,x}A_x \\ &= i\hbar A_y + s\hbar A_x = s\hbar(A_x + i s A_y) \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Beweis von Gl. (5.12b):

$$\begin{aligned} [L_s, A_{s'}] &= [(L_x + i s L_y), A_x] + i s' [(L_x + i s L_y), A_y] \\ &= \underbrace{[L_x, A_x]}_{=0} + i s [L_y, A_x] + i s' [L_x, A_y] + i^2 s s' \underbrace{[L_y, A_y]}_{=0} \\ &= i^2 s \hbar\varepsilon_{y,x,z}A_z + i^2 s' \hbar\varepsilon_{x,y,z}A_z = (s - s') \hbar A_z \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Beweis von Gl. (5.12c):

$$\begin{aligned} [A_z, L_s] &= [A_z, L_x] + i s [A_z, L_y] \\ &= i \hbar \varepsilon_{z,x,y} A_y + s i^2 \hbar \varepsilon_{z,y,x} A_x \\ &= i \hbar A_y + s \hbar A_x = s \hbar (A_x + s i A_y) \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Beweis von Gl. (5.13a):

$$\begin{aligned}
[L_\alpha, \vec{\hat{A}}\vec{\hat{B}}] &= [L_\alpha, \hat{A}_\beta\hat{B}_\beta] = [L_\alpha, \hat{A}_\beta]\hat{B}_\beta + \hat{A}_\beta[L_\alpha, \hat{B}_\beta] \\
&= i\hbar \left( \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{A}_\gamma \hat{B}_\beta + \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{A}_\beta \hat{B}_\gamma \right) \\
&= i\hbar \left( \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{A}_\gamma \hat{B}_\beta - \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{A}_\gamma \hat{B}_\beta \right) = 0 \quad \text{q.e.d.}
\end{aligned}$$

Beweis von Gl. (5.13b):

Wir definieren  $\vec{\hat{C}} := \vec{\hat{A}} \times \vec{\hat{B}}$ .

$$\begin{aligned}
[L_\alpha, C_\beta] &= \varepsilon_{\beta\gamma\delta} [L_\alpha, A_\gamma B_\delta] \\
&= \varepsilon_{\beta\gamma\delta} \left( [L_\alpha, A_\gamma] B_\delta + A_\gamma [L_\alpha, B_\delta] \right) \\
&= i\hbar \left( \varepsilon_{\beta\gamma\delta} \varepsilon_{\alpha\gamma\rho} A_\rho B_\delta + \varepsilon_{\beta\gamma\delta} \varepsilon_{\alpha\delta\rho} A_\gamma B_\rho \right) \\
&= i\hbar \left( \varepsilon_{\beta\delta\gamma} \varepsilon_{\alpha\rho\gamma} - \varepsilon_{\beta\rho\gamma} \varepsilon_{\alpha\delta\gamma} \right) A_\rho B_\delta \\
&= i\hbar \left( \delta_{\beta\alpha} \delta_{\delta\rho} - \delta_{\beta\rho} \delta_{\alpha\delta} - \delta_{\beta\alpha} \delta_{\delta\rho} + \delta_{\beta\delta} \delta_{\alpha\rho} \right) A_\rho B_\delta \\
&= i\hbar \left( \delta_{\alpha\rho} \delta_{\beta\delta} - \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\rho} \right) A_\rho B_\delta \\
&= i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{\gamma\rho\delta} A_\rho B_\delta = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} C_\gamma \quad \text{q.e.d.}
\end{aligned}$$

Beweis von Gl. (5.13c):

Wir definieren  $\vec{\hat{D}} := \vec{\hat{A}} \times \vec{\hat{B}}$ .

$$\begin{aligned}
[L_\alpha, D_\beta] &= a [L_\alpha, A_\beta] + b [L_\alpha, A_\beta] \\
&= i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \left( a A_\gamma + b B_\gamma \right) = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} D_\gamma \quad \text{q.e.d.}
\end{aligned}$$

Beweis von Gl. (5.15a):

$$\begin{aligned}
A_s(l) &= A_x + i s A_y \\
&= i \varepsilon_{x\beta\gamma} B_\beta L_\gamma - l B_x + i s (i \varepsilon_{y\beta\gamma} B_\beta L_\gamma - l B_y) \\
&= i \varepsilon_{x\beta\gamma} B_\beta L_\gamma - s \varepsilon_{y\beta\gamma} B_\beta L_\gamma - l B_s \\
&= i B_y L_z - i B_z L_y - s B_z L_x + s B_x L_z - l B_s \\
&= s(B_x + i s B_y)L_z - s B_z (L_x + i s L_y) - l B_s \\
&= -s B_z L_s + s B_s (L_z - s l) \quad \text{q.e.d.}
\end{aligned}$$

Beweis von Gl. (5.15b):

$$\begin{aligned}
A_z &= i (B_x L_y - B_y L_x) - l B_z \\
&= i \frac{1}{4i} \left( (B_+ + B_-)(L_+ - L_-) - (B_+ - B_-)(L_+ + L_-) \right) - l B_z \\
&= \frac{1}{2} (B_- L_+ - B_+ L_-) - l B_z \\
&= \frac{1}{2} (B_- L_+ + B_- L_+ - B_- L_+ - B_+ L_-) - l B_z \\
&= B_- L_+ - \frac{1}{2} (B_- L_+ + B_+ L_-) - l B_z \\
&= B_- L_+ - (B_x L_x + B_y L_y) - l B_z \\
&= B_- L_+ - \vec{B} \vec{L} + B_z (L_z - l) \quad \text{q.e.d.}
\end{aligned}$$

Beweis von Gl. (5.15c):

$$\begin{aligned}
[A_+, A_-] &= [(-B_z L_+ + B_+(L_z - l)), (B_z L_- - B_-(L_z + l))] \\
&= \underbrace{-[B_z L_+, B_z L_-]}_{T_1} + \underbrace{[B_z L_+, B_-(L_z + l)]}_{T_2} \\
&\quad + \underbrace{[B_+(L_z - l), B_z L_-]}_{T_3} - \underbrace{[B_+(L_z - l), B_-(L_z + l)]}_{T_4}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_1 &= -[B_z L_+, B_z L_-] \\
&= -[B_z L_+, B_z] L_- - B_z [B_z L_+, L_-] \\
&= -B_z \underbrace{[L_+, B_z]}_{-\hbar B_+} L_- - \underbrace{[B_z, B_z]}_{=0} L_+ L_- - B_z^2 \underbrace{[L_+, L_-]}_{2\hbar L_z} - B_z \underbrace{[B_z, L_-]}_{-\hbar B_-} L_+ \\
&= +\hbar B_z B_+ L_- - 2\hbar B_z^2 L_z + \hbar B_z B_- L_+
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_2 &= [B_z L_+, B_-(L_z + l)] \\
&= B_z [L_+, B_-(L_z + l)] + [B_z, B_-(L_z + l)] L_+ \\
&= B_z B_- \underbrace{[L_+, (L_z + l)]}_{-\hbar L_+} + B_z \underbrace{[L_+, B_-]}_{2\hbar B_z} (L_z + l) \\
&\quad + B_- \underbrace{[B_z, (L_z + l)]}_{=0} L_+ + \underbrace{[B_z, B_-]}_{=0} (L_z + l) L_+ \\
&= -\hbar B_z B_- L_+ + 2\hbar B_z^2 (L_z + l)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_3 &= [B_+(L_z - l), B_z L_-] \\
&= B_+ [(L_z - l), B_z L_-] + [B_+, B_z L_-] (L_z - l) \\
&= B_+ B_z \underbrace{[(L_z - l), L_-]}_{-2\hbar L_-} + B_+ \underbrace{[(L_z - l), B_z]}_{=0} L_- \\
&\quad + B_z \underbrace{[B_+, L_-]}_{2\hbar B_z} (L_z - l) + \underbrace{[B_+, B_z]}_{=0} L_- (L_z - l) \\
&= -2\hbar B_+ B_z L_- + 2\hbar B_z^2 (L_z - l)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_4 &= -[B_+(L_z - l), B_-(L_z + l)] \\
&= -B_+ [(L_z - l), B_-(L_z + l)] - [B_+, B_-(L_z + l)] (L_z - l) \\
&= B_+ \underbrace{[(L_z - l), B_-]}_{-\hbar B_-} (L_z + l) + B_- \underbrace{[B_+, (L_z + l)]}_{-\hbar B_+} (L_z - l) \\
&= +\hbar B_+ B_- (L_z + l) + \hbar \underbrace{B_- B_+}_{B_+ B_-} (L_z - l) \\
&= +2\hbar B_+ B_- L_z \quad .
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_1 + T_2 + T_3 + T_4 &= \hbar B_z B_+ L_- - 2\hbar B_z^2 L_z + \hbar B_z B_- L_+ \\
&\quad - \hbar B_z B_- L_+ + 2\hbar B_z^2 (L_z + l) \\
&\quad - \hbar B_+ B_z L_- + 2\hbar B_z^2 (L_z - l) \\
&\quad + 2\hbar B_+ B_- L_z \\
&= 2\hbar \left( B_z^2 L_z + B_+ B_- L_z \right) \\
&= 2\hbar \left( B_z^2 L_z + (B_x^2 + B_y^2) L_z \right) \\
&= 2\hbar \vec{B}^2 L_z \quad .
\end{aligned}$$

Beweis von Gl. (5.16):

Aus Gl. (5.15c) folgt

$$\begin{aligned} A_+ A_- |l, l\rangle &= A_- A_+ |l, l\rangle + 2 \hbar \vec{B}^2 L_z |l, l\rangle \\ &= A_- \left( - B_z \underbrace{L_+ |l, l\rangle}_{=0} + B_+ \underbrace{(L_z - l) |l, l\rangle}_{=0} \right) + 2 \hbar \vec{B}^2 L_z |l, l\rangle \\ &= 2 \hbar l \vec{B}^2 |l, l\rangle \end{aligned}$$

## 5.4 Eigenwertproblem der Drehimpulsoperatoren

Wir suchen zunächst einen vollständigen Satz vertauschbarer Operatoren. Es ist bereits bekannt, daß die kartesischen Komponenten des Drehimpulses  $J_\alpha$  und  $J_\beta$  (für  $\alpha \neq \beta$ ) nicht miteinander vertauschen. Jedoch gilt

$$[J^2, J_\beta] = 0 \quad , \quad (5.17)$$

denn

$$\begin{aligned} [J^2, J_\beta] &= [J_\alpha J_\alpha, J_\beta] \\ &= J_\alpha [J_\alpha, J_\beta] + [J_\alpha, J_\beta] J_\alpha \\ &= i\hbar(\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} J_\alpha J_\gamma + \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} J_\gamma J_\alpha) \quad . \end{aligned}$$

Nach Umbenennen von  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  im letzten Term folgt

$$\begin{aligned} [J^2, J_\beta] &= i\hbar(\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} J_\alpha J_\gamma + \varepsilon_{\gamma\beta\alpha} J_\alpha J_\gamma) \\ &= i\hbar(\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} J_\alpha J_\gamma - \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} J_\alpha J_\gamma) = 0 \quad . \end{aligned}$$

D.h.  $J^2$  und  $J_z$  besitzen einen vollständigen Satz gemeinsamer Eigenvektoren. Mehr Operatoren können jedoch nicht gleichzeitig diagonalisiert werden. Alternativ hätte man auch  $J^2$  und  $J_x$  oder  $J^2$  und  $J_y$  wählen können. Es darf jedoch immer nur eine kartesische Komponente vorkommen und es hat sich eingebürgert, die z-Komponente zu verwenden. Die beiden Eigenwertgleichungen für  $\hat{J}^2$  und  $\hat{J}_z$  lauten

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |a, m\rangle &= a\hbar^2 |a, m\rangle \\ \hat{J}_z |a, m\rangle &= m \cdot \hbar |a, m\rangle \end{aligned}$$

$a$  und  $m$  in  $|a, m\rangle$  kennzeichnen die Eigenwerte und es wurden Faktoren  $\hbar$  aus den Eigenwerten herausgezogen, um die Herleitung zu vereinfachen, da (Dreh)-Impulse in den „natürlichen“ Einheiten  $\hbar$  ausgedrückt dimensionslos sind.

In vielen Überlegungen zu Drehimpulsen erweist es sich als praktisch, eine andere Darstellung zu wählen.

Wir definieren

LEITEROPERATOREN	
$J_\pm = J_x \pm iJ_y \quad .$	(5.18)

Daraus lassen sich die Drehimpulsoperatoren in kartesischen Koordinaten zurückgewinnen

$$J_x = \frac{(J_+ + J_-)}{2}$$

$$J_y = \frac{(J_+ - J_-)}{2i}$$

Die Vertauschungsrelationen für die neuen Operatoren lauten

$$\begin{aligned} [J_+, J_-] &= [J_x + iJ_y, J_x - iJ_y] \\ &= \underbrace{[J_x, J_x]}_{=0} + \underbrace{[J_y, J_y]}_{=0} + i[J_y, J_x] - i[J_x, J_y] \\ &= -2i[J_x, J_y] = -2i \cdot i\hbar J_z = 2\hbar J_z \end{aligned}$$

$$[J_+, J_-] = 2\hbar J_z$$

$$\begin{aligned} [J_z, J_\pm] &= [J_z, J_x] \pm i[J_z, J_y] \\ &= i\hbar\varepsilon_{zxy}J_y \pm i(i\hbar)\varepsilon_{zyx}J_x \\ &= i\hbar J_y \pm \hbar J_x = \pm\hbar(J_x \pm iJ_y) \end{aligned}$$

$$[J_z, J_\pm] = \pm\hbar J_\pm$$

Hiermit werden wir das Eigenwertproblem des Drehimpulsoperators ähnlich lösen können wie das des harmonischen Oszillators. Schließlich gilt noch wegen Gl. (5.17)

$$[J^2, J_\pm] = 0 \quad .$$

$J_\pm$  hat folgende Bedeutung

$$\begin{aligned} \underbrace{[J_z, J_\pm]}_{\pm\hbar J_\pm} |a, m\rangle &= J_z J_\pm |a, m\rangle - J_\pm \underbrace{J_z |a, m\rangle}_{m\hbar |a, m\rangle} \\ J_z (J_\pm |a, m\rangle) &= \hbar(m \pm 1) (J_\pm |a, m\rangle) \end{aligned}$$

D.h.  $J_{\pm}|a, m\rangle$  ist Eigenzustand von  $J_z$  zum Eigenwert  $\hbar(m \pm 1)$ . Deshalb nennt man  $J_{\pm}$  LEITEROPERATOREN.

$J_{\pm}$  ändert nicht den Eigenwert von  $J^2$ , da  $[J^2, J_{\pm}] = 0$ , d.h.

$$\begin{aligned} J^2(J_{\pm}|a, m\rangle) &= J_{\pm}J^2|a, m\rangle \\ &= a\hbar^2(J_{\pm}|a, m\rangle) \end{aligned}$$

und somit ist  $J_{\pm}|a, m\rangle$  Eigenvektor von  $J^2$  zum Eigenwert  $a\hbar^2$ . Daraus folgt

$$J_{\pm}|a, m\rangle = C_{\pm}|a, m \pm 1\rangle$$

Die Proportionalitätskonstante  $C_{\pm}$  wird später über die Normierung bestimmt.

Kann  $J_{\pm}$  beliebig oft angewendet werden? Die Antwort ist NEIN, wie die folgenden Überlegungen zeigen.

$$\begin{aligned} J^2 - J_z^2 &= J_x^2 + J_y^2 = \frac{1}{4}((J_+ + J_-)^2 - (J_+ - J_-)^2) \\ &= \frac{1}{2}(J_+J_- + J_-J_+) \\ \Rightarrow \langle a, m|J^2 - J_z^2|a, m\rangle &= \frac{1}{2}(\langle a, m|J_+J_-|a, m\rangle + \langle a, m|J_-J_+|a, m\rangle) \end{aligned}$$

Nun gilt aber auch

$$\begin{aligned} J_+^\dagger &= (J_x + iJ_y)^\dagger = (J_x - iJ_y) = J_- \\ \text{d.h.} \\ \langle a, m|J^2 - J_z^2|a, m\rangle &= \frac{1}{2}(\underbrace{\langle a, m|J_+J_+^\dagger|a, m\rangle}_{\text{Norm von } J_+^\dagger|a, m\rangle} + \underbrace{\langle a, m|J_+^\dagger J_+|a, m\rangle}_{\text{Norm von } J_+|a, m\rangle}) \\ &\geq 0 \end{aligned}$$

Somit haben wir

$$\begin{aligned} a\hbar^2 - m^2\hbar^2 &\geq 0 \\ a &\geq m^2 \end{aligned}$$

Wir erhalten folgendes Ergebnis

1.  $a \geq 0$ , da die Eigenwerte von  $J_z$  reell sind

2.  $|m| \leq \sqrt{a}$

Damit  $J_+|a, m\rangle$  nicht zu zu großen, unerlaubten  $m$ -Werten führt, muß ein maximales  $m$  existieren, für das gilt

$$J_+|a, m_{max}\rangle = 0 \quad . \quad (5.19)$$

Dann gilt aber auch

$$\begin{aligned} J_- J_+ |a, m_{max}\rangle &= 0 \\ J_- J_+ &= (J_x - iJ_y)(J_x + iJ_y) = J_x^2 + J_y^2 + i \underbrace{[J_x, J_y]}_{i\hbar J_z} \\ J_- J_+ &= J^2 - J_z^2 - \hbar J_z \quad \Rightarrow \\ J_- J_+ |a, m_{max}\rangle &= (a\hbar^2 - m_{max}^2 \hbar^2 - \hbar^2 m_{max}) |a, m_{max}\rangle = 0 \end{aligned}$$

$$a = m_{max}(m_{max} + 1)$$

Analog muß ein  $m_{min}$  existieren, mit

$$\begin{aligned} J_- |a, m_{min}\rangle &= 0 \\ \text{bzw.} \\ J_+ J_- |a, m_{min}\rangle &= 0 \\ \Rightarrow \\ J_+ J_- &= J^2 - J_z^2 + \hbar J_z \\ \Rightarrow \end{aligned}$$

$$a = m_{min}(m_{min} - 1)$$

da beide  $a$ -Werte gleich sind, gilt somit

$$\begin{aligned} m_{max}^2 + m_{max} &= m_{min}^2 - m_{min} \\ m_{max}^2 - m_{min}^2 &= -(m_{max} + m_{min}) \\ (m_{max} + m_{min})(m_{max} - m_{min} + 1) &= 0 \end{aligned}$$

Lösungen

$$\begin{aligned} 1) \quad m_{min} &= -m_{max} \\ 2) \quad m_{max} &= m_{min} - 1 \end{aligned}$$

Die zweite Lösung steht im Widerspruch zur Annahme, daß  $m_{max} \geq m_{min}$ .  
Somit bleibt nur

$$m_{min} = -m_{max}$$

Da wiederholtes Anwenden von  $J_+$  auf  $|a, m_{min}\rangle$  zu  $|a, m_{max}\rangle$  führen muß,  
muß eine ganze Zahl  $n$  existieren, für die gilt

$$\begin{aligned} J_+^n |a, m_{min}\rangle &\propto |a, m_{min} + n\rangle \propto |a, m_{max}\rangle \\ \Rightarrow \\ m_{max} - m_{min} &= 2m_{max} \stackrel{!}{=} n \quad n \in \mathbb{N}_0 \\ \Rightarrow \quad m_{max} &= \frac{n}{2} \quad n \in \mathbb{N}_0 \quad . \end{aligned}$$

Den Maximalwert von  $m$  definieren wir als

$$j := m_{max}$$

$$a = m_{max}(m_{max} + 1) = j(j + 1)$$

$$a = j(j + 1) \quad .$$

Es ist Konvention, die Eigenzustände von  $J^2$  und  $J_z$  mit  $j$  und  $m$  zu klassifizieren.

$$J^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j + 1) |j, m\rangle \quad (5.20a)$$

$$J_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle \quad (5.20b)$$

Die erlaubten Quantenzahlen und deren Bezeichnungen sind in Tabelle (5.1) zusammengefaßt. Wir machen folgende interessante Beobachtung

Symbol	Name	Wertebereich
$j$	Drehimpulsquantenzahl	$j = \frac{n}{2} \quad n \in \mathbb{N}_0$
$m$	magn. Quantenzahl	$m \in \{-j, -j + 1, \dots, j - 1, j\}$

Tabelle 5.1: Quantenzahlen des Drehimpulsoperators.

$$\left. \begin{aligned} J_z^{max} &= \hbar \cdot j; \Rightarrow & (J_z^{max})^2 &= \hbar^2 j^2 \\ J^2 &= \hbar^2 \cdot j(j+1) & &= \hbar^2 j^2 + \hbar^2 j \end{aligned} \right\} \Rightarrow J^2 > J_z^2 \quad .$$

d.h., der Drehimpulsvektor läßt sich nicht vollständig ausrichten. Das muß auch so sein, denn wäre  $J^2 = J_z^2$ , so müßte  $J_x = 0$  und  $J_y = 0$  sein, was im Widerspruch zur Unschärferelation stünde. Eine Ausnahme stellt  $j = 0$  dar, da in diesem Fall gilt

$$|\langle [J_x, J_y] \rangle| = \hbar |\langle J_z \rangle| = \hbar^2 \cdot |m| = 0$$

$$\Rightarrow (\Delta J_x)^2 \cdot (\Delta J_y)^2 \quad \text{kann Null werden.}$$

Als nächstes bestimmen wir die Proportionalitätskonstante  $C_{\pm}$  aus der Normierung

$$\langle j, m | J_{\pm}^{\dagger} J_{\pm} | j, m \rangle \stackrel{!}{=} |C_{\pm}|^2 \underbrace{\langle j, m \pm 1 | j, m \pm 1 \rangle}_{=1}$$

$$\begin{aligned} |C_{\pm}|^2 &= \langle j, m | J_{\mp} J_{\pm} | j, m \rangle \\ &= \langle j, m | (J^2 - J_z^2 \mp \hbar J_z) | j, m \rangle \\ &= \hbar^2 (j(j+1) - m^2 \mp m) \\ &= \hbar^2 (j(j+1) - m(m \pm 1)) \end{aligned}$$

Wir erhalten somit das wichtige Ergebnis

$$|j, m \pm 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}} \frac{J_{\pm}}{\hbar} |j, m\rangle \quad . \quad (5.21)$$

Der Vektor-Operator des Drehimpulses hat eine außergewöhnliche Eigenschaft, die auf die Nicht-Vertauschbarkeit der kartesischen Komponenten zurückgeht.

Für normale Vektoren  $\vec{v}$  verschwindet das Kreuzprodukt  $\vec{v} \times \vec{v}$ . Das gilt im

Falle von  $\vec{J}$  **nicht**

$$\begin{aligned}
 \vec{J} \times \vec{J} &= \vec{e}_\alpha \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} J_\beta J_\gamma \\
 &= \frac{1}{2} \vec{e}_\alpha (\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} J_\beta J_\gamma + \varepsilon_{\alpha\gamma\beta} J_\gamma J_\beta) \\
 &= \frac{1}{2} \vec{e}_\alpha \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} [J_\beta, J_\gamma] \\
 &= \frac{1}{2} \vec{e}_\alpha \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar \varepsilon_{\beta\gamma\delta} J_\delta \\
 &= \frac{i\hbar}{2} \vec{e}_\alpha 2 \cdot \delta_{\alpha\delta} J_\delta \\
 &= i\hbar \vec{e}_\alpha J_\alpha
 \end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$\vec{J} \times \vec{J} = i\hbar \vec{J}$$

Wir haben die möglichen Eigenwerte von  $J^2$  aus der Kommutatoralgebra abgeleitet. Das heißt aber noch nicht, dass in der Natur alle Werte von  $j$  tatsächlich realisiert sind.

Insbesondere entspricht  $j = \frac{1}{2}$  NICHT einem Bahndrehimpuls. Wir hatten aber gerade  $j = \frac{1}{2}$  im Stern-Gerlach Experiment als den Spin eines Elektrons identifiziert. Generell gilt, daß Bahndrehimpulse ganzzahlige  $j$ -Werte besitzen. Halbzahlige Werte kommen durch Addition von Spin mit Spin und (oder) Bahndrehimpuls zustande.

## 5.5 Der Bahndrehimpuls

Der Bahndrehimpuls ist klassisch gegeben durch  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ . Die Übersetzung in Operatoren liefert

$$\begin{aligned}\vec{\hat{L}} &= \vec{\hat{r}} \times \vec{\hat{p}} \\ \hat{L}_\alpha &= \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma\end{aligned}\quad (5.22)$$

Bei der Übersetzung der klassischen Ausdrücke in die Quantenmechanik kommt es hierbei nicht auf die Reihenfolge der Operatoren an, da wegen  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$  nur Terme  $\hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma$  mit  $\beta \neq \gamma$  vorkommen. Das heißt, es muß nicht hermitisiert werden.

### 5.5.1 Vertauschungsrelationen

Wir vergewissern uns, daß der Bahndrehimpuls tatsächlich der Drehimpulsalgebra genügt.

$$\begin{aligned}[\hat{L}_\alpha, \hat{L}_{\alpha'}] &= \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma'} [\hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma, \hat{r}_{\beta'} \hat{p}_{\gamma'}] \\ &= \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma'} \left( \hat{r}_\beta \underbrace{[\hat{p}_\gamma, \hat{r}_{\beta'}]}_{-i\hbar \delta_{\gamma\beta'}} \hat{p}_{\gamma'} + \hat{r}_{\beta'} \underbrace{[\hat{r}_\beta, \hat{p}_{\gamma'}]}_{i\hbar \delta_{\beta\gamma'}} \hat{p}_\gamma \right) \\ &= i\hbar \left( -\varepsilon_{\alpha\beta\beta'} \varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma'} \hat{r}_\beta \hat{p}_{\gamma'} + \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha'\beta'\beta} \hat{r}_{\beta'} \hat{p}_\gamma \right) \\ &= i\hbar \left( \varepsilon_{\alpha\beta\beta'} \varepsilon_{\alpha'\gamma'\beta'} \hat{r}_\beta \hat{p}_{\gamma'} - \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha'\beta\beta'} \hat{r}_{\beta'} \hat{p}_\gamma \right)\end{aligned}$$

Mit

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma} = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\beta\beta'} - \delta_{\alpha\beta'} \delta_{\beta\alpha'} \quad (5.23)$$

folgt

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_\alpha, \hat{L}_{\alpha'}] &= i\hbar \left( (\delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\beta\gamma'} - \delta_{\alpha\gamma'} \delta_{\beta\alpha'}) \hat{r}_\beta \hat{p}_{\gamma'} - (\delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\gamma\beta'} - \delta_{\alpha\beta'} \delta_{\gamma\alpha'}) \hat{r}_{\beta'} \hat{p}_\gamma \right) \\
&= i\hbar \left( \delta_{\alpha\alpha'} \hat{r}_\beta \hat{p}_\beta - \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\alpha'} \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma - \delta_{\alpha\alpha'} \hat{r}_\beta \hat{p}_\beta + \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\alpha'} \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma \right) \\
&= i\hbar \left( \delta_{\alpha\beta} \delta_{\alpha'\gamma} - \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\alpha'\beta} \right) \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma \\
&= i\hbar \varepsilon_{\nu\alpha\alpha'} \underbrace{\varepsilon_{\nu\beta\gamma} \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma}_{\hat{L}_\nu} = i\hbar \varepsilon_{\alpha\alpha'\nu} \hat{L}_\nu \quad .
\end{aligned}$$

Wir haben damit verifiziert, daß der Bahndrehimpuls in der Tat der Drehimpulsalgebra genügt. Von den Vertauschungsrelationen alleine wissen wir bereits, daß die Eigenwerte ganzzahlige oder halbzahlige Vielfache von  $\hbar$  sind. Wir werden noch zeigen, daß die halbzahligen Drehimpulse aufgrund der inneren Struktur des Bahndrehimpulses ausscheiden. Darüber hinaus ist bekannt, daß  $\vec{L}^2$  mit  $L_z$  vertauscht. Da der Bahndrehimpuls nur auf die Winkelanteile einer Funktion  $\psi(x, y, z) = \psi(r, \theta, \varphi)$  des zugrunde liegenden Hilbertraumes  $\mathcal{H}_r$  wirkt, bilden  $(\vec{L}^2, L_z)$  keinen v.S.k.O. Allerdings ist  $(V(\hat{r}), \vec{L}^2, L_z)$  ein vollständiger Satz. Der zusätzliche Operator  $V(\hat{r})$  hängt nur vom Operator der Radialkoordinate ab und vertauscht mit allen Drehimpulskomponenten. Die drei Operatoren haben eine gemeinsame Eigenbasis  $|n, l, m\rangle$ . Die gemeinsamen Eigenfunktionen  $Y_l^m(\Omega)$  von  $\vec{L}^2$  und  $L_z$  bilden eine Basis im Raum  $\mathcal{H}_\Omega$  der Funktionen  $f(\Omega) = f(\theta, \varphi)$  auf der Einheitskugel. Wir wollen im folgenden die Eigenfunktionen  $Y_l^m(\Omega)$  bestimmen.

## 5.5.2 Ortsraumeigenfunktionen des Bahndrehimpulses

Klassisch ist der Drehimpuls

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad .$$

In der Quantenmechanik wird in der Ortsdarstellung daraus der Operator mit den Komponenten

$$\left. \begin{aligned}
\hat{L}_x &= \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\
\hat{L}_y &= \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\
\hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)
\end{aligned} \right\} \Rightarrow \hat{L}_\pm = \frac{\hbar}{i} \left( (y \mp ix) \frac{\partial}{\partial z} - z \left( \frac{\partial}{\partial y} \mp i \frac{\partial}{\partial x} \right) \right)$$

## Kugelkoordinaten

$$x = r \cdot \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \cdot \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cdot \cos \theta$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \theta} &= \frac{\partial x}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial z} \\ &= \underbrace{r \cos \theta \cos \varphi}_{\cot \theta \cdot x} \frac{\partial}{\partial x} + \underbrace{r \cos \theta \sin \varphi}_{\cot \theta \cdot y} \frac{\partial}{\partial y} - r \sin \theta \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varphi} &= \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial z} \\ &= -\underbrace{r \sin \theta \sin \varphi}_y \frac{\partial}{\partial x} + \underbrace{r \sin \theta \cos \varphi}_x \frac{\partial}{\partial y} \\ &= x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned}$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (5.24)$$

## Behauptung

$$\hat{L}_{\pm} = \hbar e^{\pm i\varphi} \left( \pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

Beweis:

$$\begin{aligned}
\hat{L}_{\pm} &= \hbar e^{\pm i\varphi} \left( \pm r \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial x} \pm r \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial y} \mp r \sin \theta \frac{\partial}{\partial z} \right. \\
&\quad \left. + i \cdot r \cdot \underbrace{\cot \theta \cdot \sin \theta}_{\cos \theta} \cos \varphi \frac{\partial}{\partial y} - i \cdot r \cdot \underbrace{\cot \theta \cdot \sin \theta}_{\cos \theta} \sin \varphi \frac{\partial}{\partial x} \right) \\
&= \hbar e^{\pm i\varphi} \left[ \mp r \cdot \sin \theta \frac{\partial}{\partial z} + (ir \cdot \cos \theta \cos \varphi \pm r \cdot \cos \theta \sin \varphi) \frac{\partial}{\partial y} \right. \\
&\quad \left. - (ir \cdot \cos \theta \sin \varphi \mp r \cos \theta \cos \varphi) \frac{\partial}{\partial x} \right] \\
&= \hbar e^{\pm i\varphi} \left[ \mp r \cdot \sin \theta \frac{\partial}{\partial z} + ir \cdot \cos \theta \underbrace{(\cos \varphi \mp i \sin \varphi)}_{e^{\mp i\varphi}} \frac{\partial}{\partial y} \right. \\
&\quad \left. \pm r \cdot \cos \theta \underbrace{(\cos \varphi \mp i \sin \varphi)}_{e^{\mp i\varphi}} \frac{\partial}{\partial x} \right] \\
&= \hbar \left[ \mp e^{\mp i\varphi} r \cdot \sin \theta \frac{\partial}{\partial z} + iz \frac{\partial}{\partial y} \pm z \frac{\partial}{\partial x} \right] \\
&= \hbar \left[ (\mp r \cdot \sin \theta \cos \varphi - ir \sin \theta \sin \varphi) \frac{\partial}{\partial z} + iz \left( \frac{\partial}{\partial y} \mp i \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] \\
&= \hbar (-i) \left[ (y \mp ix) \frac{\partial}{\partial z} - z \left( \frac{\partial}{\partial y} \mp i \frac{\partial}{\partial x} \right) \right]
\end{aligned}$$

q.e.d.

Zunächst bestimmen wir den  $\varphi$ -Anteil der Eigenfunktionen  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  der Operatoren  $\hat{L}^2, \hat{L}_z$  zu den Quantenzahlen  $l, m$

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \langle \theta, \varphi | Y_l^m \rangle \quad .$$

Aus Gleichung (5.20b) und (5.24) folgt

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \varphi} Y_l^m(\theta, \varphi) &= im Y_l^m(\theta, \varphi) \\
\Rightarrow Y_l^m(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \Theta_l^m(\theta) \quad (5.25)
\end{aligned}$$

$\Theta_l^m$  ist eine noch beliebige Funktion, die nur von  $\theta$  abhängt. Anstelle von Gl. (5.20a) verwenden wir nun Gl. (5.19), d.h.  $L_+|l, m=l\rangle = 0$  und erhalten die Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \theta} Y_l^{m=l}(\theta, \varphi) + i \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \underbrace{\frac{\partial}{\partial \varphi} Y_l^{m=l}(\theta, \varphi)}_{iY_l^l(\theta, \varphi)} = \\ \stackrel{(5.25)}{=} \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \Theta_l^{m=l}(\theta) - l \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \Theta_l^{m=l}(\theta) \right) \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \Theta_l^l(\theta) = l \cdot \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \Theta_l^l(\theta)$$

$$\Rightarrow \Theta_l^l(\theta) = C_l \cdot \sin^l \theta$$

Beweis:  $\frac{\partial}{\partial \theta} \sin^l \theta = l \cdot \cos \theta \sin^{l-1} \theta = l \cdot \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \Theta_l^l(\theta)$

Normierung

$$\begin{aligned} \int d\Omega |Y_l^{m=l}(\theta, \varphi)|^2 &= |C_l|^2 \int_0^\pi \sin^{2l} \theta \sin \theta d\theta \\ &= |C_l|^2 \cdot \int_0^\pi \sin^{2l+1} \theta d\theta \\ &= |C_l|^2 \sqrt{\pi} \frac{\Gamma(l+1)}{\Gamma(l+1+\frac{1}{2})} \\ &= |C_l|^2 \frac{(l!2^l)^2 \cdot 2}{(2l+1)!} \stackrel{!}{=} 1 \end{aligned}$$

Konvention

$$C_l = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{2}}$$

Daraus folgt

$$Y_l^{m=l}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} e^{il\varphi} \sin^l \theta$$

Die Eigenfunktionen zu kleineren Werten der magnetischen Quantenzahl  $m$  erhalten wir durch wiederholtes Anwenden von Gleichung (5.21)

$$\begin{aligned} |l, m-1\rangle &= [l(l+1) - m(m-1)]^{-\frac{1}{2}} \frac{\mathbf{L}_-}{\hbar} |l, m\rangle \\ &= [(l+m)(l-m+1)]^{-\frac{1}{2}} \frac{\mathbf{L}_-}{\hbar} |l, m\rangle \\ &\Rightarrow \end{aligned}$$

$m = l$ :

$$|l, l-1\rangle = [(2l) \cdot 1]^{-\frac{1}{2}} \frac{\mathbf{L}_-}{\hbar} |l, l\rangle$$

$m = l-1$ :

$$|l, l-2\rangle = (2l)^{-\frac{1}{2}} [(2l-1) \cdot 2]^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{\mathbf{L}_-}{\hbar} \right)^2 |l, l\rangle$$

$\vdots$

$$\begin{aligned} |l, l-n\rangle &= [(2l)(2l-1)\dots(2l-n+1)n!]^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{\mathbf{L}_-}{\hbar} \right)^n |l, l\rangle \\ &= \left[ \frac{(2l-n)!}{(2l)!n!} \right]^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\mathbf{L}_-}{\hbar} \right)^n |l, l\rangle \end{aligned}$$

bzw mit ( $n = l - m$ )

$$|l, m\rangle = \left[ \frac{(l+m)!}{(2l)!(l-m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\mathbf{L}_-}{\hbar} \right)^{l-m} |l, l\rangle$$

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \left[ \frac{(l+m)!}{(2l)!(l-m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \left( -e^{-i\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} - i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right)^{l-m} Y_l^l(\theta, \varphi)$$

$Y_l^l(\theta, \varphi)$  ist von der Form  $C_l e^{i\varphi l} \cdot \sin^l \theta =: C_l e^{i\varphi l} f(\theta)$ . Einmalige Anwendung von  $\frac{\mathbf{L}_-}{\hbar}$  auf  $Y_l^l$  liefert

$$-C_l e^{-i\varphi} e^{i\varphi l} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} - i \cdot \cot \theta \cdot (+il) \right) f(\theta) = -C_l e^{i(l-1)\varphi} \underbrace{\left( \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cdot l \right)}_{\xi} f(\theta)$$

Behauptung

$$\xi = \frac{1}{\sin^l \theta} \frac{d}{d\theta} (\sin^l \theta \cdot f(\theta))$$

Beweis

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{1}{\sin^l \theta} \left[ \left( \frac{d}{d\theta} \sin^l \theta \right) f(\theta) + \sin^l \theta \frac{d}{d\theta} f(\theta) \right] \\ &= \frac{1}{\sin^l \theta} \left[ l \cdot \cot \theta \sin^l \theta f(\theta) + \sin^l \theta \frac{d}{d\theta} f(\theta) \right] \\ &= \left[ \frac{d}{d\theta} + l \cdot \cot \theta \right] f(\theta) \end{aligned}$$

q.e.d.

Dann läßt sich  $\xi$  auch schreiben als

$$\begin{aligned} \xi &= -\frac{1}{\sin^{l-1} \theta} \cdot \frac{d}{d(\cos \theta)} (\sin^l \theta \cdot f(\theta)) \\ \Rightarrow \left( \frac{L_-}{\hbar} \right) Y_l^l(\theta, \varphi) &= C_l e^{i(l-1)\varphi} \frac{1}{\sin^{l-1} \theta} \cdot \frac{d}{d(\cos \theta)} (\sin^l \theta \cdot f(\theta)) \end{aligned}$$

Wir sind von der allgemeinen Form

$$Y_l^l(\theta, \varphi) = C_l e^{il\varphi} f(\theta)$$

ausgegangen. Die Wirkung von  $\frac{L_-}{\hbar}$  ist somit

$$\begin{aligned} e^{il\varphi} &\rightarrow e^{i(l-1)\varphi} \\ \text{und: } f(\theta) &\rightarrow \tilde{f} = \frac{1}{\sin^{l-1} \theta} \frac{d}{d\cos \theta} (\sin^l \theta \cdot f(\theta)) \end{aligned}$$

Erneute Anwendung liefert

$$\begin{aligned} \left( \frac{L_-}{\hbar} \right)^2 Y_l^l &= C_l e^{i(l-2)\varphi} \frac{1}{\sin^{l-2} \theta} \frac{d}{d\cos \theta} (\sin^{l-1} \tilde{f}) \\ &= C_l e^{i(l-2)\varphi} \frac{1}{\sin^{l-2} \theta} \frac{d^2}{d(\cos \theta)^2} \sin^l \theta \cdot f(\theta) \end{aligned}$$

Wir erkennen die Gesetzmäßigkeit

$$\left(\frac{L_z}{\hbar}\right)^n Y_l^l = C_l e^{i(l-n)\varphi} \frac{1}{\sin^{l-n}\theta} \frac{d^n}{d(\cos\theta)^n} \sin^l\theta \cdot f(\theta) \quad .$$

Nun setzen wir die spezielle Form von  $f(\theta) = \sin^l\theta$  ein und erhalten

KUGELFLÄCHENFUNKTIONEN	
$Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l+m)!}{2(l-m)!}} \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{\sin^m\theta} \cdot \frac{d^{l-m}}{d(\cos\theta)^{l-m}} \sin^{2l}\theta$	

$Y_l^m$  bezeichnet man als KUGELFLÄCHENFUNKTIONEN. Sie bilden ein vollständiges Orthonormalsystem

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin\theta Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$$

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta', \varphi') = \frac{\delta(\theta - \theta') \delta(\varphi - \varphi')}{\sin\theta}$$

Jede Funktion  $f(\theta, \varphi)$  auf der Einheitskugel (d.h. für  $\vec{x}$  mit  $|x| = 1$ ) lässt sich nach  $Y_l^m$  entwickeln

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_l^m Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Die ersten Kugelflächenfunktionen lauten explizit

### 5.5.3 Ganzzahligkeit des Bahndrehimpulses

Der Bahndrehimpuls genügt denselben Vertauschungsrelationen wie jeder Drehimpuls. Von daher sind ganzzahlige und halbzahlige Vielfache von  $\hbar$  möglich. Die explizit durchgeführte Berechnung erlaubt es nicht, zu entscheiden, ob die halbzahligen Werte erlaubt sind oder nicht. Das in

$l$	$m$	Kugelflächenfunktion
0	0	$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
	$\pm 1$	$Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
2	0	$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	$\pm 1$	$Y_2^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$
	$\pm 2$	$Y_2^{\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$

Tabelle 5.2: Die ersten Kugelflächenfunktionen.

der Literatur viel-zitierte Argument der Eindeutigkeit ist nicht zwingend. Diese Argument besagt, daß die Wellenfunktion invariant gegen Rotation um die z-Achse um  $\varphi = 2\pi$  sein soll. Daraus folgt, daß  $2\pi m\hbar = n2\pi$ .  $m$  muß demnach ganzzahlig sein. Es gibt aber keine Begründung für die Forderung der Invarianz, da wir bisher Invarianz immer nur modulo Phasenfaktor gefordert hatten. Außerdem kann die Invarianz gegen Drehung um  $2\pi$  nicht universell sein, da sie Spin-1/2-Teilchen generell ausschließen würde. Wir hatten nämlich auch da gezeigt, daß ein Spin-1/2 Teilchen nach einer Drehung um  $2\pi$  einen Phasenfaktor  $-1$  aufsammelt. Andererseits ist es experimentell bestätigt, daß Bahndrehimpulse nur ganzzahlige Drehimpuls-Quantenzahlen besitzen. Der Grund muß an der inneren Struktur des Bahndrehimpulses liegen. Z.B. gilt ja  $\vec{r} \cdot \vec{L} = 0$  wie auch  $\vec{p} \cdot \vec{L} = 0$ . Diese Beziehungen gelten nicht bei Spins. In der Tat kann gezeigt werden, daß es aufgrund der inneren Struktur des Bahndrehimpulses einen Operator  $A_-$  gibt

$$A_- |l, l\rangle \propto |l-1, l-1\rangle \quad ,$$

der es erlaubt, Eigenzustände zu um eins erniedrigten Drehimpuls-Quantenzahlen  $l$  zu generieren. Wenn  $l$  halbzahlig wäre, würden auf diese Weise Zustände zu negativen Drehimpulse-Quantenzahlen erzeugt werden können. Mit demselben Argument wie beim harmonischen Oszillator sind daher nur ganzzahlige Bahndrehimpulse erlaubt.

Abbildung 5.1: Kugelflächenfunktion  $|Y_l^m(\theta, \varphi = 0)|^2$  zu  $l = 0, m = 0$  als Funktion von  $\theta$  in Polarkoordinaten.  $\theta$  wurde hier von 0 bis  $2\pi$  variiert.

Abbildung 5.2: Kugelflächenfunktion  $|Y_l^m(\theta, \varphi = 0)|^2$  zu  $l = 1, m = 0$  und  $l = 1, m = 1$  (von oben nach unten). Durchgezogene Linien gehören zu positiven Beiträgen der Kugelflächenfunktion und gestrichelte zu negativen.

Abbildung 5.3: Kugelflächenfunktion  $|Y_l^m(\theta, \varphi = 0)|^2$  zu  $l = 2, m = 0$ ,  $l = 2, m = 1$  und  $l = 2, m = 2$  (von oben nach unten). Durchgezogene Linien gehören zu positiven Beiträgen der Kugelflächenfunktion und gestrichelte zu negativen.

## 5.6 Die Schrödingergleichung im Zentralfeld

Die Schrödingergleichung für ein quantenmechanisches Teilchen im kugelsymmetrischen Potential (Zentralfeld) lautet

$$\left( \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) \right) |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad . \quad (5.26)$$

Hierbei ist  $r = \|\vec{r}\|$  die Norm des Ortsvektors. In der klassischen Mechanik ist der Drehimpuls  $l$  eine Erhaltungsgröße. Er ist durch die Anfangsbedingungen gegeben, und die Bewegungsgleichung des Teilchens reduziert sich auf die Radialgleichung in einem effektiven Potential

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{l^2}{2mr^2} \quad , \quad (5.27)$$

das sich aus dem ursprünglichen Potential und einem Zentrifugal-Beitrag zusammensetzt. Wir werden versuchen, auch die Schrödingergleichung auf ein Radialproblem zu reduzieren. Dazu bringen wir zunächst  $\vec{L}^2$  in eine adäquate Gestalt

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 &= \left( \vec{r} \times \vec{p} \right)_\alpha \cdot \left( \vec{r} \times \vec{p} \right)_\alpha \\ &= \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta'\gamma'} \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma \hat{r}_{\beta'} \hat{p}_{\gamma'} \\ &= (\delta_{\beta\beta'} \delta_{\gamma\gamma'} - \delta_{\beta\gamma'} \delta_{\gamma\beta'}) \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma \hat{r}_{\beta'} \hat{p}_{\gamma'} \\ &= \hat{r}_\beta \underbrace{\hat{p}_\gamma \hat{r}_\beta}_{\hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma - i\hbar \delta_{\beta\gamma}} \hat{p}_\gamma - \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma \underbrace{\hat{r}_{\beta'}}_{\hat{p}_\beta \hat{r}_\gamma + i\hbar \delta_{\beta\gamma}} \\ &= \vec{\hat{r}}^2 \vec{\hat{p}}^2 - i\hbar \vec{\hat{r}} \vec{\hat{p}} - \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma \hat{p}_\beta \hat{r}_\gamma - i\hbar \vec{\hat{r}} \vec{\hat{p}} \\ &= \vec{\hat{r}}^2 \vec{\hat{p}}^2 - 2i\hbar \vec{\hat{r}} \vec{\hat{p}} - \hat{r}_\beta \hat{p}_\beta \cdot \underbrace{\hat{p}_\gamma \hat{r}_\gamma}_{\hat{r}_\gamma \hat{p}_\gamma - 3i\hbar} \end{aligned} \quad (5.28)$$

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 &= \vec{\hat{r}}^2 \vec{\hat{p}}^2 + i\hbar \vec{\hat{r}} \vec{\hat{p}} - (\vec{\hat{r}} \vec{\hat{p}})^2 \\ \Rightarrow \\ \vec{\hat{p}}^2 &= \frac{\vec{L}^2 + (\vec{\hat{r}} \vec{\hat{p}})^2 - i\hbar (\vec{\hat{r}} \vec{\hat{p}})}{\hat{r}^2} \end{aligned} \quad (5.29)$$

$$(5.30)$$

Der Hamiltonoperator nimmt hiermit die folgende Gestalt an

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{(\vec{\hat{r}} \vec{\hat{p}})^2 - i\hbar (\vec{\hat{r}} \vec{\hat{p}})}{2m \hat{r}^2}}_{\hat{T}} + V(r) + \frac{\vec{L}^2}{2m \hat{r}^2} \quad (5.31)$$

Der Übergang in die Ortsdarstellung, mit der Zuordnung  $\vec{r} \rightarrow \vec{x}$  und  $\vec{p} \rightarrow -i\hbar\vec{\nabla}$ , liefert

$$\tilde{T} \rightarrow \frac{-\hbar^2 \left( (\vec{x} \cdot \vec{\nabla})^2 + (\vec{x} \cdot \vec{\nabla}) \right)}{2m r^2}$$

In Kugelkoordinaten

$$\begin{aligned} \vec{x} &= r\vec{e}_r \\ \vec{\nabla} &= \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned}$$

erhalten wir

$$\begin{aligned} \vec{x} \cdot \vec{\nabla} &= r \frac{\partial}{\partial r} \\ \tilde{T} &\rightarrow \frac{-\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r^2} \left( r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} r \frac{\partial}{\partial r} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m r} \left( \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m r} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \right) \end{aligned}$$

und somit für den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + V(r)}_{\hat{A}(r)} + \frac{1}{2m} \frac{\vec{L}^2}{r^2} .$$

Als nächstes formen wir die Schrödingergleichung um

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(r, \theta, \varphi) &= E\psi(r, \theta, \varphi) \\ \frac{\vec{L}^2}{2mr^2}\psi(r, \theta, \varphi) &= (E - \hat{A}(r))\psi(r, \theta, \varphi) \\ \underbrace{\frac{\vec{L}^2}{2m}}_{\text{unabh. von } r} \psi(r, \theta, \varphi) &= \underbrace{r^2(E - \hat{A}(r))}_{\text{unabh. von } (\theta, \varphi)} \psi(r, \theta, \varphi) \end{aligned}$$

Diese Differentialgleichung kann durch einen Produktansatz  $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$  weiter vereinfacht werden. Nach Multiplikation mit  $(R(r) \cdot Y(\theta, \varphi))^{-1}$  von links erhält man

$$\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \frac{\vec{L}^2}{2m} Y(\theta, \varphi) = \frac{1}{R(r)} \left( r^2(E - \hat{A}(r))R(r) \right) = \kappa .$$

Da die linke Seite nur  $\theta$  und  $\varphi$ , die rechte Seite hingegen nur  $r$  enthält, muß  $\kappa$  eine Konstante sein und wir erhalten zwei in Winkel- und Radialanteil getrennte Differentialgleichungen

$$\frac{\vec{L}^2}{2m} Y_l^m(\theta, \varphi) = \kappa Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (5.32)$$

$$(\hat{A}(r) + \frac{\kappa}{r^2}) R(r) = ER(r) \quad (5.33)$$

Gl. (5.32) ist die bereits gelöste Eigenwertgleichung des Drehimpulsoperators, deren Eigenwerte den Parameter  $\kappa = \frac{\hbar^2}{2m} l(l+1)$  mit der Drehimpulsquantenzahl in Verbindung bringen. Einsetzen in die Radialgleichung Gl. (5.33) ergibt

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r R(r)) + \left( V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} \right) R(r) = ER(r)$$

Multiplikation von links mit  $r$  und Verwendung der Abkürzung  $\chi(r) := r R(r)$  liefert schließlich die

SCHRÖDINGERGLEICHUNG FÜR DEN RADIALANTEIL DER WELLENFUNKTION	
$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} \chi(r) + \left( V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} \right) \chi(r) = E \chi(r) \quad . \quad (5.34)$	$(5.34)$

Die Lösung dieser Differentialgleichung hängt vom jeweiligen Potential ab und muß je nach Problem neu gelöst werden. Die gesamte Wellenfunktion  $\psi$  ist dann

$\psi_{lm}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r} \chi(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \quad , \quad (5.35)$	$(5.35)$
---	----------

wobei nur die Quantenzahlen des Drehimpulses explizit angegeben wurden. Die Quantenzahlen, die sich aus dem Radialanteil ergeben, werden

später eingeführt. Allgemein können wir bereits erkennen, daß die Energien, wegen der Rotationsinvarianz in  $m$ ,  $(2l + 1)$ -fach entartet sind .

## 5.7 Wasserstoff und H-ähnliche Probleme

Das Wasserstoffatom  $\text{H}$  und seine Isotopen  ${}^2\text{H} = \text{D}$  und  ${}^3\text{H} = \text{T}$ , sowie die Ionen  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$  sind die einfachsten atomaren Systeme.

Ihre Kernladung ist ein ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung und die Elektronenhülle besteht ausschließlich aus einem Elektron.

Ohne äußere Kräfte wirkt nur die Coulombwechselwirkung zwischen Kern und Elektron. Es ist näherungsweise ein Zentralkraftproblem, da der Atomkern viel schwerer ist als das Elektron. Wir verwenden folgende Abkürzungen

$$\begin{aligned} m &= \text{Masse des Elektrons} \\ M &= \text{Masse des Kerns} \\ +Ze &= \text{Ladung des Kerns} \\ -e &= \text{Ladung des Elektrons} \end{aligned}$$

Die potentielle Energie (Coulombenergie) des Systems ist in Gaußschen Einheiten<sup>1</sup> gegeben durch

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

Die Schrödingergleichung wird dann zu

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

Aus Gl. (5.35) wissen wir bereits, daß

$$\psi(\vec{x}) = \psi(r, \theta, \varphi) = \frac{\chi(r)}{r} \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \quad ,$$

wobei  $\chi(r)$  der Radialanteil der Schrödingergleichung ist, dessen Quantenzahlen noch nicht spezifiziert sind.

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} \chi(r) + \left(-\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}\right) \chi(r) &= E\chi(r) \\ \chi''(r) + \underbrace{\left(\frac{Ze^2 2m}{\hbar^2} \frac{1}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\right)}_{=: \frac{2Z}{a_0}} \chi(r) &= 0 \quad . \quad (5.36) \end{aligned}$$

---

<sup>1</sup>Für mikroskopische Phänomene sind Gaußsche Einheiten bequemer als die SI-Einheiten, da viele Vorfaktoren einfacher werden.

In dieser Gleichung tritt eine charakteristische Länge <sup>2</sup> atomarer Systeme auf

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \text{ \AA} \quad . \quad (5.37)$$

Für  $r \rightarrow \infty$  vereinfacht sich Gl. (5.36) zu

$$\chi''(r) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \chi(r) \quad .$$

Wir untersuchen hier gebundene Zustände, das sind solche mit negativer

Abbildung 5.4: *Coulomb-Potential*  $V(x)$

Energie. Wenn die Energie negativ ist, wird  $E - V(r)$  für  $r \rightarrow \infty$  negativ und die Schrödingergleichung führt zu einem exponentiellen Abfall der Wellenfunktion. Neben den gebundenen Zuständen gibt es noch Streuzustände mit positiver Energie. Für  $r \rightarrow \infty$  lautet die Differentialgleichung somit

$$\chi''(r) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \chi(r) = \gamma^2 \chi(r) \quad .$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist bekanntlich

$$\chi(r) = ae^{-\gamma r} + be^{+\gamma r} \quad .$$

---

<sup>2</sup> $a_0$  ist der sogenannte Bohrsche Radius.

Der zweite Summand ist nicht normierbar. Er beschreibt also keinen gebundenen Zustand und wir setzen deshalb aus physikalischen Gründen  $b = 0$ .

Für beliebige  $r$  machen wir den Ansatz

$$\chi(r) = F(r)e^{-\gamma r} \quad (5.38)$$

und setzen ihn in Gl. (5.36) ein. Zusammen mit

$$\frac{d^2}{dr^2}\chi(r) = e^{-\gamma r}(F''(r) - 2\gamma F'(r) + \gamma^2 F(r))$$

erhalten wir

$$e^{-\gamma r} \left( F''(r) - 2\gamma F'(r) + \gamma^2 F(r) + \left( \frac{2Z}{a_0} \frac{1}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} - \gamma^2 \right) F(r) \right) = 0$$

$$F''(r) - 2\gamma F'(r) + \left( \frac{2Z}{a_0} r - l(l+1) \right) \frac{1}{r^2} F(r) = 0 \quad .$$

Diese Differentialgleichung besitzt eine singuläre Stelle bei  $r = 0$ . Da die Ordnung des singulären Vorfaktors von  $F(r)$  kleiner gleich der Ordnung der Differentialgleichung ist, weiß man aus der Theorie der Differentialgleichungen<sup>3</sup>, daß es eine „Stelle der Bestimmtheit“ ist. Die Lösung der Differentialgleichung läßt sich in diesem Fall als eine verallgemeinerte Potenzreihe ansetzen

$$F(r) = r^\sigma \sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu r^\mu \quad (5.39)$$

$$= \sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu r^{\mu+\sigma}$$

Einsetzen in die Differentialgleichung ergibt

$$\sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu (\mu + \sigma)(\mu + \sigma - 1) r^{\mu+\sigma-2} - 2\gamma \sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu (\mu + \sigma) r^{\mu+\sigma-1}$$

$$+ \frac{2Z}{a_0} \sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu r^{\mu+\sigma-1} - l(l+1) \sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu r^{\mu+\sigma-2} = 0 \quad .$$

---

<sup>3</sup>siehe z.B. Dirschmid, Kummer, Schweda *Einführung in die math. Methoden der theor. Physik*, Seite 104

Wir fassen Terme gleicher Potenz in  $r$  zusammen

$$c_0(\sigma(\sigma - 1) - l(l + 1))r^{\sigma-2} + \sum_{\mu=0}^{\infty} \left\{ c_{\mu+1}(\mu + 1 + \sigma)(\mu + \sigma) - 2\gamma c_{\mu}(\mu + \sigma) + \frac{2Z}{a_0}c_{\mu} - l(l + 1)c_{\mu+1} \right\} r^{\mu+\sigma-1} = 0 \quad (5.40)$$

Die Potenzen  $r^l$  müssen individuell verschwinden, da die Gleichung für beliebige Werte von  $r$  gelten muß und die  $\{r^l\}$  ein vollständiges, linear unabhängiges Basissystem bilden. Zunächst folgt aus der Bedingung  $c_0 \neq 0$  für  $\sigma$  die Bedingung

$$\sigma(\sigma - 1) = l(l + 1) \quad .$$

Hierfür gibt es zwei Lösungen  $\sigma = l + 1$  und  $\sigma = -l$ . Wir zeigen zunächst, daß die zweite Lösung aus physikalischen Gründen ausscheidet. Für  $l > 0$  wäre die Wellenfunktion

$$\psi(\vec{x}) = \frac{\chi(r)}{r} Y(\theta, \varphi)$$

nicht normierbar. Die Norm ist

$$\begin{aligned} \int |\psi(\vec{x})|^2 d^3x &= \underbrace{\int |Y(\theta, \varphi)|^2 d\Omega}_{=1} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\chi(r)^2}{r^2} r^2 dr \\ &= \int_0^{\infty} \chi(r)^2 dr \quad . \end{aligned}$$

Für  $l > 0$  und  $\sigma = -l$  gilt

$$\chi(r) = e^{-\gamma r} r^{-l} (c_0 + c_1 r + \dots) \xrightarrow{r \rightarrow 0} c_0 r^{-l} \quad .$$

Der Beitrag zur Norm vom Bereich  $r < \varepsilon$

$$\int_0^{\varepsilon} r^{-2l} dr = \infty$$

divergiert.

Für  $l = 0$  divergiert die Norm zwar nicht, dafür aber die kinetische Energie.

$$E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\mathbb{R}^3} |\vec{\nabla}\psi(\vec{x})|^2 d^3x \quad .$$

Der Winkelanteil der Wellenfunktion  $Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$  ist eine Konstante. Wir betrachten wieder das Verhalten für  $r \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}\psi(\vec{x}) &= \vec{\nabla}\left(\frac{\chi(r)}{r}Y_0^0\right) = Y_0^0 \vec{\nabla}\left(\left(c_0\frac{1}{r} + c_1 + c_2r + \dots\right)e^{-\gamma r}\right) \\ &= -c_0 Y_0^0 \frac{\vec{e}_r}{r^2} + O(1) \\ \Rightarrow \|\vec{\nabla}\psi(\vec{x})\|^2 &= c_0^2 (Y_0^0)^2 (\theta, \varphi) \frac{1}{r^4} + O\left(\frac{1}{r^2}\right) \end{aligned}$$

Der Beitrag vom Intervall  $r < \varepsilon \ll 1$  zur kinetischen Energie ist

$$E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2}{2m} c_0^2 (Y_0^0)^2 (\theta, \varphi) 4\pi \int_0^\varepsilon \frac{1}{r^2} dr + \underbrace{O\left(\int_0^\varepsilon dr\right)}_{O(\varepsilon)} = \infty$$

Damit können wir die Lösung  $\sigma = -l$  endgültig aus physikalischen Gründen ausschließen und  $\sigma = l + 1$  setzen. Einsetzen in Gl. (5.40) liefert die Bestimmungsgleichungen der Koeffizienten  $c_\mu$ . Für alle  $\mu \geq 0$  gilt

$$\frac{c_{\mu+1}}{c_\mu} = \frac{2\gamma(\mu + l + 1) - 2\frac{Z}{a_0}}{(\mu + l + 2)(\mu + l + 1) - l(l + 1)} \quad . \quad (5.41)$$

Das Verhalten für  $\mu \gg 1$  ist

$$\frac{c_{\mu+1}}{c_\mu} \xrightarrow{\mu \gg 1} \frac{2\gamma(\mu + l + 1)}{(\mu + l + 2)(\mu + l + 1)} \rightarrow \frac{2\gamma}{\mu + 1} \quad .$$

Das ist dasselbe Verhalten, das die Koeffizienten der Exponentialfunktion  $e^{2\gamma r}$  haben

$$e^{2\gamma x} = \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{(2\gamma)^\mu}{\mu!} x^\mu \quad .$$

Da die hohen Potenzen  $\mu \gg 1$  das Verhalten der Funktion für große  $r$  bestimmen, verhält sich  $\chi$  für große  $r$  wie

$$\chi(r) = F(r) e^{-\gamma r} = r^{l+1} e^{2\gamma r} \cdot e^{-\gamma r} = r^{l+1} e^{\gamma r} \quad .$$

Wenn die Potenzreihe nicht abbricht, divergiert  $\chi(r)$  für  $r \rightarrow \infty$  und beschreibt wieder keinen normierbaren, gebundenen Zustand. Wir müssen also erreichen, daß die Reihe abbricht. Es kann in der Tat erreicht werden, daß ein Koeffizient  $c_{\mu+1}$  in Gl. (5.41), und somit alle nachfolgenden, verschwinden. Das ist genau dann der Fall, wenn

$$\gamma = \frac{\frac{2Z}{a_0}}{2(\mu + l + 1)} = \frac{Z}{a_0 \cdot (\mu + l + 1)} \quad ; \quad \mu \in \mathbb{N}_0 \quad .$$

Für die Energie bedeutet das

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\hbar^2}{2m} \gamma^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\frac{Z^2}{a_0^2}}{(\mu + l + 1)^2} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{m^2 e^4}{\hbar^4} \right) \frac{Z^2}{(\mu + l + 1)^2} \quad . \end{aligned}$$

Die Energie ist also quantisiert. Es ist üblich eine modifizierte Quantenzahl  $n = \mu + l + 1$  anstelle von  $\mu$  einzuführen. Aus  $\mu \geq 0$  und  $l \geq 0$  folgt  $n \geq 1$  und die erlaubten Energien der gebundenen Zustände sind

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \\ E_n &= -Ry \frac{Z^2}{n^2} \quad . \end{aligned}$$

Die natürliche Einheit der Energie ist das

RYDBERG	
$1Ry = \frac{me^4}{2\hbar^2} \quad .$	(5.42)

Wegen  $\mu+l+1 = n$  sind bei gegebener HAUPTQUANTENZAHL  $n$  nur Drehimpulsquantenzahlen  $l < n$  erlaubt. Mit der Hauptquantenzahl  $n$  wird  $\gamma$  zu

$$\gamma = \frac{Z}{na_0} \quad . \quad (5.43)$$

Aus dem Verhältnis der Entwicklungskoeffizienten Gl. (5.41) wird somit

$$\begin{aligned} \frac{c_{\mu+1}}{c_\mu} &= \frac{2\gamma(\mu+l+1) - 2\frac{Z}{a_0}}{(\mu+l+2)(\mu+l+1) - l(l+1)} \quad . \\ &= 2\gamma \frac{\mu+l+1-n}{(\mu+l+2)(\mu+l+1) - l(l+1)} \end{aligned} \quad (5.44)$$

Hieran lesen wir ab, daß der erste verschwindende Entwicklungskoeffizient den Index  $n-l$  hat. Das heißt, der letzte nicht verschwindende Term in der Reihe (Gl. (5.39)) hat den Index  $\mu = n-l-1$ . Die Reihe lautet somit

$$F(r) = r^{l+1} \sum_{\mu=0}^{n-l-1} c_\mu r^\mu \quad . \quad (5.45)$$

Die Funktion  $F(r)$  ist somit ein Polynom  $n$ -ten Grades.

### 5.7.1 Entartung

Die Energie  $E_n$  hängt nur von der Hauptquantenzahl  $n$  ab. Zu festem  $n$  kann die Drehimpulsquantenzahl die Werte  $l = 0, 1, \dots, n-1$  annehmen. Zu jedem  $l$  wiederum sind  $2l+1$  Werte für die magnetische Quantenzahl

Symbol	Name	erlaubte Werte
$n$	Hauptquantenzahl	$n = 1, 2, 3, \dots$
$l$	Drehimpulsquantenzahl	$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$
$m$	magnetische Quantenzahl	$m = \{-l, -l + 1, \dots, +l - 1, l\}$ $2l + 1$ mögliche Werte

Tabelle 5.3: Quantenzahlen des H-Atoms mit Wertebereichen.

möglich. Die Anzahl der entarteten Zustände ist somit

$$\begin{aligned}
 \text{Entartung} &= \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) \\
 &= 2 \sum_{l=0}^{n-1} l + n \\
 &= 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2
 \end{aligned}$$

Die Entartung ist also  $n^2$ .

- Die Drehimpulserhaltung erklärt nur die  $(2l+1)$ -fache Entartung der magnetischen Q.Z.
- Die höhere Entartung bedeutet, daß es hier eine weitere Erhaltungsgröße, nämlich den RUNGE-LENZ VEKTOR gibt. Er ist klassisch definiert als

$$\vec{N} = \vec{p} \times \vec{L} - e^2 Z m \vec{e}_r$$

Quantenmechanisch

$$\vec{N} = \frac{1}{2}(\vec{p} \times \vec{L} + \vec{L} \times \vec{p}) - e^2 Z m \vec{e}_r$$

Dieser Vektor ist nur im  $\frac{1}{r}$ -Potential eine Erhaltungsgröße. Man spricht daher auch von ZUFÄLLIGER ENTARTUNG.

Abbildung 5.5: *Energieniveaus des H-Atoms in Ry und Coulombpotential (durchgezogene Kurve).*

### 5.7.2 Energieschema des H-Atoms (Z=1)

Das H-Atom definiert charakteristische Werte für Energie und Länge

$$\begin{aligned} 1 \text{ Ry} &= \frac{me^4}{2\hbar^2} = 13.6 \text{ eV} \\ a_0 &= \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \text{ \AA} \quad . \end{aligned}$$

### 5.7.3 Lichtemission

Nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik strahlt beschleunigte Ladung Energie ab. Das hieße, daß das Elektron, das klassisch auf einer Ellipsenbahn um den Kern kreist, permanent Energie abstrahlen würde. Es müßte dadurch spiralförmig in den Kern stürzen. Das steht natürlich im Widerspruch zur Beobachtung stabiler Atome.

Zudem erwartet man klassisch ein kontinuierliches Emissionsspektrum.

Man findet aber experimentell isolierte Spektrallinien. Quantenmechanisch sind im Atom nur die Energien  $E_n$  erlaubt. Wenn ein Elektron einen Übergang  $E_{n_i} \rightarrow E_{n_f}$  (initial  $\rightarrow$  final) macht, wird die freiwerdende Energie  $E_{n_i} - E_{n_f}$  in Form eines Photons mit der Energie

$$\hbar\omega = -\text{Ry}\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) = \left(\frac{n_i^2 - n_f^2}{n_i^2 n_f^2}\right)\text{Ry}$$

emittiert. Experimentell wurden anfänglich drei Typen von Übergängen beobachtet, die LYMAN, BALMER UND PASCHEN SERIEN

Zur Erinnerung

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{E}$$

$$h \cdot c = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{m}$$

**Lyman Serie ( $n_f = 1$ ) :**

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\text{Ry}} \left( \frac{n^2}{n^2 - 1} \right) \quad n = 2, 3, \dots$$

$$\lambda = (9 \dots 12) \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

$$\text{UV} : (1 \dots 40) \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

**Balmer Serie ( $n_f = 2$ ) :**

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\text{Ry}} \left( \frac{n^2 \cdot 4}{n^2 - 4} \right) \quad n = 3, 4, \dots$$

$$\lambda = (3.6 \dots 6.6) \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$\text{Sichtbar} : (4 \dots 8) \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

**Paschen Serie ( $n_f = 3$ ) :**

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\text{Ry}} \left( \frac{n^2 \cdot 9}{n^2 - 9} \right) \quad n = 4, 5, \dots$$

$$\lambda = (0.8 \dots 1.9) \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

$$\text{Infrarot} = (1 \dots 100) \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

## Isotopeneffekt

Bei der Lösung der Schrödingergleichung der H-ähnlichen Atome haben wir angenommen, daß der Kern in Ruhe ist. Aus der klassischen Mechanik wissen wir, daß das Zweikörperproblem in Schwerpunkts- und Relativbewegung zerfällt. Das gleiche gilt in der Quantenmechanik. Die oben durchgeführte Rechnung bezieht sich dann auf das Schwerpunktsystem, d.h.  $\vec{x}$  hat die Bedeutung des Abstandsvektors  $\vec{x}_{\text{rel}} = \vec{x}_e - \vec{x}_{\text{Kern}}$  und die Masse  $m$  muß durch die Effektivmasse

$$\mu = \frac{m \cdot M}{m + M} = m \cdot \frac{1}{1 + \frac{m}{M}} \approx m \left(1 - \frac{m}{M}\right)$$

ersetzt werden. Für Wasserstoff bzw Deuterium gilt

$$\begin{aligned} \text{H} &: M_{\text{Kern}} = M_p \\ \text{D} &: M_{\text{Kern}} \approx 2M_p \end{aligned} .$$

Da das Massenverhältnis

$$\frac{m_e}{M_p} = \frac{1}{1836}$$

sehr klein ist, führt die Berücksichtigung der Kernbewegung nur zu geringen Modifikationen der Energie

$$\begin{aligned} E &= \frac{m_e \cdot e^2}{2\hbar \cdot n^2} \left(1 - \frac{m_e}{M}\right) \\ &= \frac{\text{Ry}}{n^2} \left(1 - \frac{m_e}{M}\right) \\ \Rightarrow \\ \Delta E_n &= E_n^D - E_n^H = \frac{\text{Ry}}{n^2} \left(\frac{m_e}{M_p} - \frac{m_e}{2M_p}\right) \\ &= \frac{\text{Ry}}{n^2} \cdot \underbrace{\frac{m_e}{2M_p}}_{2,7 \cdot 10^{-4}} \\ \Rightarrow \left| \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \right| &= 2,7 \cdot 10^{-4} \Rightarrow |\Delta\lambda| = O(1 \text{ \AA}) \end{aligned} .$$

Weitere Korrekturen zum Wasserstoffspektrum rühren von relativistischen Effekten her. Diese Korrekturen sind von der Ordnung  $O(0.1 \text{ \AA})$ . Weitere Details sind Inhalt der Atom- und Molekülphysik.

## 5.7.4 Wasserstoff-Wellenfunktion

Die Wasserstoff-Wellenfunktion lautet

$$\Psi_{nlm}(\vec{r}) = \frac{\chi_{nl}}{r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad .$$

Wir fassen nun die Ergebnisse für den Radialteil der Wellenfunktion zusammen, wobei wir nun alle Quantenzahlen explizit berücksichtigen

$$\begin{aligned} \frac{\chi_{nl}(r)}{r} &= e^{-\gamma r} F_{nl}(r) \frac{1}{r} \\ \gamma &= \frac{Z}{na_0} \\ \frac{\chi_{nl}(r)}{r} &= e^{-\gamma r} r^l \sum_{\mu=0}^{n-l-1} c_{\mu} r^{\mu} \quad . \end{aligned}$$

Aus Gl. (5.44)

$$\frac{c_{\mu+1}}{c_{\mu}} = 2\gamma \frac{\mu + l + 1 - n}{(\mu + l + 2)(\mu + l + 1) - l(l + 1)}$$

erkennt man, daß es sinnvoller ist

$$d_{\mu} := (2\gamma)^{-\mu} c_{\mu}$$

als neue Entwicklungskoeffizienten einzuführen. Wir erhalten damit

$$\begin{aligned} \frac{d_{\mu+1}}{d_{\mu}} &= \frac{\mu + l + 1 - n}{(\mu + l + 2)(\mu + l + 1) - l(l + 1)} \\ &= \frac{\mu + l + 1 - n}{l^2 + l(3 + 2\mu) + (1 + \mu)(2 + \mu) - l^2 - l} \\ &= \frac{\mu + l + 1 - n}{2l(1 + \mu) + (1 + \mu)(2 + \mu)} \\ &= \frac{l - n + \mu + 1}{(2l + 2 + \mu)(1 + \mu)} \quad . \end{aligned}$$

Die Koeffizienten sind mit den Abkürzungen  $\nu = n - l - 1$  und  $\alpha = 2l + 2$

$$\begin{aligned} d_1 &= \frac{-\nu}{\alpha \cdot 1} d_0 \\ d_2 &= \frac{-\nu + 1}{(\alpha + 1) \cdot 2} d_1 = \frac{-\nu(-\nu + 1)}{\alpha(\alpha + 1) \cdot 1 \cdot 2} d_0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d_3 &= \frac{-\nu + 2}{(\alpha + 2) \cdot 3} d_2 = \frac{-\nu(-\nu + 1)(-\nu + 2)}{\alpha(\alpha + 1)(\alpha + 2) \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3} d_0 \\
&\vdots \\
d_\mu &= \frac{-\nu(-\nu + 1) \dots (-\nu + \mu - 1)}{\alpha(\alpha + 1) \dots (\alpha + \mu - 1)} \frac{1}{\mu!} d_0 \quad . \quad (5.46)
\end{aligned}$$

Diese Koeffizienten in die Reihe

$$R(r) = \sum_{\mu=0}^{n-l-1} c_\mu r^\mu = \sum_{\mu=0}^{n-l-1} d_\mu (2\gamma r)^\mu$$

eingesetzt führen mit  $d_0 = 1$  auf die entartete Hypergeometrische Funktion

$$R(r) = {}_1F_1(-\nu, \alpha; 2\gamma r) := \sum_{\mu=0}^{\nu} \frac{-\nu(-\nu + 1) \dots (-\nu + \mu - 1)}{\alpha(\alpha + 1) \dots (\alpha + \mu - 1)} \frac{(2\gamma r)^\mu}{\mu!} \quad .$$

Es handelt sich um orthogonale Polynome vom Grade  $\nu$  mit den Eigenschaft

$${}_1F_1(-\nu, \alpha; 0) = 1 \quad (5.47)$$

$${}_1F_1(0, \alpha; r) = 1 \quad . \quad (5.48)$$

Die entartete Hypergeometrische Funktion hängt mit dem orthogonalen Laguerre-Polynom<sup>4</sup>  $L_\nu^{\alpha-1}$  vom Grad  $\nu$  zusammen

$$L_\nu^{\alpha-1}(x) = \binom{\nu + \alpha - 1}{\nu} {}_1F_1(-\nu, \alpha; 2\gamma r) \quad .$$

Das führt uns zum Endergebnis

---

<sup>4</sup>Es gibt in der Literatur zwei unterschiedliche Definitionen der Laguerre-Polynome. Zwischen der hier verwendeten Definition  $L_n^\alpha$  und der anderen Definition  $\tilde{L}$  besteht die Beziehung  $L_n^\alpha = \frac{(-1)^\alpha}{(n+\alpha)!} \tilde{L}_{n+\alpha}^\alpha$

ORTSANTEIL DER WASSERSTOFF-WELLENFUNKTIONEN

$$\frac{\chi_{nl}(r)}{r} = (2\gamma)^{3/2} \left( \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \right)^{1/2} (2\gamma r)^l e^{-\gamma r} L_{n-l-1}^{2l+1}(2\gamma r)$$

$$\frac{\chi_{nl}(r)}{r} = (2\gamma)^{3/2} \left( \frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)!} \right)^{1/2} \frac{1}{(2l+1)!} (2\gamma r)^l e^{-\gamma r}$$

$$* \quad {}_1F_1(l+1-n, 2l+2; 2\gamma r) \quad .$$

Die Normierung der Wellenfunktion ist so gewählt, daß

$$\int_0^\infty \left( \frac{\chi_{nl}(r)}{r} \right)^2 r^2 dr = 1 \quad .$$

Der Faktor  $r^2$  stammt vom Volumenelement  $d^3r = r^2 dr d\Omega$  und stellt sicher, daß die Wellenfunktionen zusammen mit dem Winkelanteil orthonormal sind. Interessant im Vergleich mit der Bohr-Sommerfeld-Theorie ist der Fall mit maximalem Drehimpuls  $l = n - 1$ . In diesem Fall ist  ${}_1F_1(0, 2n; r) = 1$  und der Radialanteil der Wellenfunktion vereinfacht sich zu

$$\frac{\chi_{n,n-1}(r)}{r} = (2\gamma)^{3/2} \left( \frac{1}{2n(2n-1)!} \right)^{1/2} (2\gamma r)^{n-1} e^{-\gamma r} \quad .$$

Die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte ist

$$p(r) = |\chi_{n,n-1}(r)|^2 \propto (2\gamma r)^{2n} e^{-2\gamma r} = e^{-2\gamma r + (2n) \ln(2\gamma r)} \quad .$$

Sie hat das Maximum bei  $r = \frac{n}{\gamma} = n^2 a_0^2$ . Diese Werte stimmen mit denen der Bohr-Sommerfeld-Theorie überein. Diese Übereinstimmung sollte aber nicht überbewertet werden, da die Elektronen nicht auf klassischen stationären Bahnen umlaufen.

Mit der Wellenfunktion  $\Psi_{nlm}$  können folgende, oft benötigten Erwartungs-

werte berechnet werden

$$\langle r \rangle = \frac{a_0}{2Z} \left( 3n^2 - l(l+1) \right) \quad (5.49a)$$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{a_0^2 n^2}{2Z^2} \left( 5n^2 + 1 - 3l(l+1) \right) \quad (5.49b)$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{n^2 a_0} \quad . \quad (5.49c)$$

Für spätere Rechnungen benötigen wir die

GRUNDZUSTANDSWELLENFUNKTION DES H-ÄHNLICHEN ATOMS
$\psi_{100}(r, \theta, \varphi) = \left( \frac{Z^3}{a_0^3 \pi} \right)^{1/2} e^{-Zr/a_0} \quad . \quad (5.50)$

# Kapitel 6

## Anwendungen II

### 6.1 Kovalente Bindung

In Molekülen und Festkörpern gibt es verschiedene Arten von Bindungsmechanismen. Einer hiervon ist die KOVALENTE BINDUNG. Hierbei teilen sich benachbarte Atome ein Elektron. Durch diesen Teilchenaustausch kommt es zu einer attraktiven Wechselwirkung. Im Gegensatz hierzu gibt es auch die IONISCHE BINDUNG, bei der sich zwei anfangs neutrale Atome so beeinflussen, daß ein energetisch günstigerer Zustand entsteht, wenn ein Atom ein Elektron an das andere abgibt. Hierbei entstehen unterschiedlich geladene Ionen, die sich nun elektrostatisch anziehen. Bei der kovalenten Bindung wird kein Elektron abgegeben, sondern die beiden Atome teilen sich ein Elektron. Am einfachsten ist dieser Effekt am ionisierten  $\text{H}_2^+$  zu verstehen.

#### 6.1.1 Das $\text{H}_2^+$ Molekül.

Das  $\text{H}_2^+$  Molekül besteht aus zwei einfach positiv geladenen Atomkernen der Masse  $M$  und einem Elektron der Masse  $m$ . Selbst dieses zweiatomige Molekül ist ein relativ komplexes System, das exakt nur mit Mühe zu lösen ist. Man kann dieses Problem allerdings sehr gut mit Näherungsverfahren behandeln. Hier werden wir die Variationsrechnung anwenden.

Wegen des großen Massenunterschiedes,  $\frac{m_e}{m_p} < 10^{-3}$ , bewegen sich die Elektronen sehr viel schneller als die Atomkerne, und man kann die beiden Bewegungen entkoppeln. D.h., wir halten zunächst die beiden Atomkerne an den Positionen  $\vec{R}_1$  und  $\vec{R}_2$  fest und lösen die Schrödingergleichung in dem daraus resultierenden Potential. Daraus erhalten wir die

möglichen Energien des elektronischen Systems  $E_n(\vec{R})$  als Funktion des Abstandes  $\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2$  der beiden Kerne. Diese Energie stellt für die Dynamik der Kerne den elektronischen Beitrag zum Potential dar, in dem sie sich bewegen.

$$V^{\text{eff}}(\vec{R}) = V^{\text{Kern-Kern}}(|R_2 - R_1|) + E_n(\vec{R}) \quad .$$

Diese sogenannte BORN-OPPENHEIMER-NÄHERUNG ist insbesondere in der Festkörperphysik weitverbreitet und extrem zuverlässig. Da die Kerne eine sehr viel größere Masse als die Elektronen besitzen, kann die Bewegung in guter Näherung bereits klassisch behandelt werden

$$M\ddot{\vec{R}} = -\nabla_R V^{\text{eff}}(\vec{R}) \quad .$$

Diese Näherung wird in der Quantenchemie und in der Festkörperphysik verwendet, um Gleichgewichtskonfigurationen von Molekülen und deren Schwingungen, sowie Oberflächengeometrien und Phononmoden zu bestimmen. Diese Vorgehensweise geht auf R. CAR UND M. PARINELLO zurück.

Hier werden wir für  $\text{H}_2^+$  den Grundzustand und den elektronischen Beitrag zum effektiven Kernpotential bestimmen. Der Hamiltonoperator hat

Abbildung 6.1: Positionierung der Atome und des Elektrons im  $\text{H}_2^+$  Molekül.

die Gestalt

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R} \quad ,$$

wobei  $r_\alpha$  und  $R$  für die Längen der Vektoren  $\vec{r}_\alpha$  und  $\vec{R}$  stehen. Im weiteren geben wir alle Längen in Einheiten von  $a_0$  an, d.h.  $x_\alpha = \tilde{x}_\alpha \cdot a_0$  und

$\vec{R} = \tilde{R} \cdot a_0$ . In den dimensionslosen Größen  $\tilde{x}$ ,  $\tilde{R}$  lautet der Hamiltonoperator dann

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m a_0^2} \tilde{\Delta} + \frac{e^2}{a_0} \left( -\frac{1}{\tilde{r}_1} - \frac{1}{\tilde{r}_2} + \frac{1}{\tilde{R}} \right)$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} \Rightarrow$$

$$\frac{e^2}{a_0} = 2\text{Ry} \quad \dots \text{Rydberg}$$

$$\frac{\hbar^2}{2m a_0^2} = \frac{\hbar^2 m^2 e^4}{2m \hbar^4} = \frac{m e^4}{2 \hbar^2} = 1\text{Ry}$$

Daraus folgt

$$H = 2\text{Ry} \left( -\frac{\tilde{\Delta}}{2} - \frac{1}{\tilde{r}_1} - \frac{1}{\tilde{r}_2} + \frac{1}{\tilde{R}} \right)$$

In der weiteren Rechnung werden wir Energien in Einheiten von 2Ry (RYDBERG) angeben,  $H = \tilde{H} \cdot 2\text{Ry}$ , womit sich der Hamilton-Operator noch weiter vereinfacht

HAMILTON-OPERATOR IN ATOMAREN EINHEITEN
$\tilde{H} = -\frac{\tilde{\Delta}}{2} - \frac{1}{\tilde{r}_1} - \frac{1}{\tilde{r}_2} + \frac{1}{\tilde{R}} \quad .$

Diese Einheiten nennt man ATOMARE EINHEITEN. In atomaren Einheiten sind die numerischen Werte von  $e$ ,  $\hbar$  und  $m_e$  Eins, d.h. diese Naturkonstanten können überall weggelassen werden. Wir werden im weiteren die Tilden weglassen und davon ausgehen, daß alle Größen in atomaren Einheiten vorliegen. Das ist eine in der theoretischen Physik weitverbreitete, sinnvolle Vorgehensweise, da in diesen Einheiten alle Größen von der Ordnung 1 sind.

Um eine Vorstellung zu bekommen, wie die Variationsfunktion aussehen könnte, betrachten wir zunächst  $R \gg a_0$ . Dann gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder ist das Elektron am Kern 1 oder am Kern 2. Die Wellenfunktionen sind jeweils die Grundzustandsfunktionen des Wasserstoffatoms Gl. (5.50)

Da beide Möglichkeiten vorliegen können, setzen wir an

$$\psi(\vec{r}) = c_1\psi_1(\vec{r}) + c_2\psi_2(\vec{r}) \quad . \quad (6.1)$$

Dieser Ansatz ist mit leichten Modifikationen auch für kleine Abstände sinnvoll, denn für  $R \rightarrow 0$  ist die exakte Grundzustandswellenfunktion die des H-ähnlichen Atoms mit  $Z = 2$ . Wir verwenden deshalb den Ansatz (6.1) mit<sup>1</sup>

$$\psi_\alpha(r) = \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-Z r_\alpha}$$

und den Variationsparametern  $c_1, c_2$  und  $Z$ , deren Werte aus der Minimierung der Energie folgen.

$$\psi(\vec{r}) = c_1 \cdot \underbrace{\left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-Z r}}_{\psi_1(\vec{r})} + c_2 \cdot \underbrace{\left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-Z r}}_{\psi_2(\vec{r})}$$

Wir betrachten zunächst das Teilproblem

$$\min_{c_1, c_2} E(c_1, c_2, Z) = \min_{c_1, c_2} \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

zu festem  $Z$ . Das hieraus resultierende Eigenwertproblem trifft man in der Q.M. sehr häufig an und es soll daher etwas allgemeiner behandelt werden.

### 6.1.2 Optimierung der (Variations-)Wellenfunktion in einem Teilraum

Wir entwickeln die gesuchte Wellenfunktion  $\psi$  nach einer beliebigen „Basis“. Im Gegensatz zu den bisher verwendeten Basissätzen, muß die Basis hier weder vollständig, noch normiert noch orthogonal sein<sup>2</sup>. Allerdings müssen wir linear abhängige Vektoren zuvor eliminieren.

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\psi_i\rangle$$

<sup>1</sup>Es sei daran erinnert, daß in atomaren Einheiten  $a_0 = 1$  gilt.

<sup>2</sup>Wir hatten bisher unter einer Basis immer eine vollständige Basis verstanden. Das ist auch die gängige Definition. Man findet aber in der Literatur, insbesondere in der Quantenchemie, auch den Begriff Basis für einen Satz von Funktionen, nach dem entwickelt wird, der keine vollständige Basis darstellen muß.

Die bestmögliche Linearkombination für den Grundzustand finden wir, indem wir die Energie bzgl. der Entwicklungskoeffizienten minimieren

$$E(c) = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_{i,j} c_i^* \overbrace{\langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle}^{H_{ij}} c_j}{\sum_{i,j} c_i^* \underbrace{\langle \psi_i | \psi_j \rangle}_{S_{ij}} c_j}$$

$$\frac{\partial}{\partial c_i^*} E = \frac{\sum_j H_{ij} c_j}{\langle \psi | \psi \rangle} - \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle^2} \cdot \sum_j S_{ij} c_j \stackrel{!}{=} 0$$

Multiplikation mit  $\langle \psi | \psi \rangle$  liefert

$$\sum_j H_{ij} c_j - \underbrace{\frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}}_{=E} \cdot \sum_j S_{ij} c_j \stackrel{!}{=} 0$$

VERALLGEMEINERTES EIGENWERTPROBLEM
$H \vec{c} = E S \vec{c} \tag{6.2}$

Die stationären Punkte der Funktion  $E(c)$  erhält man aus dem verallgemeinerten Eigenwertproblem Gl. (6.2). Ein möglicher Lösungsweg besteht in der LÖWDIN-ORTHOGONALISIERUNG

$$\begin{aligned} \vec{x} &:= S^{\frac{1}{2}} \vec{c} \\ HS^{-\frac{1}{2}} \vec{x} &= ES^{\frac{1}{2}} \vec{x} \\ \underbrace{S^{-\frac{1}{2}} HS^{-\frac{1}{2}}}_{\tilde{H}} \vec{x} &= E \vec{x} \end{aligned} \tag{6.3}$$

Die Matrix  $\tilde{H}$  ist wieder hermitesch und wir haben ein normales Eigenwertproblem vorliegen. Wie im Mathematikteil gezeigt wurde, stellt die Löwdin-Orthogonalisierung eine Möglichkeit dar, eine beliebige Basis zu orthonormieren. Genau das wurde in Gl. (6.3) ausgenutzt. Wir hätten also genausogut die Basis vorab orthonormieren können. In dem Fall ist  $S = \hat{1}$ .

In diesem Fall ist am einfachsten zu erkennen, daß das Ergebnis Gl. (6.2) besagt, daß die niedrigste Energie in einem Teilraum des vollen Hilbertraums dadurch erreicht wird, daß in dem Teilraum das Eigenwertproblem gelöst wird.

Dieser Punkt soll noch genauer beleuchtet werden. Wir ergänzen die betrachtete „Basis“ zu einer vollständigen Basis.

	1 ... N	
1	$H$	$H'$
$\vdots$		
N		
	$H'$	$H^\perp$
$\underbrace{\hspace{10em}}_{H^{\text{ges}}}$		

Die exakte Lösung der Schrödingergleichung erhalten wir durch Lösen von

$$H^{\text{ges}} \begin{pmatrix} \vec{c} \\ \vec{c}^\perp \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \vec{c} \\ \vec{c}^\perp \end{pmatrix}$$

Die Minimierung im Unterraum ist äquivalent zu  $H' = 0$ . Eine interessante Beobachtung ist außerdem, daß die Eigenwerte von  $H$  äquivalent sind zu den stationären Punkten des Energiefunktional.

Für das  $H_2^+$  Problem bedeutet obige Überlegung, daß wir

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle &= \langle \psi_2 | H | \psi_2 \rangle && =: H_1 \\ \langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle &= \langle \psi_2 | H | \psi_1 \rangle && =: H_2 \\ S_{11} = S_{22} &= \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle && = 1 \\ S_{12} = S_{21} &= \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle && =: S \end{aligned}$$

benötigen, wobei die Symmetrie des Problems ausgenutzt wurde. Es bleibt zu lösen

$$\begin{pmatrix} H_1 & H_2 \\ H_2 & H_1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

Wie leicht zu sehen ist, sind die Lösungen

$$\vec{c}_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$E_a = \frac{H_1 - H_2}{1 - S}$$

$$\vec{c}_b = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} / \sqrt{2}$$

$$E_b = \frac{H_1 + H_2}{1 + S}$$

Daraus folgt

$$\psi_a(\vec{r}) = \frac{\psi_1(\vec{r}) - \psi_2(\vec{r})}{\sqrt{2(1 - S)}} \quad \dots \text{ungerade Parität} \quad (6.4)$$

$$\psi_b(\vec{r}) = \frac{\psi_1(\vec{r}) + \psi_2(\vec{r})}{\sqrt{2(1 + S)}} \quad \dots \text{gerade Parität} \quad (6.5)$$

Wir überprüfen leicht, daß diese Zustände ortho-normal sind. Aus Gründen, die gleich klar werden, nennt man (6.4) den antibindenden und (6.5) den bindenden Zustand. Die Zustände sind in Abbildung (6.2) dargestellt. Man nennt die so gewonnenen Wellenfunktionen auch Molekular-Orbitale.

Abbildung 6.2: Wellenfunktionen mit gerader und ungerader Parität.

Wir wissen, daß  $\psi_1(r)$  die exakte Grundzustandsenergie eines H-ähnlichen Atoms mit Kernladungszahl  $Z$  ist

$$\left( -\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{r_1} \right) \psi_1(\vec{r}) = -\frac{Z^2}{2} \psi_1(\vec{r}) \quad .$$

$-\frac{Z^2}{2}$  ist die Energie des H-ähnlichen Atoms in atomaren Einheiten. Die Berechnung der Matrixelemente läßt sich damit vereinfachen.

$$H = -\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{r_1} + \frac{Z-1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{R}$$

$$H\psi_1(\vec{r}) = \left( -\frac{Z^2}{2} + \frac{Z-1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{R} \right) \psi_1(\vec{r})$$

$$H_1 = \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle = \left( -\frac{Z^2}{2} + \frac{1}{R} \right) \underbrace{\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle}_{=1} + (Z-1) \langle \psi_1 | \frac{1}{r_1} | \psi_1 \rangle - \langle \psi_1 | \frac{1}{r_2} | \psi_1 \rangle$$

Der Erwartungswert

$$\langle \psi_1 | \frac{1}{r_1} | \psi_1 \rangle = \int |\psi_1(\vec{r})|^2 \frac{1}{r_1} d^3r = Z \quad (6.6)$$

entspricht der klassischen Coulomb-Wechselwirkungsenergie der Ladungsverteilung des Elektrons, gegeben durch  $\rho_1(\vec{r}) = |\psi_1(\vec{x})|^2$ , mit einer Punktladung  $\delta(\vec{r} - \vec{r}_1)$  am Ort des ersten Kerns. Analog entspricht

$$\langle \psi_1 | \frac{1}{r_2} | \psi_1 \rangle = \int |\psi_1(\vec{r})|^2 \frac{1}{r_2} d^3r = \frac{1}{R} \left( 1 - (1 + ZR)e^{-2ZR} \right) \quad (6.7)$$

der klassischen Coulomb-Wechselwirkungsenergie der Ladungsverteilung des Elektrons, gegeben durch  $\rho_1(\vec{r}) = |\psi_1(\vec{x})|^2$ , mit einer Punktladung  $\delta(\vec{r} - \vec{r}_2)$  am Ort des zweiten Kerns. Dieser Beitrag fällt wie  $\frac{1}{R}$  ab.

Die beiden klassischen Beiträge ergeben

$$K := Z(Z-1) - \frac{1}{R}(1 - (1 + ZR)e^{-2ZR})$$

und somit

$$H_1 = -\frac{Z^2}{2} + \frac{1}{R} + K$$

Nun wenden wir uns der Berechnung von  $H_2$  zu

$$H_2 = \langle \psi_2 | H | \psi_1 \rangle = \left( -\frac{Z^2}{2} + \frac{1}{R} \right) \cdot S + (Z-1) \langle \psi_2 | \frac{1}{r_1} | \psi_1 \rangle - \langle \psi_2 | \frac{1}{r_2} | \psi_1 \rangle$$

$$\langle \psi_2 | \frac{1}{r_1} | \psi_1 \rangle = \langle \psi_2 | \frac{1}{r_2} | \psi_1 \rangle = \int \frac{\psi_1(\vec{r})\psi_2(\vec{r})}{r_1} d^3r = \int \frac{\sqrt{\rho_1(\vec{r})\rho_2(\vec{r})}}{r} d^3r$$

$\langle \psi_2 | \frac{1}{r_2} | \psi_1 \rangle$  ist die sogenannte AUSTAUSCHWECHSELWIRKUNG, zu der es klassisch kein Pendant gibt. Die Austauschwechselwirkung ist ein Interferenzeffekt. Die Beiträge der Austauschwechselwirkung sind

$$A := (Z - 1) \langle \psi_2 | \frac{1}{r_1} | \psi_1 \rangle - \langle \psi_2 | \frac{1}{r_2} | \psi_1 \rangle = (Z - 2) \cdot Z(1 + RZ)e^{-RZ} \quad .$$

Sie fallen exponentiell mit  $R$  ab.

Wir benötigen noch das ÜBERLAPPINTEGRAL  $S$

$$S = \int \psi_1(\vec{r})\psi_2(\vec{r}) d^3r = (1 + ZR + \frac{1}{3}(ZR)^2)e^{-ZR}$$

Die Grundzustandsenergie zu festem Variationsparameter  $Z$  und festem Kernabstand  $R$  lautet

$$E_{b/a}(R, Z) = \frac{H_1 \pm H_2}{1 \pm S} = \left(-\frac{Z^2}{2} + \frac{1}{R}\right) + \frac{K \pm A}{1 \pm S}$$

1. Zu festem  $R$  muß  $Z^{\text{opt}}(R)$  für beide Lösungen  $a/b$  aus  $\min_Z E_{b/a}$  separat ermittelt werden.  $\Rightarrow Z_{b/a}^{\text{opt}}(R)$ . In Abbildung (6.3) ist  $Z_{b/a}^{\text{opt}}(R)$  aufgetragen. Man erkennt, daß nur der bindende Zustand gegen den richtigen Wert für  $R \rightarrow 0$  strebt.
2. Im unteren Teil von Abbildung (6.3) ist  $E_\alpha(R, Z_\alpha^{\text{opt}}(R))$  für  $\alpha = a$  und  $\alpha = b$  aufgetragen. Nur die bindende Kombination  $\psi_b = \frac{\psi_1 + \psi_2}{\sqrt{2(1+S)}}$  liefert eine Gesamtenergie ( $E_{\text{min}} = -0.586a.E.$ ), die unter der des dissoziierten Moleküls  $E_{\text{dis}} = E(\mathbf{H} + \mathbf{H}^+) = -1Ry = -\frac{1}{2}a.E.$  liegt. Die Differenz ist die Bindungsenergie

$$\Delta E = (E(\mathbf{H}_2^+) - E(\mathbf{H} + \mathbf{H}^+)) = 0.086a.u. = 0.086 \cdot 27.2 \text{ eV} = 2.35 \text{ eV}$$

Experimentell findet man eine Bindungsenergie von  $2.8 \text{ eV}$ . Man beachte aber, daß  $E_{\text{ges}} = -16.95 \text{ eV}$ , d.h. der relative Fehler der Gesamtenergie beträgt nur  $\approx 3\%$ . Das ist für diese grobe Näherung der Wellenfunktion sehr gut.

3. Der Gleichgewichtsabstand  $R^{\text{opt}} = 2.00a.E. = 2.00 * 0.529 \text{ \AA} = 1.06 \text{ \AA}$  stimmt mit dem experimentell gemessenen Wert überein.
4. Hält man die Kernladungszahl bei  $Z = 1$  fest, so erhält man
  - $E_{\text{bind}} = 1.8 \text{ eV}$

Abbildung 6.3: Im oberen Teil des Bildes ist  $Z^{\text{opt}}(R)$  als Funktion von  $R$  für den bindenden (durchgezogene Kurve) und den anti-bindenden (gestrichelte Kurve) Zustand gezeigt. Der untere Teil enthält  $E^{\text{opt}}(R)$  als Funktion von  $R$  für den bindenden (durchgezogene Kurve) und den anti-bindenden (gestrichelte Kurve) Zustand. Zusätzlich ist noch der Austauschbeitrag  $A(r)$  als dünn gestrichelte Kurve gezeigt.

- $R^{\text{opt}} = 1.3 \overset{\circ}{\text{A}}$  .

Die Freigabe des Kernladungszahl als Variationsparameter führt zu einem deutlich besseren Ergebnis.

5. Die Ursache der Bindung im Fall von  $\psi_b$  ist eine Anhäufung von Elektronendichte zwischen den Kernen (siehe Abbildung(6.2)). Hier profitiert die Elektronenladung am meisten von der anziehenden Energie beider Kerne.
6. Das Verfahren, das wir verwendet haben um eine molekulare Wellenfunktion aus atomaren Wellenfunktionen aufzubauen heißt LINEAR COMBINATION OF ATOMIC ORBITALS (LCAO) und wird vielseitig in

der Quantenchemie und der Festkörperphysik eingesetzt.

### 6.1.3 Muonisch katalysierte Fusion

Man beachte, daß der Gleichgewichtsabstand der Protonen gegeben ist durch

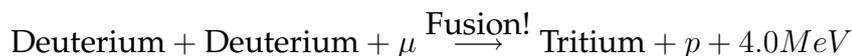
$$R^* = 2.0a.E. = 2.0 \frac{\hbar}{me^2}$$

Hätten wir anstelle der Elektronen die 200-mal so schweren MUONEN verwendet, (ebenfalls Spin  $\frac{1}{2}$ , Ladung -e) so hätten wir für den Gleichgewichtsabstand

$$R^{\text{opt/Muon}} = \frac{R^{\text{opt/Elektron}}}{210}$$

gefunden.

Es ist folgender Effekt denkbar



Es wurden solche Reaktionen schon experimentell beobachtet. Deuterium ist im Meer zur Genüge vorhanden.

Im Gegensatz zur konventionellen Kernfusion, bei der die Deuterium-Atome durch große kinetische Energie (Hitze) dazu gebracht werden, die Coulomb-Barriere zu überwinden, handelt es sich bei der muonisch katalysierten Fusion um KALTE FUSION.

Muonen sind allerdings instabil<sup>3</sup> und kommen natürlich nicht vor (außer in kosmischen Strahlen). Sie müßten erst in Beschleunigern erzeugt werden. Bisläng ist diese Art der Fusion nicht machbar.

---

<sup>3</sup>Halbwertszeit = 2.2  $\mu\text{sec}$

## 6.2 Van-der-Waals-Wechselwirkung

Eine weitere interessante Anwendung der zeitunabhängigen Störungstheorie stellt die langreichweitige VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung zwischen neutralen Atomen dar. Diese aus der Quantenmechanik resultierende Wechselwirkung ist zwar bei geladenen Atomen ebenfalls vorhanden, wird aber dort von der Coulomb-Wechselwirkung dominiert.

Wir betrachten hier den Fall zweier Wasserstoffatome im Grundzustand. Wie beim  $\text{H}_2^+$  Molekül und mit derselben Begründung verwenden wir die Born-Oppenheimer-Näherung. Die Atomkerne ruhen im festen GROSSEN Abstand  $r$  auf der  $z$ -Achse (siehe Abbildung (6.4)).  $\vec{r}_1$  ist der Vektor vom

Abbildung 6.4: Geometrische Anordnung zur Berechnung der van-der-Waals-Wechselwirkung zweier H-Atome.

ersten Proton zu „seinem Elektron“,  $\vec{r}_2$  ist der Vektor vom zweiten Proton zu „seinem Elektron“. Der Hamilton-Operator in der Ortsdarstellung für

die beiden Kerne mit Elektronen lautet in atomaren Einheiten

$$\begin{aligned}
 H &= \left(-\frac{\Delta_1}{2} - \frac{1}{r_1}\right) + \left(-\frac{\Delta_2}{2} - \frac{1}{r_2}\right) && =: H_0 \\
 &+ \underbrace{\frac{1}{r}}_{\mathcal{K}_1 - \mathcal{K}_2} + \underbrace{\frac{1}{\|\vec{r} + \vec{r}_2 - \vec{r}_1\|}}_{\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2} - \underbrace{\frac{1}{\|\vec{r} + \vec{r}_2\|}}_{\mathcal{K}_1 - \mathcal{E}_2} - \underbrace{\frac{1}{\|\vec{r} - \vec{r}_1\|}}_{\mathcal{K}_2 - \mathcal{E}_1} && =: H_1 \quad .
 \end{aligned}$$

Hierbei steht  $\mathcal{K}_\alpha$  für Kern  $\alpha$  und  $\mathcal{E}_\alpha$  für Elektron  $\alpha$ . Da uns nur große Kernabstände interessieren, ist  $H_1$  klein und kann störungstheoretisch behandelt werden. Die Schrödingergleichung von  $H_0$  kann leicht gelöst werden, da  $H_0 = H_0^1 + H_0^2$  aus identischen Hamilton-Operatoren für die beiden getrennten H-Atome aufgebaut ist. Daraus folgt die Grundzustandswellenfunktion des durch  $H_0$  beschriebenen Systems

$$\psi_0 = \psi^1(\vec{x}_1)\psi^2(\vec{x}_2)$$

$$H_0^\alpha \psi^\alpha(\vec{x}_\alpha) = E \psi^\alpha(\vec{x}_\alpha)$$

$$\psi_0 = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r_1}{a_0}} \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r_2}{a_0}}$$

Die hochgestellten Indizes an den Wellenfunktionen geben an, bei welchem Atomkern die Funktion lokalisiert ist. Der Grundzustand ist eine kugelsymmetrische Funktion in den beiden Ortskoordinaten. Zur Berechnung der Energiekorrektur erster Ordnung  $\langle \psi_0 | H_1 | \psi_0 \rangle$  benötigen wir Integrale vom Typ

$$I := \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \rho(r_1) d^3 r_1 = \frac{2\pi}{r} \int_0^\infty dr_1 \rho(r_1) \int_{-1}^{+1} d\xi \frac{r_1^2}{\sqrt{1 - 2\left(\frac{r_1}{r}\right)\xi + \left(\frac{r_1}{r}\right)^2}}$$

Nun ist  $\frac{1}{\sqrt{1 - 2t\xi + t^2}}$  gerade das erzeugende Funktional der Legendre-Polynome

$$\frac{1}{\sqrt{1 - 2t\xi + z^2}} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\xi) \times \begin{cases} t^n & \text{für } t \leq 1, \\ t^{-(n+1)} & \text{für } t > 1 \end{cases} \quad . \quad (6.8)$$

Wie eingangs erwähnt interessiert man sich bei der van-der-Waals-Wechselwirkung nur für große Abstände, d.h. Abstände sehr groß im Vergleich zur Ausdehnung der Atome ( $r \gg r_1$ ). Wir erhalten bis auf Terme der Ordnung

$O(e^{-2r})$

$$\begin{aligned}
 I &\approx \frac{2\pi}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dr_1 \left(\frac{r_1}{r}\right)^n r_1^2 \rho(r_1) \underbrace{\int_{-1}^{+1} d\xi P_n(\xi)}_{2\delta_{n0}} \\
 &= \frac{4\pi}{r} \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 \rho(r_1) = \frac{1}{r} \int d^3r_1 \rho(r_1) = \frac{1}{r} \quad .
 \end{aligned}$$

Die Beiträge zur Energiekorrektur erster Ordnung, die von der Kern-Kern und Kern-Elektron-Wechselwirkung herrühren, laufen alle auf Integrale vom Typ  $I$  heraus und liefern bis auf Vorzeichen einen Beitrag  $1/r$

$$\begin{aligned}
 E_{K_1, K_2}^{(1)} &= \frac{1}{r} \\
 E_{K_1, E_2}^{(1)} &= -\frac{1}{r} \\
 E_{K_2, E_1}^{(1)} &= -\frac{1}{r}
 \end{aligned}$$

Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung enthält zunächst ein Zweizentren-Integral, das unter Ausnutzen von  $I$  in zwei Schritten berechnet werden kann

$$\begin{aligned}
 E_{\mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2}^{(1)} &:= \int d^3r_2 \left( \int d^3r_1 \frac{1}{\|\vec{r} + \vec{r}_2 - \vec{r}_1\|} \rho(r_1) \right) \rho(r_2) \\
 &= \int d^3r_2 \frac{1}{\|\vec{r} + \vec{r}_2\|} \rho(r_2) = \frac{1}{r}
 \end{aligned}$$

Die berechneten Beiträge zu  $E^{(1)}$  addieren sich zu Null. Das heißt, die Energie-Korrektur erster Ordnung verschwindet exponentiell ( $e^{-2r}$ ) mit dem Abstand  $r$  aufgrund der Kugelsymmetrie der Grundzustands-Wellenfunktion. Zur Berechnung der führenden Beiträge der zweiten Ordnung Störungsrechnung benötigen wir die Wechselwirkung in  $H_1$  zur führenden Ordnung in  $1/r$ . In den folgenden Umformungen wird ausgenutzt, daß die Verbindungslinie zwischen den beiden Kernen die z-Achse definiert. D.h.

insbesondere  $\vec{r} = r\vec{e}_z$ .

$$\begin{aligned}
 H_1 &= r^{-1} + \frac{1}{\sqrt{r^2 + 2\vec{r}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) + (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)^2}} \\
 &\quad - \frac{1}{\sqrt{r^2 + 2\vec{r}\vec{r}_2 + r_2^2}} - \frac{1}{\sqrt{r^2 - 2\vec{r}\vec{r}_1 + r_1^2}} \\
 &= r^{-1} \cdot \left\{ 1 + (1 + 2(z_2 - z_1)/r + (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)^2/r^2)^{-1/2} \right. \\
 &\quad \left. - (1 + 2z_2/r + r_2^2/r^2)^{-1/2} - (1 - 2z_1/r + r_1^2/r^2)^{-1/2} \right\} .
 \end{aligned}$$

Unter Ausnutzung von  $(1+t)^{1/2} = 1 - \frac{1}{2}t + \frac{3}{8}t^2 + O(t^3)$  erhalten wir

$$\begin{aligned}
 H_1 &= r^{-1} \cdot \left\{ 1 + \left( 1 - \frac{z_2 - z_1}{r} - \frac{1}{2} \frac{(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)^2}{r^2} + \frac{3}{8} \cdot \frac{4(z_2 - z_1)^2}{r^2} \right) \right. \\
 &\quad \left. - \left( 1 - \frac{z_2}{r} - \frac{1}{2} \frac{r_2^2}{r^2} + \frac{3}{8} \cdot \frac{4z_2^2}{r^2} \right) - \left( 1 - \frac{z_1}{r} - \frac{1}{2} \frac{r_1^2}{r^2} + \frac{3}{8} \cdot \frac{4z_1^2}{r^2} \right) + O\left(\frac{1}{r^3}\right) \right\} \\
 &= \frac{1}{r^3} (\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 - 3z_1z_2) + O\left(\frac{1}{r^4}\right) \\
 &= \frac{1}{r^3} (x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2) + O\left(\frac{1}{r^4}\right) \\
 &= \frac{1}{r^3} (\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 - 3 \frac{(\vec{r}_1 \cdot \vec{r})(\vec{r}_1 \cdot \vec{r})}{r^2}) + O\left(\frac{1}{r^4}\right) .
 \end{aligned}$$

Hierbei sind  $x_{1/2}, y_{1/2}$  und  $z_{1/2}$  die x-, y-, und z-Komponente von  $\vec{r}_{1/2}$ .  $H_1$  ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der beiden elektrischen Dipole  $e\vec{r}_1$  und  $e\vec{r}_2$ . Die zweite Ordnung Störungstheorie liefert

$$\Delta E = \frac{e^4}{r^6} \sum_{n_1, n_2} \frac{|\langle \psi_{n_1}^1 \psi_{n_2}^2 | x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2 | \psi_0^1 \psi_0^2 \rangle|^2}{E_{n_1} + E_{n_2} - 2E_1} .$$

Der Term  $n_1 = n_2 = 1$  ist von der Summe ausgenommen, und die Energiekorrektur ist, wie bereits allgemein gezeigt, negativ.

VAN-DER-WAALS-WECHSELWIRKUNG
$E_{\text{vdW}} = -c \frac{1}{r^6} .$

Die wesentlichen Merkmale der van-der-Waals-Wechselwirkung sind

- Die Wechselwirkung ist attraktiv  $\left( \vec{F}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} E = -6c \frac{\vec{r}}{r^8} \right)$
- Das Potential fällt wie  $1/r^6$  ab.
  - Es stammt aus zwei Dipolen, die je wie  $1/r^3$  abfallen.
  - Q.M.  $\Rightarrow$  induzierte Dipole ( $\psi_0$  ist kugelsymmetrisch!)
- Die vdW-Wechselwirkung wird bei neutralen Atomen beobachtet. Sie existiert zwar auch für geladene Atome, wird hier aber vom Monopol-Beitrag der Coulomb-Wechselwirkung dominiert.

### 6.3 Systeme mit zwei Spin $\frac{1}{2}$ Teilchen

Um einen Zustand mit zwei Spin  $\frac{1}{2}$  Teilchen zu beschreiben, verwenden wir die elementare Produktbasis  $|\sigma_1\rangle_1 \otimes |\sigma_2\rangle_2$ . Zur Erinnerung

$$\begin{aligned}\hat{S}_\beta^z |\sigma_\alpha\rangle_\beta &= \frac{\hbar}{2} \sigma_\alpha |\sigma_\alpha\rangle_\beta \\ \hat{S}_\beta^2 |\sigma_\alpha\rangle_\beta &= \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1\right) |\sigma_\alpha\rangle_\beta = \hbar^2 \frac{3}{4} |\sigma_\alpha\rangle_\beta \quad .\end{aligned}$$

Hierbei gibt der Index  $\beta$  an, zu welchem Teilchen der Zustandsvektor bzw. der Spin-Operator gehört. Die Produktbasis ist vollständig und die gesamte Physik der beiden Spin-1/2-Teilchen kann darin beschrieben werden. Es wird aufgrund zusätzlicher Wechselwirkungen dazu kommen, daß die z-Komponenten der  $S_\alpha^z$  der beiden Spins nicht mehr mit dem Hamiltonoperator vertauschen, und deshalb werden die Eigenwerte dieser Operatoren keine guten Quantenzahlen (Erhaltungsgrößen) mehr sein. Der z-Komponente des Gesamtspins  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$  hingegen bleibt eine Erhaltungsgröße, solange kein äußeres B-Feld vorliegt. Es ist deshalb sinnvoll und interessant, das Eigenwertproblem des Gesamtspin-Operators zu lösen. Die Komponenten des Gesamtspins gehorchen wieder den Drehimpulsvertauschungsrelationen

$$\begin{aligned}[S^\alpha, S^\beta] &= [(S_1^\alpha + S_2^\alpha), (S_1^\beta + S_2^\beta)] \\ &= [S_1^\alpha, S_1^\beta] + [S_2^\alpha, S_2^\beta] \\ &= \epsilon_{\alpha\beta\gamma} (S_1^\gamma + S_2^\gamma) \\ [S^\alpha, S^\beta] &= \epsilon_{\alpha\beta\gamma} S^\gamma \quad .\end{aligned} \tag{6.9}$$

Es muß also eine gemeinsame Basis für  $\vec{S}^z$  und  $\vec{S}^2$  geben, da diese beiden Drehimpuls-Operatoren generell miteinander vertauschen.

$$\begin{aligned}\hat{S}^z |j, m\rangle &= \hbar \cdot m |jm\rangle \\ \vec{S}^2 |j, m\rangle &= \hbar^2 j(j+1) |jm\rangle\end{aligned}$$

Wir wollen nun untersuchen, welche Werte  $m$  und  $j$  annehmen können. Zunächst stellen wir fest, daß

$$[\hat{S}_1^\alpha, \hat{S}_2^\beta] = 0$$

da die beiden Spins völlig unabhängig voneinander sind und natürlich gleichzeitig scharf gemessen werden können. Daraus folgt unmittelbar

$$[\vec{S}_1^2, \vec{S}_2^2] = 0$$

wie auch

$$[\vec{\hat{S}}_\alpha^2, \vec{\hat{S}}^2] = 0$$

Schließlich vertauschen  $\vec{\hat{S}}_1^2, \vec{\hat{S}}_2^2$  und  $\vec{\hat{S}}^2$  auch noch mit  $\hat{S}^z = \hat{S}_1^z + \hat{S}_2^z$ ,

$$[\hat{S}^z, \vec{\hat{S}}^2] = 0 \quad ,$$

da diese Beziehung zuvor für beliebige Drehimpulse bewiesen worden ist. Das heißt,  $\vec{\hat{S}}_1^2, \vec{\hat{S}}_2^2, \vec{\hat{S}}^2$  und  $\hat{S}^z$  bilden ein vollständiges System vertauschbarer Operatoren. Ihre gemeinsame Eigenbasis spannt den gesamten Hilbertraum des Problems auf  $|s_1, s_2, j, m\rangle$ . Die Eigenzustände müssen folgende Bedingungen erfüllen

$$\begin{aligned} \text{a) } \vec{\hat{S}}_1^2 |s_1, s_2, j, m\rangle &= \hbar^2 s_1(s_1 + 1) |s_1, s_2, j, m\rangle \\ \text{b) } \vec{\hat{S}}_2^2 |s_1, s_2, j, m\rangle &= \hbar^2 s_2(s_2 + 1) |s_1, s_2, j, m\rangle \\ \text{c) } \vec{\hat{S}}^2 |s_1, s_2, j, m\rangle &= \hbar^2 j(j + 1) |s_1, s_2, j, m\rangle \\ \text{d) } \hat{S}^z |s_1, s_2, j, m\rangle &= \hbar m |s_1, s_2, j, m\rangle \quad , \end{aligned} \tag{6.10}$$

mit  $s_1 = s_2 = 1/2$ . Die allgemeine Form der Eigenvektoren ist

$$|s_1, s_2, j, m\rangle = \sum_{\sigma_1, \sigma_2 \in \{\pm 1\}} C_{\sigma_1, \sigma_2}^{(jm)} \underbrace{|\sigma_1 \sigma_2\rangle}_{:= |\sigma_1\rangle_1 \otimes |\sigma_2\rangle_2}$$

a) und b) sind trivial erfüllt. Aus der Bedingung d) folgt

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\sigma}_1 \tilde{\sigma}_2 | \cdot (\hat{S}_1^z + \hat{S}_2^z) \sum_{\sigma_1, \sigma_2} C_{\sigma_1, \sigma_2}^{(jm)} |\sigma_1, \sigma_2\rangle &= \sum_{\sigma_1, \sigma_2} C_{\sigma_1, \sigma_2}^{(jm)} \frac{\hbar}{2} (\sigma_1 + \sigma_2) \delta_{\sigma_1, \tilde{\sigma}_1} \delta_{\sigma_2, \tilde{\sigma}_2} \\ &\stackrel{!}{=} \hbar m C_{\tilde{\sigma}_1, \tilde{\sigma}_2}^{(jm)} \end{aligned}$$

Also

$$m C_{\tilde{\sigma}_1, \tilde{\sigma}_2}^{(jm)} = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2)}{2} C_{\tilde{\sigma}_1, \tilde{\sigma}_2}^{(jm)}$$

Es sind also nur solche  $C_{\tilde{\sigma}_1, \tilde{\sigma}_2}^{(jm)}$  ungleich Null für die gilt

$$m = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2)}{2}$$

Mögliche Werte für  $m$  sind demnach  $m = (-1, 0, 1)$ . Aus Bedingung c) geht hervor

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\sigma}_1 \tilde{\sigma}_2 | \hat{S}^2 \sum_{\sigma_1, \sigma_2} C_{\sigma_1, \sigma_2}^{(jm)} | \sigma_1 \sigma_2 \rangle &= \sum_{\sigma_1, \sigma_2} C_{\sigma_1, \sigma_2}^{(jm)} \langle \tilde{\sigma}_1 \tilde{\sigma}_2 | \hat{S}^2 | \sigma_1 \sigma_2 \rangle \\ &\stackrel{!}{=} \hbar^2 j(j+1) C_{\tilde{\sigma}_1, \tilde{\sigma}_2}^{(jm)} \end{aligned} \quad (6.11)$$

$$\begin{aligned} \vec{\hat{S}}^2 &= \vec{\hat{S}}_1^2 + \vec{\hat{S}}_2^2 + 2\hat{S}_1^z \hat{S}_2^z + 2 \underbrace{(\hat{S}_1^x \hat{S}_2^x + \hat{S}_1^y \hat{S}_2^y)}_{\frac{1}{2}(\hat{S}_1^+ \hat{S}_2^- + \hat{S}_1^- \hat{S}_2^+)} \\ &= \vec{\hat{S}}_1^2 + \vec{\hat{S}}_2^2 + 2\hat{S}_1^z \hat{S}_2^z + \underbrace{\hat{S}_1^+ \hat{S}_2^- + \hat{S}_1^- \hat{S}_2^+}_{\hat{F}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\sigma}_1 \tilde{\sigma}_2 | \vec{\hat{S}}_1^2 + \vec{\hat{S}}_2^2 + 2\hat{S}_1^z \hat{S}_2^z | \sigma_1 \sigma_2 \rangle &= \delta_{\sigma_1, \tilde{\sigma}_1} \delta_{\sigma_2, \tilde{\sigma}_2} \left( \hbar^2 \frac{3}{4} + \hbar^2 \frac{3}{4} + \hbar^2 \frac{2}{4} \sigma_1 \sigma_2 \right) \\ &= \delta_{\sigma_1, \tilde{\sigma}_1} \delta_{\sigma_2, \tilde{\sigma}_2} \hbar^2 \frac{(3 + \sigma_1 \sigma_2)}{2} \end{aligned}$$

$$\langle \tilde{\sigma}_1 \tilde{\sigma}_2 | \hat{F} | \sigma_1 \sigma_2 \rangle = \begin{cases} \hbar^2 & \sigma_1 = \tilde{\sigma}_2 \wedge \sigma_2 = \tilde{\sigma}_1 \wedge \sigma_1 \neq \sigma_2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\langle \tilde{\sigma}_1 \tilde{\sigma}_2 | \hat{S}^2 | \sigma_1 \sigma_2 \rangle = \hbar^2 \cdot \underbrace{\begin{array}{c|cc|cc} \frac{(\sigma_1 \sigma_2)}{(\tilde{\sigma}_1 \tilde{\sigma}_2)} & ++ & -- & +- & -+ \\ \hline ++ & 2 & 0 & 0 & 0 \\ -- & 0 & 2 & 0 & 0 \\ \hline +- & 0 & 0 & 1 & 1 \\ -+ & 0 & 0 & 1 & 1 \\ \hline & \underbrace{\hspace{10em}} & & & \\ & := M & & & \end{array}}$$

(6.12)

Wir fassen die Koeffizienten  $C_{\sigma_1, \sigma_2}^{(jm)}$  zu einem Vektor  $\vec{c}^T = (c_{++}, c_{--}, c_{+-}, c_{-+})$  zusammen. Die Gleichung (6.11) geht dann in die Eigenwertgleichung der

Matrix  $M$  über

$$M \cdot \vec{c} = j(j+1) \cdot \vec{c}$$

Diese Eigenwertgleichung kann leicht gelöst werden und liefert

---

$$1) \quad \vec{c} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad j(j+1) = 2$$

$$|s_1, s_2, j, m\rangle = | +z, +z\rangle$$

$$j = 1; \quad m = 1; \quad (m = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2})$$


---

$$2) \quad \vec{c} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad j(j+1) = 2$$

$$|s_1, s_2, j, m\rangle = | -z, -z\rangle$$

$$j = 1; \quad m = -1$$


---

$$3) \quad \vec{c} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad j(j+1) = 2$$

$$|s_1, s_2, j, m\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(| +z, -z\rangle + | -z, +z\rangle)$$

$$j = 1; \quad m = 0$$


---

$$4) \quad \vec{c} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}; \quad j(j+1) = 0$$

$$|s_1, s_2, j, m\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(| +z, -z\rangle - | -z, +z\rangle)$$

$$j = 0; \quad m = 0$$

**Zusammenfassung:**

SINGULETT UND TRIPLETT-ZUSTÄNDE ZWEIER SPIN-1/2 TEILCHEN			
$j = 0$	$m = 0$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(   + - \rangle -   - + \rangle \right)$	Singulett
$j = 1$	$m = +1$	$  + + \rangle$	Triplett
	$m = 0$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(   + - \rangle +   - + \rangle \right)$	
	$m = -1$	$  - - \rangle$	

## 6.4 Drehimpulsaddition

In die obigen Überlegungen bis Gl. (6.10) wurde überhaupt nicht ausgenutzt, daß die beiden Teilsysteme den Spin 1/2 haben. Deshalb gelten diese Überlegungen allgemein. Das heißt, Wenn wir zwei beliebige Drehimpulse addieren

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$$

gehoren die Komponenten ebenfalls der Drehimpulsalgebra Gl. (6.9) und es gibt auch in dem allgemeinen Fall eine gemeinsame, vollständige Basis  $|j_1, j_2, j, m\rangle$ , die die Eigenwertgleichungen Gl. (6.10) erfüllen. Aus der Vertauschungsrelation folgt, wie wir bereits wissen, daß

$$m \in \{-j, -j + 1, \dots, j - 1, j\} \quad .$$

Auch im allgemeinen Fall kann der Eigenzustand nach der elementaren Produktbasis

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} C_{m_1, m_2}^{(j, m)} |j_1 m_1\rangle_1 \otimes |j_2 m_2\rangle_2$$

entwickelt werden. Die Entwicklungskoeffizienten  $C_{m_1, m_2}^{(j, m)}$  nennt man CLEBSCH-GORDAN KOEFFIZIENTEN. Die möglichen Werte der Drehimpulsquantenzahl sind

$$j \in \{|j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2\} \quad .$$

# Kapitel 7

## Identische Teilchen

In jedem Vielteilchensystem (z.B. Atome mit mehreren Elektronen, Moleküle,...) haben wir es mit einem System identischer Teilchen zu tun. Wenn die Teilchen tatsächlich identisch sind, sind sie quantenmechanisch ununterscheidbar, da wir den Begriff der Trajektorie verloren haben. Klassisch können wir die Flugbahnen identischer Teilchen verfolgen und sie insofern unterscheiden. Quantenmechanisch ist das nicht möglich, denn sonst wüßten wir zum Beispiel auch, durch welchen Spalt das Elektron beim Doppelspaltexperiment geht. Die Ununterscheidbarkeit der Teilchen hat tiefgreifende Konsequenzen.

Wir betrachten ein System aus  $N$  identischen Teilchen. Zunächst nehmen wir an, daß diese Teilchen nicht miteinander wechselwirken

$$H = H_1 + H_2 + \cdots + H_N \quad .$$

Für das Teilchen  $\alpha$  gilt die Eigenwertgleichung

$$H_\alpha |\Psi_\nu\rangle_\alpha = \epsilon_\nu |\Psi_\nu\rangle_\alpha \quad .$$

Ein Eigenzustand von  $H$  ist somit das Produkt der Eigenzustände der Teilsysteme

$$|\psi(\nu_1, \dots, \nu_N)\rangle = \bigotimes_{\alpha=1}^N |\Psi_{\nu_\alpha}\rangle_\alpha$$

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad \text{mit} \quad E = \sum_{\alpha=1}^N \epsilon_{\nu_\alpha}$$

Beispiel

$$\begin{aligned} N &= 2 \\ |\Psi\rangle &= |\Psi_\nu\rangle_1 \otimes |\Psi_\mu\rangle_2 \\ E &= \epsilon_\nu + \epsilon_\mu \quad . \end{aligned}$$

Nun ist aber auch der Zustandsvektor  $|\Psi_\nu\rangle_2 \otimes |\Psi_\mu\rangle_1 = |\Psi_\mu\rangle_1 \otimes |\Psi_\nu\rangle_2$  mit vertauschten Teilchen Eigenzustand zu  $E = \epsilon_\mu + \epsilon_\nu$ . Die beiden Zustände sind also entartet. Bei  $N$  Teilchen mit paarweise unterschiedlichen Energien  $\epsilon_{\nu_\alpha} \neq \epsilon_{\mu_\beta}$  ergibt sich somit eine extrem hohe Entartung von  $N!$ . Man nennt diese Entartung AUSTAUSCHENTARTUNG.

Wir überlegen uns nun allgemein, unabhängig vom Hamilton-Operator, die Konsequenzen der Ununterscheidbarkeit. Wenn das Vertauschen zweier Teilchen keine meßbare Konsequenz haben darf, können sich Anfangs- und Endzustand nur in der Phase unterscheiden

$$\hat{P}_{ij}|\Psi\rangle = e^{i\varphi}|\Psi\rangle$$

**Def. 7.1 (Transpositionsoperator)**  $\hat{P}_{ij}$  ist der Transpositionsoperator, der die Teilchen  $i$  und  $j$  vertauscht

$$\hat{P}_{ij}|\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_i, \dots, \Psi_j, \dots, \Psi_n\rangle = |\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_j, \dots, \Psi_i, \dots, \Psi_n\rangle$$

Wenn wir den Operator wiederholt anwenden, sind die Teilchen  $i$  und  $j$  wieder an demselben Ort, den sie vor ihrer ersten Vertauschung hatten. Daraus folgt

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij}^2 &= \hat{1} \\ \Rightarrow \hat{P}_{ij}^2|\Psi\rangle &= e^{2i\varphi}|\Psi\rangle = |\Psi\rangle \\ e^{2i\varphi} = 1 &\Leftrightarrow \varphi = 0, \pi \\ \Rightarrow \hat{P}_{ij}|\Psi\rangle &= \pm|\Psi\rangle \end{aligned}$$

Diese Überlegung gilt für beliebige Indizes  $i, j$ . Daraus folgt,  $|\Psi\rangle$  muß symmetrisch / antisymmetrisch bezüglich aller Paare  $i, j$  sein. Von den  $N!$  Möglichkeiten sind daher nur zwei physikalisch unterscheidbar.

## TEILCHENSTATISTIK

Im Fall  $\hat{P}_{ij}|\Psi\rangle = +|\Psi\rangle$  spricht man von Bosonen.

Im Fall  $\hat{P}_{ij}|\Psi\rangle = -|\Psi\rangle$  spricht man von Fermionen.

Aus der relativistischen Quantentheorie folgt, das Teilchen mit ganzzahligem Gesamtspin Bosonen und solche mit halbzahligem Gesamtspin Fermionen sind. Zwei zusammengesetzte Fermionen bilden ein Boson (Voraussetzung für Supraleitung).

Wir führen folgende Definitionen ein

**Def. 7.2 (Permutationsoperator)**  $\hat{P}$  ist der Permutationsoperator, der die Permutation  $P$  erzeugt

$$\hat{P}|\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n\rangle = |\Psi_{P_1}, \Psi_{P_2}, \dots, \Psi_{P_n}\rangle$$

**Def. 7.3 (Symmetrisierungsoperator)**

$$\hat{S} := \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \hat{P}$$

**Def. 7.4 (Antisymmetrisierungsoperator)**

$$\hat{A} := \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \text{sign}(P) \hat{P}$$

Ausgehend von einem beliebigen  $N$ -Teilchen-Zustandsvektor  $|\Psi\rangle$  lassen sich mit Hilfe dieser Operatoren bosonische und fermionische Zustände bilden

$$\text{Bosonen: } |\Psi_B\rangle = \hat{S}|\Psi\rangle$$

$$\text{Fermionen: } |\Psi_F\rangle = \hat{A}|\Psi\rangle$$

Beispiel für  $N = 2$

$$|\Psi_B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_1, \Psi_2\rangle + |\Psi_2, \Psi_1\rangle)$$

$$|\Psi_F\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_1, \Psi_2\rangle - |\Psi_2, \Psi_1\rangle)$$

Wenn  $|\Psi_1, \Psi_2, \dots\rangle$  ein elementares Tensorprodukt  $|\Psi_1\rangle_1 \otimes |\Psi_2\rangle_2 \cdots$  ist, dann ist  $|\Psi_F\rangle$  eine sogenannte Slater-Determinante

$$|\Psi_F\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\Psi_1\rangle_1 & |\Psi_2\rangle_1 & \cdots & |\Psi_n\rangle_1 \\ |\Psi_1\rangle_2 & |\Psi_2\rangle_2 & \cdots & |\Psi_n\rangle_2 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ |\Psi_1\rangle_N & |\Psi_2\rangle_N & \cdots & |\Psi_n\rangle_N \end{vmatrix}$$

Beispiel für  $N = 2$

$$\begin{aligned} |\Psi_F\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |\Psi_1\rangle_1 & |\Psi_2\rangle_1 \\ |\Psi_1\rangle_2 & |\Psi_2\rangle_2 \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_1\rangle_1 \otimes |\Psi_2\rangle_2 - |\Psi_1\rangle_2 \otimes |\Psi_2\rangle_1) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_1, \Psi_2\rangle - |\Psi_2, \Psi_1\rangle) \end{aligned}$$

## 7.1 Das Pauli-Prinzip

Eine Konsequenz der Antisymmetrisierung ist das Pauli-Prinzip: Zwei identische Fermionen können sich nicht in demselben Quantenzustand befinden. Wenn  $|\Psi_i\rangle = |\Psi_j\rangle$  mit  $i \neq j$ , so sind in der Slater-Determinante zwei Spalten gleich und die Determinante verschwindet.

Beispiel: *He*-Atom, zwei Elektronen

Quantenzahlen:  $n; l; m_l; m_s$

Zwei Elektronen können nicht einen identischen Satz von Quantenzahlen haben.

Der Grundzustand hat die Quantenzahlen  $n = 1; l = 0; m_l = 0; m_s = \pm \frac{1}{2}$

Es können beide Elektronen mit unterschiedlichem Spin in diesem Zustand sein. (Alle Zustände werden so paarweise besetzt.)

Geben wir weitere Elektronen hinzu, so müssen sie in die nächste Schale:

$n = 2$ :

$l = 0; m_l = 0 \Rightarrow 2$  Elektronen

$l = 1; m_l = -1, 0, +1 \Rightarrow 6$  Elektronen

So erklärt sich das Zustandekommen des Periodensystems.

## 7.2 Anyonen

Wir hatten bisher verwendet, daß  $\hat{P}_{ij}^2 = \hat{1}$  ist. Das stimmt aber aufgrund der besonderen Topologie in zwei Dimensionen nicht mehr.

Wenn man zwei Teilchen im  $\mathbb{R}^2$  zweimal miteinander vertauscht, macht es einen Unterschied, auf welchem Weg das geschieht. Es ist nicht mehr dasselbe, eine Vertauschung auf die gleiche Art zweimal durchzuführen, so daß Teilchen II von Teilchen I umkreist wird, oder sie beim zweiten Mal in die umgekehrte Richtung auszuführen. (Abb.7.1).

Man kann sich das auch sehr gut an zwei Schnüren veranschaulichen, deren oberes Ende befestigt ist, und deren untere Enden 'vertauscht' werden. (Abb.7.2).

In drei Dimensionen sind die beiden Rückwege aus Abb.7.1 identisch, da man sie ineinander überführen kann, ohne das zweite Teilchen zu berühren.

In 2D verlieren wir also die Bedingung  $\hat{P}_{ij}^2 = \hat{1}$  und somit sind in 2D beim Vertauschen zweier Teilchen nicht nur die Phasenfaktoren  $\pm 1$  möglich. Teilchen, die beim Vertauschen „irgendeine“ Phase erhalten, nennt man Anyonen. Sie kommen u.a. beim gebrochenen Quanten-Hall-Effekt

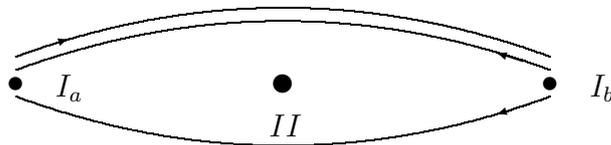


Abbildung 7.1: Zweifaches Vertauschen von zwei Teilchen I und II im  $\mathbb{R}^2$ .

(FQH) vor.

## 7.3 Elektron plus Spin

Wir wissen bereits, daß jedes Elektron einen inneren Freiheitsgrad (Spin) besitzt. Der gesamte Zustand eines Elektrons besteht somit aus Bahnanteil  $|\psi_i\rangle$  und Spinanteil  $|\chi_\alpha\rangle$ . Die allgemeine Form eines elektronischen Zu-

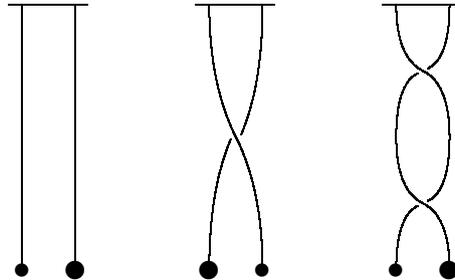


Abbildung 7.2: Zweifaches Vertauschen von zwei Teilchen im  $\mathbb{R}^2$ .

standsvektors lautet

$$|\Psi\rangle = \sum_{i,\alpha} c_{i,\alpha} |\psi_i\rangle \otimes |\chi_\alpha\rangle$$

$$\Psi(\vec{x}, \sigma) := \langle \vec{x}, \sigma | \Psi \rangle = \sum_{i,\alpha} c_{i,\alpha} \psi_i(\vec{x}) \chi_\alpha(\sigma) \quad .$$

Wir wenden uns nun der Frage zu, welche Zustände zwei Elektronen annehmen können. Es kann für beide Elektronen dieselbe vollständige Basis für Ort bzw. Spin verwendet werden. Ein elementares Tensorprodukt lautet mit diesen Basisfunktionen

$$|\Psi\rangle = |\psi_i\rangle_1 \otimes |\chi_\alpha\rangle_1 \otimes |\psi_j\rangle_2 \otimes |\chi_\beta\rangle_2 \quad ,$$

wobei der Teilchenindex außerhalb der Winkelklammer angebracht ist. Es gibt zwei Fälle zu unterscheiden

1. **Identische Bahnanteile ( $i = j$ ):**

Wegen des Pauli-Prinzips muß dann  $\alpha \neq \beta$  sein. Antisymmetrisierung des Zustandes liefert

$$|\psi_i\rangle_1 \otimes |\psi_i\rangle_2 \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{\left( |\chi_\alpha\rangle_1 \otimes |\chi_\beta\rangle_2 - |\chi_\beta\rangle_1 \otimes |\chi_\alpha\rangle_2 \right)}_{\text{Singulett}} \quad .$$

In jeder beliebigen Quantisierungsrichtung  $\hat{n}$  des Spins, gibt es zwei Basiszustände  $|\pm n\rangle$  für den Spin ( $\hat{=} \pm \frac{\hbar}{2}$ ). Der Singulett-Zustand ent-

spricht dem Gesamt-Drehimpuls Null und ist von daher rotationsinvariant und unabhängig von der Quantisierungsrichtung<sup>1</sup>.

SINGULETT-ZUSTAND ZWEIER SPINS

$$\begin{aligned} |\text{Singulett}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( | + n \rangle_1 \otimes | - n \rangle_2 - | - n \rangle_1 \otimes | + n \rangle_2 \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( | + z \rangle_1 \otimes | - z \rangle_2 - | - z \rangle_1 \otimes | + z \rangle_2 \right) \end{aligned} \quad (7.1)$$

## 2. Unterschiedliche Bahnanteile ( $i \neq j$ ):

Es gibt vier Möglichkeiten für die Spins:

- I)  $\alpha = \beta = +z$
- II)  $\alpha = \beta = -z$
- III)  $\alpha = -\beta = +z$
- IV)  $\alpha = -\beta = -z$

Die daraus resultierenden antisymmetrisierten Zustände lassen sich sinnvoll zusammenfassen in: antisymmetrisch im Spin und symmetrisch im Ort, bzw. symmetrisch im Spin und antisymmetrisch im Ort, d.h.:

---

<sup>1</sup>Beweis in den Übungen.

SINGULETT- TRIPLETT-ZUSTÄNDE ZWEIER ELEKTRONEN

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left( |\psi_i\rangle_1 \otimes |\psi_j\rangle_2 + |\psi_j\rangle_1 \otimes |\psi_i\rangle_2 \right) |S = 0, m_s = 0\rangle \quad \text{Spin-Singulett}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left( |\psi_i\rangle_1 \otimes |\psi_j\rangle_2 - |\psi_j\rangle_1 \otimes |\psi_i\rangle_2 \right) |S = 1, m_s \in \{0, \pm 1\}\rangle \quad \text{Spin-Triplett}$$

(7.2)

## 7.4 Das Helium-Atom

Als einfache Anwendung eines Mehr-Elektronen-Systems wollen wir das Helium-Atom untersuchen. Wie in Abbildung (7.3) skizziert, besteht das He-Atom aus einem Kern mit Kernladungszahl  $Z=2$  und zwei Elektronen. Der Hamilton-Operator für das He-Atom lautet in atomaren Einheiten

Abbildung 7.3: Schematische Darstellung des Helium-Atoms

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}_1^2}{2} - \frac{Z}{r_1}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\frac{\hat{p}_2^2}{2} - \frac{Z}{r_2}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\frac{1}{r_{12}}}_{\hat{H}_1}$$

Wir betrachten zunächst nur  $\hat{H}_0$ . Die beiden Teile  $\hat{H}_{0,1}$  und  $\hat{H}_{0,2}$  sind identisch, außer daß sie auf verschiedene Teilchen wirken. Jeder Hamilton-Operator für sich beschreibt ein H-ähnliches Atom mit  $Z = 2$ . Die tiefste Energie erreichen wir, wenn wir beide Elektronen in den Grundzustand geben. Gemäß Gl. (7.2) muß der Spin-Anteil dann ein Singulett sein

$$\begin{aligned} |\psi_{Bahn}\rangle &= |n = 1, l = 0, m_l = 0\rangle_1 \otimes |n = 1, l = 0, m_l = 0\rangle_2 \\ |\psi_{Spin}\rangle &= |s = 0, m_s = 0\rangle \end{aligned}$$

Die zugehörige Energie ist

$$E = -2 \left( \frac{Z^2}{2} \right) = -4 \hat{=} -4 \cdot 27, 2\text{eV} = -108,8\text{eV}$$

Wir berücksichtigen nun den Wechselwirkungsterm  $\hat{H}_1 = \hat{H}_1^{Bahn} \otimes \hat{\mathbb{1}}^{Spin}$  in der Störungstheorie

$$\begin{aligned} \Delta E^{(1)} &= \langle \Psi^{Bahn} | \hat{H}_1^{Bahn} | \Psi^{Bahn} \rangle \langle \Psi^{Spin} | \hat{\mathbb{1}}^{Spin} | \Psi^{Spin} \rangle = \langle \Psi^{Bahn} | \hat{H}_1^{Bahn} | \Psi^{Bahn} \rangle \\ &= \iint |\langle \vec{r}_1 | n = 1, l = 0, m_l = 0 \rangle_1|^2 |\langle \vec{r}_2 | n = 1, l = 0, m_l = 0 \rangle_2|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 \\ &= \iint \rho(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \rho(\vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 \end{aligned}$$

Dieser Term beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung zweier identischer Ladungsverteilungen  $\rho(\vec{r})$ . Die Elektronendichte im Grundzustand ist

$$\rho(\vec{r}) = \left| \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z^{3/2} e^{-Zr} \right|^2 = \frac{1}{\pi} Z^3 e^{-2Zr}$$

Die Energiekorrektur ist

$$E^{(1)} = \left( \frac{Z^3}{\pi} \right)^2 \iint e^{-2Zr_1} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} e^{-2Zr_2} d^3r_1 d^3r_2$$

Wir wollen die Berechnung dieses Zwei-Zentren-Integrals explizit vorführen. Da die Dichten rotationssymmetrisch sind, ist es sinnvoll, Kugelkoordinaten zu verwenden

$$E^{(1)} = \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2Zr_2} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad .$$

Zur Auswertung des inneren Winkelintegrals legen wir die z-Achse in Richtung von  $\vec{r}_1$ . Man erhält dann ein vollständiges Differential

$$\begin{aligned} \int d\Omega_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} &= 2\pi \int_0^\pi d\cos(\theta) \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos(\theta)}} = 2\pi \int_{-1}^1 d\xi \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\xi}} \\ &= -\frac{2\pi}{r_1r_2} \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\xi} \Big|_{\xi=-1}^{\xi=+1} = \frac{2\pi}{r_1r_2} (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) \end{aligned}$$

Da es nun keine Winkelabhängigkeit mehr gibt, liefert das zweite Winkelintegral  $\int d\Omega_2 = 4\pi$ . Wenn wir schließlich die verbleibenden Radialan-

teile berechnen, erhalten wir

$$\begin{aligned}
E^{(1)} &= \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^2 8\pi^2 \int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2Zr_1} \int_0^\infty dr_2 r_2 e^{-2Zr_2} (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) \\
&= 8Z^6 \int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2Zr_1} \left( 2 \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-2Zr_2} + 2r_1 \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-2Zr_2} \right) \\
&= 16Z^6 \int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2Zr_1} \left( \frac{1}{4Z^3} (1 - e^{-2Zr_1} (1 + 2Zr_1 + 2Z^2 r_1^2)) + \right. \\
&\quad \left. \frac{r_1}{4Z^2} e^{-2Zr_1} (1 + 2Zr_1) \right) \\
&= \frac{16Z^6}{4Z^3} \int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2Zr_1} \left( 1 - e^{-2Zr_1} - 2e^{-2Zr_1} (Zr_1) - 2e^{-2Zr_1} (Zr_1)^2 + \right. \\
&\quad \left. e^{-2Zr_1} (Zr_1) + 2e^{-2Zr_1} (Zr_1)^2 \right) \\
&= 4Z^3 \int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2Zr_1} \left( 1 - e^{-2Zr_1} (1 + (Zr_1)) \right) \\
&= Z \int_0^\infty d(2Zr_1) (2Zr_1) e^{-2Zr_1} \left( 1 - e^{-2Zr_1} \left( 1 + \frac{1}{2}(2Zr_1) \right) \right) \\
&= Z \int_0^\infty dt t e^{-t} \left( 1 - e^{-t} \left( 1 + \frac{1}{2}t \right) \right) \\
&= Z \left( \int_0^\infty dt t e^{-t} - \int_0^\infty dt t e^{-2t} - \frac{1}{2} \int_0^\infty dt t^2 e^{-2t} \right) \\
&= Z \left( \int_0^\infty dt t e^{-t} - \frac{1}{4} \int_0^\infty dx x e^{-x} - \frac{1}{16} \int_0^\infty dx x^2 e^{-x} \right) \\
&= Z \left( \Gamma(2) - \frac{1}{4}\Gamma(2) - \frac{1}{16}\Gamma(3) \right) = Z \left( 1 - \frac{1}{4} - \frac{1}{8} \right) = \frac{5}{8} Z \quad .
\end{aligned}$$

Wir haben somit

$$E^{(1)} = \frac{5}{8} Z \stackrel{\wedge}{=} \frac{5}{4} \cdot 27,2\text{eV} = 34,0\text{eV} \quad . \quad (7.3)$$

Die Grundzustandsenergie ist demnach  $E \cong -74,8\text{eV}$ . Der experimentelle Wert liegt bei  $E_{\text{Exp}} = -78,8\text{eV}$ . Die Übereinstimmung ist noch nicht sehr gut, allerdings haben wir auch eine sehr grobe Näherung durchgeführt. Eine Verbesserung, die leicht zu gewinnen ist, liefert die Variationsrechnung. Wie beim  $H_2^+$ -Molekül betrachten wir die Kernladungszahl in der Wellenfunktion  $\Psi_{n=1,l=0,m_l=0}$  des ungestörten Problems als Variationsparameter  $Z$ . Das Ergebnis kann dadurch nur besser werden, da die Energie

in der 1. Ordnung Störungsrechnung

$$E^{(1)} = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_0 + \hat{H}_1 | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

gleich dem Energieausdruck für  $Z = 2$  ist, der in der Variationsrechnung minimiert wird. Dieser Ansatz kann auch physikalisch begründet werden. Bisher haben wir die Elektronen als unabhängige Teilchen betrachtet. In Wirklichkeit werden sie sich aufgrund der Coulomb-Abstoßung aus dem Weg gehen. Das bedeutet effektiv, daß die Elektronen nicht die volle Kernladung sehen, da diese teilweise durch das andere Elektron abgeschirmt wird. Dieser Effekt kann durch  $Z \rightarrow \mathcal{Z}$  berücksichtigt werden. Die nötigen Beiträge zur Energie haben wir bereits bestimmt. Wie beim  $H_2^+$ -Molekül schreiben wir den Hamilton-Operator um in

$$\hat{H} = \overbrace{\frac{\hat{p}_1^2}{2} - \frac{\mathcal{Z}}{r_1}}^{\hat{H}_{0,1}(\mathcal{Z})} + \frac{\mathcal{Z} - Z}{r_1} + \overbrace{\frac{\hat{p}_2^2}{2} - \frac{\mathcal{Z}}{r_2}}^{\hat{H}_{0,2}(\mathcal{Z})} + \frac{\mathcal{Z} - Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

Die Energie-Beiträge von  $\hat{H}_{0,1}(\mathcal{Z})$  und  $\hat{H}_{0,2}(\mathcal{Z})$  liefern

$$\langle \Psi_0^{(1)}(\mathcal{Z}) | \hat{H}_{0,1}(\mathcal{Z}) | \Psi_0^{(1)}(\mathcal{Z}) \rangle + \langle \Psi_0^{(2)}(\mathcal{Z}) | \hat{H}_{0,2}(\mathcal{Z}) | \Psi_0^{(2)}(\mathcal{Z}) \rangle = -2 \frac{\mathcal{Z}^2}{2}$$

Es wurde ausgenutzt, daß sowohl der Hamilton-Operator wie auch die Wellenfunktion ein H-ähnliches Atom zur Kernladungszahl  $\mathcal{Z}$  beschreiben. Der Beitrag vom modifizierten Potential wurde bereits in Gl. (6.6) bestimmt

$$\langle \Psi_0^{(1)}(\mathcal{Z}) | \frac{1}{r_1} | \Psi_0^{(1)}(\mathcal{Z}) \rangle + \langle \Psi_0^{(2)}(\mathcal{Z}) | \frac{1}{r_2} | \Psi_0^{(2)}(\mathcal{Z}) \rangle = 2 \mathcal{Z} \quad .$$

Der verbleibende Term ist aus Gl. (7.3) bekannt

$$\langle \Psi_0^{(1)}(\mathcal{Z}) | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_0^{(1)}(\mathcal{Z}) \rangle = \frac{5}{8} \mathcal{Z} \quad .$$

Die variationelle Gesamtenergie ist

$$E(\mathcal{Z}) = -\mathcal{Z}^2 + 2(\mathcal{Z} - Z)\mathcal{Z} + \frac{5}{8}\mathcal{Z} = \mathcal{Z}^2 - (2Z - \frac{5}{8})\mathcal{Z} \quad .$$

Minimieren der Energie liefert

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(Z)}{\partial Z} &= 2\left(Z - Z + \frac{5}{16}\right) \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \\ Z^* &= Z - \frac{5}{16} = 1.69 \\ E(Z^*) &= \underbrace{-Z^2 + \frac{5}{8}Z - \left(\frac{5}{16}\right)^2}_{E^{(1)}} \stackrel{\wedge}{=} -2.848 \cdot 27.21 \text{ eV} = -77.5 \text{ eV} \end{aligned}$$

Die ersten beiden Beiträge stimmen mit dem Ergebnis der Störungstheorie überein. Wir erhalten zusätzlich eine Energieabsenkung, die auf die oben beschriebenen Korrelationseffekte zurückgeht. Das Ergebnis stimmt bereits wesentlich besser mit dem experimentellen Wert überein.

## 7.5 Angeregte Zustände von Helium

Abschließend wollen wir noch die untersten angeregten Zustände von Helium untersuchen, da sich hierbei neue interessante physikalische Quanteneffekte zeigen.

Der angeregte Zustand wird dadurch beschrieben, daß ein Teilchen im Grundzustand  $n = 1, l = 0, m_l = 0$  bleibt und das zweite Teilchen in  $n = 2, l, m_l$  geht. Gemäß der allgemeinen Überlegungen in Gl. (7.2) gibt es vier Kombinationsmöglichkeiten

$$\begin{aligned} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} (|100\rangle_1 \otimes |2lm\rangle_2 + |2lm\rangle_1 \otimes |100\rangle_2)}_{\Psi_B^+} \quad |s = 0, m_s = 0\rangle \quad \text{Spin-Singulett} \\ \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} (|100\rangle_1 \otimes |2lm\rangle_2 - |2lm\rangle_1 \otimes |100\rangle_2)}_{\Psi_B^-} \quad |s = 1, m_s \in \{0, \pm 1\}\rangle \quad \text{Spin-Triplett} \end{aligned} \quad (7.4)$$

Ohne die Elektron-Elektron-Wechselwirkung sind diese Zustände entartet und liefern in nullter Ordnung die Energie

$$E_0 = \left( -\frac{Z^2}{2 \cdot 1^2} - \frac{Z^2}{2 \cdot 2^2} \right) = -\frac{Z^2}{2} \left( 1 + \frac{1}{4} \right) = -\frac{5}{2} \stackrel{\wedge}{=} -68.0 \text{ eV}$$

Diese Energie hängt weder vom Spinzustand (Singulett/Triplett) noch von den Drehimpuls-Quantenzahlen  $(l, m)$  ab. Es gibt vier Spin-Zustände und

zu jedem gibt es bei  $n = 2$  vier Drehimpuls-Quantenzahlen ( $l = 0, m = 0$ ) bzw. ( $l = 1, m = 0, \pm 1$ ). Es existiert also eine 16-fache Entartung. Um die Energiekorrektur erster Ordnung zu ermitteln, müßten wir eigentlich  $\hat{H}_1$  in diesem Unterraum diagonalisieren. Das entfällt hier, da der Stör-Hamiltonoperator in den Zuständen Gl. (7.4) bereits diagonal ist.  $\hat{H}_1$  ist unabhängig vom Spin, d.h. unmittelbar, daß Matrixelemente von  $\hat{H}_1$

$$\left( \langle \psi_B | \otimes \langle \psi_S | \right) \hat{H}_1 \left( | \psi'_B \rangle \otimes | \psi'_S \rangle \right) = \langle \psi_B | \hat{H}_1 | \psi'_B \rangle \langle \psi_S | \psi'_S \rangle$$

proportional zum Überlapp der Spin-Zustände sind. Da die Spin-Zustände orthonormal sind, ist der Störterm in den Spin-Quantenzahlen diagonal. Eine ähnliche Überlegung gilt für den Bahnanteil. Es ist unmittelbar ersichtlich, daß  $\hat{H}_1$  invariant ist gegen Drehungen des Koordinatensystems. Hierbei werden beide Ortsvektoren,  $\vec{r}_1$  und  $\vec{r}_2$ , gemeinsam gedreht, wobei sich  $\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|$  nicht ändert. Der Erzeuger der Drehungen ist der Drehimpuls

$$\vec{\hat{L}} = \vec{r}_1 \times \vec{p}_1 + \vec{r}_2 \times \vec{p}_2 \quad .$$

Die Invarianz des Störoperators gegen Drehungen bedeutet auch, daß  $\hat{H}_1$  mit  $\vec{\hat{L}}$ , bzw.  $\hat{L}^z$  und  $\hat{L}^2$  vertauscht. Aus  $[\hat{H}_1, \hat{O}^\nu] = 0$  folgt, wie wir bereits wissen,

$$(o'_\alpha - o'_\beta) \langle \psi_\alpha | \hat{H}_1 | \psi_\beta \rangle = 0 \quad ,$$

wobei  $|\psi_\alpha\rangle$  Eigenzustand von  $\hat{O}^\nu$  zum Eigenwert  $o'_\alpha$  ist. Hier stellt  $\hat{O}^\nu$  einen Satz kommutierender Operatoren mit gemeinsamer Eigenbasis  $\{|\psi_\alpha\rangle\}$  dar. Wenn also zwei Zustände  $|\psi_\alpha\rangle$  nicht in allen Eigenwerten  $o'_\alpha$  übereinstimmen, folgt, daß die nicht-diagonalen Matrixelemente  $\langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle$  verschwinden. Wir zeigen nun, daß die vier Bahnanteile  $|\Psi_B\rangle$  in Gl. (7.4) Eigenzustände von  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}^z$  sind. Qualitativ ist das klar, denn das Teilchen im Zustand  $|n = 1, l = 0, m = 0\rangle$  hat Bahndrehimpuls Null, so daß der gesamte Bahndrehimpuls vom zweiten Teilchen im Zustand  $|n = 1, l, m\rangle$  bestimmt wird. Formal sieht man das wie folgt

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 &= \left( \vec{\hat{L}}_1 + \vec{\hat{L}}_2 \right)^2 \\ \hat{L}^z &= \hat{L}_1^z + \hat{L}_2^z \quad . \end{aligned}$$

Die Wirkung der Drehimpuls-Operatoren auf das Tensorprodukt  $|1, 0, 0\rangle_1 \otimes |2, l, m\rangle_2$  ist

$$\begin{aligned}
 \hat{L}^2 |1, 0, 0\rangle_1 \otimes |2, l, m\rangle_2 &= \underbrace{\left( \hat{L}_1^2 |1, 0, 0\rangle_1 \right)}_{0|1,0,0\rangle_1} \otimes |2, l, m\rangle_2 \\
 &\quad + 2 \underbrace{\left( \hat{L}_1 |1, 0, 0\rangle_1 \right)}_{0|1,0,0\rangle_1} \otimes \left( \hat{L}_2 |2, l, m\rangle_2 \right) \\
 &\quad + |1, 0, 0\rangle_1 \otimes \underbrace{\left( \hat{L}_2^2 |2, l, m\rangle_2 \right)}_{\hbar^2 l(l+1)|2,l,m\rangle_2} \\
 &= \hbar^2 l(l+1) |1, 0, 0\rangle_1 \otimes |2, l, m\rangle_2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{L}^z |1, 0, 0\rangle_1 \otimes |2, l, m\rangle_2 &= \underbrace{\left( \hat{L}_1^z |1, 0, 0\rangle_1 \right)}_{0|1,0,0\rangle_1} \otimes \underbrace{\left( \hat{L}_2^z |2, l, m\rangle_2 \right)}_{\hbar m|2,l,m\rangle_2} \\
 &= \hbar m |1, 0, 0\rangle_1 \otimes |2, l, m\rangle_2 .
 \end{aligned}$$

Dasselbe gilt für vertauschte Teilchen-Indizes am Tensorprodukt. Das heißt, die Zustände in Gl. (7.4) sind Eigenzustände von  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}^z$  zu den Eigenwerten  $\hbar^2 \cdot l(l+1)$  und  $\hbar m$ . Die Bahn-Zustände haben alle verschiedene Quantenzahlen  $(l, m)$ . Nach der obigen Überlegung ist  $\hat{H}_1$  somit in den Zuständen Gl. (7.4) diagonal. Das heißt, die Zustände sind bereits an die Symmetrie des Störterms angepaßt und für die Energiekorrektur benötigen wir lediglich

$$\begin{aligned}
 E^{(1)} &= \langle \Psi_B^\pm | \hat{H}_1 | \Psi_B^\pm \rangle \langle \Psi_S^{S/T} | \Psi_S^{S/T} \rangle = \langle \Psi_B^\pm | \hat{H}_1 | \Psi_B^\pm \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \left( \langle 100|_1 \otimes \langle 2lm|_2 \right) \hat{H}_1 \left( |100\rangle_1 \otimes |2lm\rangle_2 \right) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \left( \langle 2lm|_1 \otimes \langle 100|_2 \right) \hat{H}_1 \left( |2lm\rangle_1 \otimes |100\rangle_2 \right) \\
 &\quad \pm 2 \cdot \frac{1}{2} \left( \langle 2lm|_1 \otimes \langle 100|_2 \right) \hat{H}_1 \left( |100\rangle_1 \otimes |2lm\rangle_2 \right)
 \end{aligned}$$

Die beiden ersten Terme sind gleich, und die 2 im dritten Term erklärt sich durch die Gleichheit der beiden auftretenden Mischterme.

$$\begin{aligned}
 E^{(1)} &= \underbrace{\int |\Psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\Psi_{2lm}(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}_{\text{klassische Coloumb-Wechselwirkung}} \\
 &\pm \underbrace{\int \Psi_{2lm}^*(\vec{r}_1) \Psi_{100}(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Psi_{100}^*(\vec{r}_2) \Psi_{2lm}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}_{\text{Austausch-Wechselwirkung}} \quad (7.5) \\
 &=: C \pm A
 \end{aligned}$$

$C$  stammt von der elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkung und entspricht dem Term, der bei der Grundzustandsrechnung die Energieverschiebung bewirkt hat. Der Austauschterm  $A$  beschreibt ein neues Quantenphänomen. Er rührt von der Interferenz der beiden beteiligten, unterschiedlichen Bahn-Zustände her. Die Auswertung des Integrals in Gl. (7.5) ergibt  $A > 0$ . Dadurch wird der Spin-Singulett-Zustand, der Zustand mit symmetrischem Bahnanteil, energetisch angehoben und der Spin-Triplett-Zustand, der Zustand mit anti-symmetrischem Bahnanteil, um den Betrag  $A$  abgesenkt. Das ist qualitativ einsichtig: Im anti-symmetrischen Bahn-Zustand ist die Wahrscheinlichkeit, die beiden Elektronen in kurzem Abstand anzutreffen, stark reduziert. Somit ist die Coulomb-Abstoßung auch klein. Im symmetrischen Bahn-Zustand ist das Gegenteil der Fall. Die Energieniveaus sind in 7.4 skizziert. Anders als im Grundzustand ist nun der

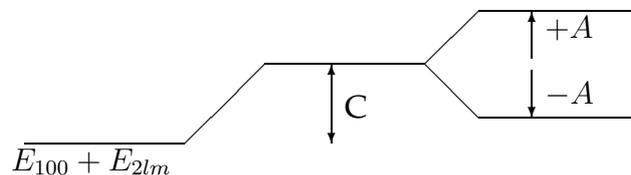


Abbildung 7.4: Energieaufspaltung der angeregten Zustände im Helium.

Grundzustand ein Spin-Triplett, da es energetisch günstiger ist, den Bahnanteil antisymmetrisch zu wählen. Obwohl in  $\hat{H}$  keine Spin-Wechselwirkung

vorhanden ist, kommt die spinabhängige Aufspaltung aufgrund der Fermi-Statistik ins Spiel. Diese Austauschwechselwirkung ist die Ursache für kollektiven Magnetismus. Die Singulett-Triplett-Aufspaltung ist um Größenordnungen größer als elektrostatische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen im Festkörper.

Wenn wir die Integrale in Gl. (7.5) berechnen, finden wir

$$E_{1s,2s}^{(1)} = C_{1s,2s} \pm A_{1s,2s} = 11.4eV \pm 1.2eV \quad (7.6a)$$

$$E_{1s,2p}^{(1)} = C_{1s,2p} \pm A_{1s,2p} = 13.2eV \pm 0.9eV \quad (7.6b)$$

Addieren wir noch die Energie nullter Ordnung, so ist die Gesamtenergie

$$E_{1s,2s} = -56.6eV \pm 1.2eV \quad \text{Exp: } -58.8eV \pm 0.4eV \quad (7.7a)$$

$$E_{1s,2p} = -54.8eV \pm 0.9eV \quad \text{Exp: } -57.9eV \pm 0.1eV \quad (7.7b)$$

Die Entartung sowohl im Spin  $s$  (Singulett-Triplett) und in der Drehimpuls-Quantenzahl  $l$  ( $s$ -, $p$ -Orbitale) ist aufgehoben. Lediglich die Entartungen in  $m_s$  und  $m$  bleiben wegen der Rotationsinvarianz im Spin- und Ortsraum erhalten. Es überrascht nicht, daß die Übereinstimmung zwischen erster Ordnung Störungstheorie und Experiment nicht perfekt ist. Trotzdem zeigt das approximative Ergebnis bereits zwei wichtige Effekte: Es erklärt die spinabhängige Aufspaltung der Niveaus (Singulett-Triplett-Aufspaltung) und daß die Aufspaltung im  $2s$ -Zustand größer ist als im  $2p$ -Zustand.



# Kapitel 8

## Einstein-Podolsky-Rosen-Paradoxon

Einstein, Podolsky und Rosen (EPR) wollten aufzeigen, daß die Quantenmechanik unvollständig ist. Das von ihnen vorgeschlagene (Gedanken-)Experiment bezog sich auf zwei Teilchen im reinen Zustand, beschrieben durch die Wellenfunktion  $\psi(x_1, x_2) = \delta(x_2 - x_1)$ . Wenn am Teilchen EINS der Impuls gemessen wird, und dieser den Wert  $p_1$  hat, so muß laut Quantenmechanik der Impuls des zweiten Teilchens  $p_2 = -p_1$  sein. Das weiß man ohne zu messen. Man kann nun am Teilchen ZWEI stattdessen den Ort messen und man erhält nach EPR somit beide Elemente der Realität des zweiten Teilchens, nämlich den Ort und den Impuls. Dieses Experiment ist sowohl praktisch als auch theoretisch unnötig kompliziert, da z.B. die Messung unmittelbar nach der Präparation des Zustandes durchgeführt werden muß, da die Wellenfunktion „zerfließt“. D. Bohm hat ein Experiment vorgeschlagen, das dieselben logischen Schlüsse erlaubt, aber einfacher zu behandeln ist. Dieses Experiment soll im folgenden besprochen werden. Wir betrachten zwei Spin- $\frac{1}{2}$  Teilchen, die in einem Singulett-Zustand

$$|\psi_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+z, -z\rangle - |-z, +z\rangle) \quad .$$

präpariert wurden. Für die elementaren Tensorprodukte haben wir die schon früher eingeführte kürzere Schreibweise verwendet. Wir hatten bereits gezeigt, daß der Singulett-Zustand vollständig rotationsinvariant ist, so daß er ebenso in der Form

$$|\psi_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+x, -x\rangle - |-x, +x\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+y, -y\rangle - |-y, +y\rangle)$$

bzw.

$$|\psi_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+n, -n\rangle - |-n, +n\rangle)$$

angegeben werden kann. Die letzte Gleichung soll bedeuten, daß eine beliebige Quantisierungsrichtung  $\vec{n}$  verwendet wurde.

Die beiden Spin- $\frac{1}{2}$  Teilchen sind so präpariert, daß sie in entgegengesetzte Richtungen davonfliegen. Aufgrund des Singulett-Zustandes sind die Teilchen eng miteinander korreliert. Es ist aber nicht möglich festzulegen, ob  $|+z, -z\rangle$  oder  $|-z, +z\rangle$  vorliegt.

Zwei Physiker, A und B, bauen je ein Stern-Gerlach-Experiment auf, um den Spin des zu ihnen fliegenden Teilchens zu messen. Sobald A die z-

### Abbildung 8.1: Einstein-Podolsky-Rosen Aufbau

Komponente mißt und  $S_z = +\frac{\hbar}{2}$  findet, muß das Teilchen bei B  $S_z = -\frac{\hbar}{2}$  liefern. Hier könnte man sagen, daß das nichts besonderes ist. Angenommen wir verwenden zwei Kugeln, eine rote und eine blaue, mischen sie gut und bringen die eine nach A und die andere nach B, so liegt genau dieselbe Situation vor. So einfach ist dies aber bei dem Spin-Singulett nicht.

Denn nachdem die Teilchen auseinander geflogen sind, kann sich A auch entscheiden,  $\hat{S}_x$  zu messen. Wenn er den Wert  $S_x = +\frac{\hbar}{2}$  findet, wird B definitiv  $S_x = -\frac{\hbar}{2}$  messen.

In der Kopenhagener Deutung der Quantenmechanik wird argumentiert, daß die Werte der Spins für x, y und z nicht gleichzeitig vorliegen können, sondern daß erst durch die Messung bei A festgelegt wird, welches MERKMAL die Spins besitzen. Diese Information ist dann instantan bei B.

Einstein konnte sich hiermit nicht abfinden: DIE PHYSIKALISCHE REALITÄT DES SPINS BEI B, DER BELIEBIG WEIT VON A ENTFERNT SEIN KANN, KANN NICHT DAVON ABHÄNGEN, WAS BEI EXPERIMENT A GETAN WIRD !

Man könnte denken, daß auf diese Weise Information mit einer Geschwin-

digkeit größer als die Lichtgeschwindigkeit übertragen werden könnte. Z.B. könnten Bits wie folgt übertragen werden:

x-Messung = Bit 0

z-Messung = Bit 1

Wenn A eine z-Messung durchführt, ist das gesamte System dann im z-Eigenzustand. Wenn A eine x-Messung durchführt ist das gesamte System im x-Eigenzustand. Wenn nun B feststellen könnte, daß ein z- oder x-Eigenzustand vorliegt, so bedeutet das, daß mit beliebiger Geschwindigkeit Information übertragen würde. Dies stünde im Widerspruch zur Relativitätstheorie.

Diese Informationsübertragung funktioniert so aber nicht wirklich. Denn wenn A eine z-Messung durchführt, so erhält er mit Wahrscheinlichkeit 0.5 als Ergebnis  $S_z = +\frac{\hbar}{2}$  und mit derselben Wahrscheinlichkeit  $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ . Dasselbe ist bei B der Fall. Wenn B andererseits eine x-Messung macht, so erhält er unabhängig vom  $S_z$ -Wert, den A gemessen hat, ebenfalls mit gleicher Wahrscheinlichkeit  $S_x = \pm\frac{\hbar}{2}$ . Das heißt, B kann bei einer  $S_x$ -Messung gar nicht feststellen, in welche Richtung A seine Stern-Gerlach-Apparatur ausgerichtet hat. Er muß zusätzlich den Wert  $\pm\frac{\hbar}{2}$  der Messung von A kennen. Dieser muß ihm aber erst wieder auf konventionelle Art übermittelt werden.

## 8.1 Lokale verborgene Parameter / Bellsche Ungleichung

Bis 1964 hatte man geglaubt bzw. gehofft, daß es möglich sei, neben den Quantenzahlen noch weitere (verborgene) Parameter zu finden, die den Zustand eines Systems im klassischen Sinne eindeutig charakterisieren und somit deterministisch bestimmen, wie ein Experiment ausgehen wird. Das ZUFÄLLIGE Verhalten eines Quantensystems läge dann nur daran, daß man diese Parameter nicht kennt und eventuell auch prinzipiell nicht messen kann. Aber zumindest ist " das Ding an sich " scharf definiert und existiert unabhängig vom Betrachter.

Leider mußte man diese Sichtweise aufgeben, nachdem BELL 1964 eine experimentell verifizierbare Ungleichung ableiten konnte, deren experimentelle Auswertung gezeigt hat, daß es keine LOKALEN VERBORGENEN PARAMETER gibt.

Die Idee ist, daß neben den Quantenzahlen  $q$  noch weitere (verborgene) Parameter  $\lambda$  existieren, die den Zustand  $|\psi\rangle$  eindeutig definieren.

$$|\psi\rangle = |q, \lambda\rangle$$

## 8.2 Ein nicht quantenmechanisches Modell und die Bellsche Ungleichung

Wir wollen ein KLASSISCHES Modell konstruieren, das im Einklang mit den Stern-Gerlach-Experimenten ist, das aber jedem Teilchen einen vollständigen Satz von Attributen gibt, der den Ausgang des Experimentes eindeutig vorherbestimmt. Die statistische Komponente kommt dann darüber herein, daß wir nicht wissen, welcher der klassischen Zustände im Einzelfall vorliegt.

Behandeln wir zuerst den Fall, daß A und B die Spin-Komponenten  $S_x$  oder  $S_z$  messen. Dann muß der „klassische Zustand“ der beiden Teilchen die Information enthalten, welchen Wert wir bei diesen Messungen finden werden.

$$\left\{ \begin{array}{c} \sigma_z \\ \pm 1 \end{array} \right\}, \left\{ \begin{array}{c} \sigma_x \\ \pm 1 \end{array} \right\}$$

z.B.

$$\{+z, -x\}$$

Eine Messung liefert dann mit Sicherheit den Wert  $\sigma_z \cdot \frac{\hbar}{2}$  bei der  $S_z$ -Messung und den Wert  $\sigma_x \cdot \frac{\hbar}{2}$  bei der  $S_x$ -Messung. Damit wir im Einklang mit den Stern-Gerlach-Experimenten sind, müssen wir eine wichtige Zusatzregel einführen: An jedem Teilchen darf nur *eine* Messung durchgeführt werden. Danach ändert sich sozusagen der Zustand und der alte Zustand wird unbrauchbar. Mißt man z.B.  $S_z$ , darf nicht auch noch  $S_x$  gemessen werden. Aber A und B dürfen und sollen unabhängig voneinander an ihren beiden Teilchen des Paares messen.

Den Singulett-Zustand der beiden Spin- $\frac{1}{2}$  Teilchen beschreiben wir dann durch

Teilchen 1	Teilchen 2
$\{\sigma_z, \sigma_x\}$	$\{-\sigma_z, -\sigma_x\}$

Die beiden Teilchen müssen entgegengesetzte Werte in den beiden Spin-Komponenten haben. Es gibt somit im Singulett vier Zustände, in denen sich die zwei Teilchen befinden können

Teilchen 1	Teilchen 2
$\{+z, +x\}$	$\{-z, -x\}$
$\{+z, -x\}$	$\{-z, +x\}$
$\{-z, +x\}$	$\{+z, -x\}$
$\{-z, -x\}$	$\{+z, +x\}$

Wenn wir annehmen, daß in dem Ensemble von Singulett alle vier Zustände gleich häufig vorkommen, so können wir die quantenmechanischen Vorhersagen reproduzieren.

z.B.

$\alpha)$  Messung von  $z$  bei A liefert  $+\frac{\hbar}{2} \Rightarrow z$  bei B  $= -\frac{\hbar}{2}$

$\beta)$  Messung von  $z$  bei A liefert  $+\frac{\hbar}{2} \Rightarrow x$  bei B liefert 50 %  $+\frac{\hbar}{2}$  , 50%  $-\frac{\hbar}{2}$

Nun können wir anstelle von  $S_z$  und  $S_x$  auch zwei beliebige, nicht notwendig orthogonale Richtungen betrachten und würden immer noch im Einklang mit der Quantenmechanik sein, vorausgesetzt, wir erlauben, daß die Häufigkeiten, mit denen die 4 „klassischen“ Zustände vorkommen, vom Winkel zwischen den beiden Richtungen abhängen dürfen. Diskrepanzen treten erst auf, wenn wir eine dritte Richtung einführen.

Wir betrachten nun drei beliebige Richtungen  $a, b, c$  für die Stern-Gerlach Apparate. Es gibt dann  $2^3 = 8$  mögliche Zustände, die in Tabelle (8.1) aufgeführt sind. Z.B. bedeutet der Zustand 5, daß A in  $a$ -Richtung den Wert  $-\frac{\hbar}{2}$ , in  $b$ -Richtung  $+\frac{\hbar}{2}$  und in  $c$ -Richtung ebenfalls  $+\frac{\hbar}{2}$  finden wird. Für B drehen sich alle Vorzeichen um. Aber es sei noch einmal betont, daß beide Beobachter jeweils pro Teilchen nur eine der möglichen Spin-Richtungen messen sollen.

Da die „klassischen Zustände“ 1-8 mit unbekanntem Häufigkeiten  $P_i$  vorkommen können, benötigen wir Experimente, die Ergebnisse liefern, die unabhängig von den  $P_i$  sind. Die Beobachter A und B dürfen sich natürlich zuvor absprechen und eine Liste erstellen, welche Spin-Richtungen sie wann messen werden und anschließend in diese Liste ihre Ergebnisse eintragen. Da sie bereits wissen, daß sie wegen des Singulett-Zustandes immer entgegengesetzte Werte finden werden, wenn sie gleichzeitig dieselbe

rel. Häufigkeit des Zustandes im Ensemble	Teilchen 1	Teilchen 2
$P_1$	$\{+a, +b, +c\}$	$\{-a, -b, -c\}$
$P_2$	$\{+a, +b, -c\}$	$\{-a, -b, +c\}$
$P_3$	$\{+a, -b, +c\}$	$\{-a, +b, -c\}$
$P_4$	$\{+a, -b, -c\}$	$\{-a, +b, +c\}$
$P_5$	$\{-a, +b, +c\}$	$\{+a, -b, -c\}$
$P_6$	$\{-a, +b, -c\}$	$\{+a, -b, +c\}$
$P_7$	$\{-a, -b, +c\}$	$\{+a, +b, -c\}$
$P_8$	$\{-a, -b, -c\}$	$\{+a, +b, +c\}$
$\sum_i P_i = 1$		

Tabelle 8.1: Mögliche Zustände des „klassischen Quantenmodells“.

Spin-Komponente messen, ist es sinnvoll, gleichzeitig nur unterschiedliche Komponenten zu messen. Also mißt A z.B. die b-Komponente und B die c-Komponente. Das fassen wir zusammen als  $(b, c)$ . Eine allgemeine Angabe des Komponenten-Paares lautet dann  $(S_A, S_B)$ , d.h. A mißt die Komponente  $S_A$  und B die Komponente  $S_B$ . Pro Paar gibt es natürlich von Messung zu Messung unterschiedliche experimentelle Meßergebnisse, da nach unserer Annahme das Singulett in einer der 8 Kombinationen vorliegen kann. Unser Ziel ist es, eine Meßgröße zu finden, die unabhängig von den  $P_i$  ist. Es wird deshalb zu allen sechs möglichen Kombinationen  $(S_A, S_B)$  jeweils eine große Anzahl  $N$  Messungen durchgeführt, um gute statistische Aussagen zu erhalten. Am Schluß wird nur die Zahl  $N_{\pm}$  ermittelt, die angibt, in wievielen Fällen A und B unterschiedliche Vorzeichen gemessen haben. Daraus ergibt sich die relative Häufigkeit für entgegengesetzte Vorzeichen (bei unterschiedlichen Quantisierungsrichtungen)

$$r = \frac{N_{\pm}}{6N} .$$

Die gesamte Zahl an Messungen ist  $6N$ .

Was kann man unabhängig von den Werten der  $P_i$  über die relative Häufigkeit aussagen? Betrachten wir die Zustände  $i$  der Reihe nach.

In den Zuständen 1 und 8 werden A und B immer entgegengesetzte Vorzeichen finden, ganz egal welche Komponente sie messen. Wir gehen nun für den Zustand 2 die 6 möglichen Komponenten-Paare und die resultierenden Vorzeichen durch

Paarungen	Rel.Vorzeichen
ab	-
ba	-
ac	+
ca	+
bc	+
cb	+

Aus der Tabelle geht hervor, daß in 2 der 6 Paarungen entgegengesetzte Vorzeichen gemessen werden. D.h., die relative Häufigkeit ist  $1/3$ . Dasselbe findet man bei den verbleibenden Zuständen 3-7. Wir wissen zwar nicht welcher Zustand bei einer Messung vorliegen wird, aber wir gehen davon aus, daß es für das Vorkommen der Zustände wohldefinierte Wahrscheinlichkeiten  $P_i$  gibt. Daraus berechnet sich die Wahrscheinlichkeit, entgegengesetzte Vorzeichen zu messen

$$r = P_1 \cdot 1 + P_8 \cdot 1 + \left( \sum_{i=2}^7 P_i \right) \cdot \frac{1}{3} \geq \left( P_1 + P_8 + \sum_{i=2}^7 P_i \right) \cdot \frac{1}{3} = \frac{1}{3}$$

$$r \geq \frac{1}{3} \quad .$$

Daß heißt, wenn wir klassisch mit verborgenen Parametern argumentieren, sollte mehr als ein Drittel der Messungen unterschiedliche Vorzeichen liefern.

Was sagt die Quantenmechanik voraus?

Das System befindet sich in einem Singulett-Zustand

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+z, -z\rangle - |-z, +z\rangle) \quad ,$$

der in allen Quantisierungsrichtungen gleich aussieht

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+n, -n\rangle - |-n, +n\rangle) \quad .$$

Wir können also auch

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+a, -a\rangle - |-a, +a\rangle)$$

wählen. Die Wahrscheinlichkeitsamplitude, das Paar (mit entgegengesetztem Spin in a-, b-Richtung)  $(+a, -b)$  zu messen ist

$$\begin{aligned}\langle +a, -b|S\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\langle +a, -b| +a, -a\rangle - \langle +a, -b| -a, +a\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\underbrace{\langle +a| +a\rangle}_{=1} \langle -b| -a\rangle - \underbrace{\langle +a| -a\rangle}_{=0} \langle -b| +a\rangle) \\ &= \frac{\langle -b| -a\rangle}{\sqrt{2}}\end{aligned}$$

Wenn wir a als z-Achse definieren, dann wissen wir aus Gl. (3.36)

$$\begin{aligned}| -b\rangle &= \sin \frac{\theta_{ab}}{2} | +a\rangle - \cos \frac{\theta_{ab}}{2} e^{i\varphi} | -a\rangle \\ \Rightarrow \langle -b| -a\rangle &= (\sin \frac{\theta_{ab}}{2} \langle +a| - \cos \frac{\theta_{ab}}{2} e^{-i\varphi} \langle -a|) | -a\rangle \\ &= -\cos \frac{\theta_{ab}}{2} e^{-i\varphi} .\end{aligned}$$

Hierbei ist  $\theta_{ab}$  der Winkel zwischen den Achsen a und b. Aus der Wahrscheinlichkeitsamplitude erhält man die Wahrscheinlichkeit, das Paar  $(+a, -b)$  zu messen

$$P(+a, -b) = |\langle +a - b|S\rangle|^2 = \frac{\cos^2 \frac{\theta_{ab}}{2}}{2}$$

Analoge Rechnungen ergeben

$$P(-a, +b) = |\langle -a, +b|S\rangle|^2 = \frac{\cos^2 \frac{\theta_{ab}}{2}}{2}$$

Somit ist die Wahrscheinlichkeit, in dem Richtungspaar  $a, b$  entgegengesetzte Vorzeichen zu messen

$$P(\text{unterschiedliches Vorzeichen, a b}) = \cos^2 \frac{\theta_{ab}}{2} .$$

Ebenso gilt aus Symmetriegründen:

$$P(\text{unterschiedliches Vorzeichen, a c}) = \cos^2 \frac{\theta_{ac}}{2}$$

$$P(\text{unterschiedliches Vorzeichen, b c}) = \cos^2 \frac{\theta_{bc}}{2} .$$

Da die Richtungen a-c noch frei wählbar sind, wählen wir die spezielle Anordnung, die in Abbildung (8.2) abgebildet ist, bei der alle Winkel gleich

$$\theta_{ab} = \theta_{ac} = \theta_{bc} = 120^\circ$$

Abbildung 8.2: Spezielles Dreiein für Bellsche Ungleichung.

sind. Daraus folgt für die Wahrscheinlichkeit, entgegengesetzte Vorzeichen zu messen

$$P(\text{unterschiedliches Vorzeichen, zwei beliebige Richtungen}) = \cos^2(60^\circ) = \frac{1}{4}$$

Die Wahrscheinlichkeit, entgegengesetzte Vorzeichen zu messen, ist in dieser Anordnung quantenmechanisch  $\frac{1}{4}$ . Dies ist im WIDERSPRUCH zum klassischen Ergebnis  $r \geq \frac{1}{3}$  mit den lokalen verborgenen Parametern.

Das soeben geschilderte Experiment ist schwer durchzuführen. Man kann aber andere Ungleichungen ableiten, die experimentell überprüfbar sind und in denen die unbekanntes Wahrscheinlichkeiten  $P_i$  ebenfalls nicht vorkommen. Aus der Tabelle (8.1) folgt

$$\begin{aligned} P(+a, +b) &= P_3 + P_4 \leq (P_3 + P_7) + (P_4 + P_2) \\ P(+c, +b) &= P_3 + P_7 \\ P(+a, +c) &= P_2 + P_4 \quad . \end{aligned}$$

Daraus erhalten wir für lokale verborgene Parameter die

BELLSCHE UNGLEICHUNG
$P(+a, +b) \leq P(+a, +c) + P(+c, +b)$

Quantenmechanisch erhalten wir für die vorkommenden Wahrscheinlichkeiten

$$\begin{aligned} P(+a, +b) &= |\langle +a, +b | s \rangle|^2 = \frac{1}{2} |\langle +a + b | +a - a \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{2} |\langle +b | -a \rangle|^2 = \frac{1}{2} \sin^2\left(\frac{\theta_{ab}}{2}\right) \quad . \end{aligned}$$

Diese Wahrscheinlichkeit gibt insbesondere den Grenzfall

$$P(+a, +b) \xrightarrow{\theta \rightarrow 0} 0$$

korrekt wieder, denn es dürfen ja niemals zwei Fermionen in ein und demselben Quantenzustand sein.

Einsetzen der quantenmechanischen Werte für die Wahrscheinlichkeiten in die Bellsche Ungleichung liefert

$$\sin^2 \frac{\theta_{ab}}{2} \leq \sin^2 \frac{\theta_{ac}}{2} + \sin^2 \frac{\theta_{bc}}{2}$$

Wenn wir speziell  $\theta_{ab} = 120^\circ$ ;  $\theta_{ac} = \theta_{bc} = 60^\circ$  wählen ist die Bellsche Ungleichung mit  $\frac{3}{4} \leq \frac{2}{4}$  verletzt. Die quantenmechanischen Werte für die Wahrscheinlichkeit  $P(+a, +b)$  etc. erfüllen also nicht die Bellsche Ungleichung. Die Ungleichung wurde experimentell überprüft<sup>1</sup>, und man findet Ergebnisse, die im Einklang mit der Quantenmechanik sind und die Bellsche Ungleichung verletzen. Daraus muß man schließen, daß es keine lokalen, verborgenen Parameter gibt.

---

<sup>1</sup>A.ASPECTT,ET AL. PRL 49,91,(1981)

# Kapitel 9

## Wechselwirkung von Elektronen mit elektro-magnetischen Feldern

### 9.1 Lagrange-Funktion geladener Teilchen im el.-mag. Feld

Wir wissen bereits wie die Hamilton-Funktion eines Teilchens der Ladung  $q$  im elektrostatischen Feld aussieht. Das elektrostatische Potential  $\Phi(\vec{x})$  ist ja gerade die Arbeit, die verrichtet werden muß, um ein geladenes Teilchen darin zu einem bestimmten Ort  $\vec{r}$  zu bringen. Demnach ist die potentielle Energie  $V(\vec{r}) = q \Phi(\vec{x})$  und die Lagrange-Funktion ist dann

$$L = T - V = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 - q\Phi(\vec{x}) \quad . \quad (9.1)$$

Die wohl-vertrauten Euler-Lagrange-Gleichungen sind

$$\frac{\partial}{\partial \vec{x}} L - \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial}{\partial \dot{\vec{x}}} L \right) = 0 \quad (9.2a)$$

$$-q \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \Phi(\vec{x}) - \frac{d}{dt} \left( m \dot{\vec{x}} \right) = 0 \quad . \quad (9.2b)$$

Das elektrische Feld erhält man aus dem Potential über  $\vec{E} = -\frac{\partial}{\partial \vec{x}} \Phi(\vec{x})$  und die elektrostatische Kraft ist demnach  $\vec{F} = q \vec{E}$ . Die gesamte elektromagnetische Kraft auf ein bewegtes geladenes Teilchen der Ladung  $q$  enthält noch die Lorentz-Kraft<sup>1</sup>

$$\vec{F} = q \vec{E} + \frac{q}{c} (\vec{v} \times \vec{B}) \quad , \quad (9.3)$$

---

<sup>1</sup>Wieder in Gaußschen Einheiten.

die einen geschwindigkeitsabhängigen Anteil enthält, der nicht aus einer Lagrange-Funktion vom Typ (9.1) über die Euler-Lagrange-Gleichung abgeleitet werden kann. Die elektromagnetische Kraft steht senkrecht zur Bewegung und ändert nur die Richtung aber nicht den Betrag der Geschwindigkeit und leistet daher keine Arbeit. Es kann aber leicht gezeigt werden, daß die Lagrange-Funktion

LAGRANGE-FUNKTION EINES GELADENEN TEILCHENS IM ELEKTRO-MAGNETISCHEN FELD	
$L = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 - q\Phi(\vec{x}) + \frac{q}{c}\vec{A} \cdot \vec{v}$	(9.4)

die richtige Bewegungsgleichung liefert. Das magnetische Feld kann immer durch ein Vektorpotential über

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$$

ausgedrückt werden, da  $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$  gelten muß. Der kanonische Impuls ist dann

$$\vec{p} = \frac{\partial}{\partial \vec{x}} L = m\vec{v} + \frac{q}{c}\vec{A} \quad . \quad (9.5)$$

Für die Bewegungsgleichung benötigen wir

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial}{\partial \vec{x}} L \right) = \frac{d}{dt} \vec{p} = m\ddot{\vec{x}} + \frac{q}{c} \frac{d}{dt} \vec{A} \quad . \quad (9.6)$$

Man beachte, daß  $\vec{A} = \vec{A}(\vec{x}(t), t)$ . Deshalb gilt

$$\frac{dA_i}{dt} = \frac{\partial A_i}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial A_i}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial t} = \frac{\partial A_i}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} A_i \quad .$$

Schließlich benötigen wir für die Bewegungsgleichung noch

$$\frac{\partial L}{\partial x_i} = -q \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} + \frac{q}{c} \vec{v} \cdot \frac{\partial \vec{A}}{\partial x_i} \quad (9.7)$$

und erhalten für die Euler-Lagrange-Gleichung (9.2a)

$$-q \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} + \frac{q}{c} \vec{v} \frac{\partial \vec{A}}{\partial x_i} = m \ddot{x}_i + \frac{q}{c} \left( \frac{\partial A_i}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} A_i \right)$$

bzw.

$$\begin{aligned} m \ddot{x}_i &= -q \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} + \frac{q}{c} \vec{v} \frac{\partial \vec{A}}{\partial x_i} - \frac{q}{c} \left( \frac{\partial A_i}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} A_i \right) \\ &= q \left( -\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} - \frac{1}{c} \frac{\partial A_i}{\partial t} \right) + \frac{q}{c} \left( \vec{v} \frac{\partial \vec{A}}{\partial x_i} - \vec{v} \cdot \vec{\nabla} A_i \right) \end{aligned} \quad (9.8)$$

Der zweite Term kann vereinfacht werden zu

$$\begin{aligned} \left( \vec{v} \frac{\partial \vec{A}}{\partial x_i} - \vec{v} \cdot \vec{\nabla} A_i \right) &= \left( v_j \frac{\partial}{\partial x_i} A_j - v_j \frac{\partial}{\partial x_j} A_i \right) \\ &= \left( \delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl} \right) v_j \frac{\partial}{\partial x_l} A_m \\ &= \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{klm} v_j \frac{\partial}{\partial x_l} A_m \\ &= \varepsilon_{ijk} v_j \underbrace{\left( \vec{\nabla} \times \vec{A} \right)_k}_{\vec{B}} \\ &= (\vec{v} \times \vec{B})_i \end{aligned}$$

Aus Gl. (9.8) wird damit

$$\begin{aligned} m \ddot{x}_i &= q \left( -\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} - \frac{1}{c} \frac{\partial A_i}{\partial t} \right) + \frac{q}{c} (\vec{v} \times \vec{B})_i \\ \Rightarrow \vec{F} = m \ddot{\vec{x}} &= q \underbrace{\left( -\vec{\nabla} \Phi - \frac{1}{c} \vec{\nabla} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right)}_{\vec{E}} + \frac{q}{c} \vec{v} \times \vec{B} \end{aligned}$$

Damit haben wir das gesuchte Ergebnis.

## 9.2 Hamilton-Funktion geladener Teilchen im el.-mag. Feld

Wir wollen nun aus der Lagrange-Funktion die Hamilton-Funktion ableiten, da sie den Ausgangspunkt für die Quantenmechanik darstellt. Unter

Verwendung von Gl. (9.5) und Gl. (9.4) erhalten wir

$$\begin{aligned} H &= \vec{p} \cdot \dot{\vec{x}} - L \\ &= \left( m\dot{\vec{x}} + \frac{q}{c}\vec{A} \right) \dot{\vec{x}} - \frac{1}{2}m\dot{\vec{x}}^2 + q\Phi(\vec{x}) - \frac{q}{c}\vec{A} \cdot \dot{\vec{x}} \\ &= \frac{1}{2}m\dot{\vec{x}}^2 + q\Phi(\vec{x}) \quad . \end{aligned}$$

Nun müssen wir noch die Geschwindigkeit durch den Impuls ersetzen.  
Aus Gl. (9.5) folgt  $\dot{\vec{x}} = \frac{1}{m}(\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A})$  und somit

HAMILTON-FUNKTION EINES GELADENEN TEILCHENS IM ELEKTRO-MAGNETISCHEN FELD
$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A} \right)^2 + q\Phi(\vec{x}) \quad . \quad (9.9)$

# Kapitel 10

## Eine kurze Einführung in die Feynman'schen Pfadintegrale

Ausgangspunkt ist die Übergangsamplitude  $\langle \vec{x}', t' | \vec{x}, t \rangle$ , ein Teilchen im Zustand  $\vec{x}'$  zur Zeit  $t'$  anzutreffen, wenn es zur Zeit  $t$  am Ort  $\vec{x}$  präpariert worden ist. Mit dem Zeitentwicklungsoperator für einen nicht explizit zeitabhängigen Hamilton-Operator erhalten wir

$$\langle \vec{x}', t' | \vec{x}, t \rangle = \langle \vec{x}' | e^{-iH \frac{t-t'}{\hbar}} | \vec{x} \rangle \quad . \quad (10.1)$$

Wenn wir den Propagator  $\langle \vec{x}', t' | \vec{x}, t \rangle$  kennen, können wir daraus bequem berechnen, wie sich ein beliebiger Zustandsvektor mit der Zeit entwickelt

$$\begin{aligned} \psi(\vec{x}', t') &= \langle \vec{x}' | e^{-iH \frac{t-t'}{\hbar}} | \psi(t) \rangle \\ &= \int \langle \vec{x}' | e^{-iH \frac{t-t'}{\hbar}} | \vec{x} \rangle \psi(\vec{x}, t) d^3x \\ &= \int \langle \vec{x}', t' | \vec{x}, t \rangle \psi(\vec{x}, t) d^3x \quad . \end{aligned}$$

Wir gehen von dem Einteilchen-Hamilton-Operator

$$H = H_0 + H_1 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) \quad (10.2)$$

aus. Da die beiden Beiträge nicht kommutieren gilt

$$e^{-i \frac{\Delta t}{\hbar} H} = e^{-i \frac{\Delta t}{\hbar} H_0} e^{-i \frac{\Delta t}{\hbar} H_1} + O((\Delta t)^2) \quad ,$$

mit  $\Delta t = (t' - t)$ . Um die Faktorisierung dennoch durchführen zu können, muß dafür gesorgt werden, daß der Vorfaktor von  $H$  (hier  $\Delta t$ ) klein wird.

Das erreicht man durch

$$\langle \vec{x}', t' | \vec{x}, t \rangle = \langle \vec{x}' | \underbrace{e^{-iH \frac{\Delta t}{\hbar}} e^{-iH \frac{\Delta t}{\hbar}} \dots e^{-iH \frac{\Delta t}{\hbar}}}_{N \text{ Faktoren}} | \vec{x} \rangle .$$

Vor jede Exponentialfunktion schieben wir den Einheitsoperator  $\hat{1} = \int |\vec{x}_i\rangle \langle \vec{x}_i| d^3x_i$  mit passendem Index „i“ ein und erhalten

$$\langle \vec{x}', t' | \vec{x}, t \rangle = \int \dots \int d^3x_1 \dots d^3x_{N-1} \prod_{i=1}^N \langle \vec{x}_{i-1} | e^{-iH \frac{\delta}{\hbar}} | \vec{x}_i \rangle ,$$

mit den Definitionen  $\vec{x}_0 = \vec{x}'$  und  $\vec{x}_N = \vec{x}$  und  $\delta = \frac{\Delta t}{N}$  Unter Ausnutzung von Gl. (10.2) wird hieraus

$$\begin{aligned} \langle \vec{x}', t' | \vec{x}, t \rangle &= \int \dots \int d^3x_1 \dots d^3x_{N-1} \prod_{i=1}^N \left( \langle \vec{x}_{i-1} | e^{-i \frac{\vec{p}^2}{2m} \frac{\delta}{\hbar}} | \vec{x}_i \rangle e^{-iV(\vec{x}_i) \frac{\delta}{\hbar}} \right) + O(\delta^2) \\ &= \int \prod_i d^3x_i \left( \prod_{i=1}^N \langle \vec{x}_{i-1} | e^{-i \frac{\vec{p}^2}{2m} \frac{\delta}{\hbar}} | \vec{x}_i \rangle \right) e^{-i \sum_i V(\vec{x}_i) \frac{\delta}{\hbar}} + O(\delta^2) . \end{aligned} \quad (10.3)$$

Wir verarbeiten nun die Matrixelemente  $\langle \vec{x}_{i-1} | e^{-i \frac{\vec{p}^2}{2m} \frac{\delta}{\hbar}} | \vec{x}_i \rangle$  dadurch, daß wir den Einheitsoperator ausgedrückt in Impulseigenzuständen einfügen

$$\langle \vec{x}_{i-1} | e^{-i \frac{\vec{p}^2}{2m} \frac{\delta}{\hbar}} | \vec{x}_i \rangle = \int d^3q \langle \vec{x}_{i-1} | e^{-i \frac{\vec{p}^2}{2m} \frac{\delta}{\hbar}} | \vec{q} \rangle \langle \vec{q} | \vec{x}_i \rangle = \int d^3q e^{-i \frac{\vec{q}^2}{2m} \frac{\delta}{\hbar}} \langle \vec{x}_{i-1} | \vec{q} \rangle \langle \vec{q} | \vec{x}_i \rangle .$$

Mit

$$\langle \vec{x} | \vec{q} \rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{i\vec{q}\vec{x}}$$

wird daraus

$$\begin{aligned} \langle \vec{x}_{i-1} | e^{-i \frac{\vec{p}^2}{2m} \frac{\delta}{\hbar}} | \vec{x}_i \rangle &= (2\pi\hbar)^{-3} \int d^3q e^{-i \frac{\vec{q}^2}{2m} \frac{\delta}{\hbar}} e^{-i \vec{q} \cdot (\vec{x}_i - \vec{x}_{i-1})} \\ &= (2\pi\hbar)^{-3} \int d^3q e^{-i \frac{1}{2m} \frac{\delta}{\hbar} (\vec{q}^2 + \frac{2m}{\delta} \vec{q} \cdot (\vec{x}_i - \vec{x}_{i-1}))} \\ &= (2\pi\hbar)^{-3} \int d^3q e^{-i \frac{1}{2m} \frac{\delta}{\hbar} (\vec{q} + \frac{m}{\delta} (\vec{x}_i - \vec{x}_{i-1}))^2} e^{i \frac{1}{2m} \frac{\delta}{\hbar} (\frac{m}{\delta} (\vec{x}_i - \vec{x}_{i-1}))^2} \\ &= (2\pi\hbar)^{-3} \underbrace{\left( \int d^3q' e^{-i \frac{1}{2m} \frac{\delta}{\hbar} \vec{q}'^2} \right)}_{(\frac{\pi 2m\hbar}{i\delta})^{3/2}} e^{i \frac{m}{2} \frac{\delta}{\hbar} \left( \frac{\vec{x}_i - \vec{x}_{i-1}}{\delta} \right)^2} \\ &= \left( \frac{m}{i\delta 2\pi\hbar} \right)^{-3/2} e^{i \frac{m}{2} \frac{\delta}{\hbar} \left( \frac{\vec{x}_i - \vec{x}_{i-1}}{\delta} \right)^2} . \end{aligned}$$

Somit vereinfacht sich Gl. (10.3) zu

$$\langle \vec{x}', t' | \vec{x}, t \rangle = \int \dots \int \prod_i \left( \left( \frac{m}{i\delta 2\pi\hbar} \right)^{-3/2} d^3 x_i \right) e^{i \sum_i \left( \frac{m}{2} \left( \frac{\vec{x}_i - \vec{x}_{i-1}}{\delta} \right)^2 - V(\vec{x}_i) \right) \frac{\delta}{\hbar}} + O(\delta^2) .$$

Im Limes  $N \rightarrow \infty$  geht das Argument der Exponentialfunktion über in

$$\begin{aligned} \sum_i \left( \frac{m}{2} \left( \frac{\vec{x}_i - \vec{x}_{i-1}}{\delta} \right)^2 - V(\vec{x}_i) \right) \delta &\xrightarrow{N \rightarrow \infty} \int_t^{t'} \left\{ \frac{m}{2} \dot{\vec{x}}(t)^2 - V(\vec{x}(t)) \right\} dt \\ &= \int_t^{t'} L[x(t)] dt = S[x(t)] . \end{aligned}$$

Damit erhalten wir den von Feynman vorgeschlagenen alternativen Zugang zur Quantenmechanik über Pfadintegrale

FEYNMAN'SCHES PFADINTEGRAL
$\langle \vec{x}', t'   \vec{x}, t \rangle = \int_{\vec{x}}^{\vec{x}'} \mathcal{D}[x(t)] e^{iS[x(t)]/\hbar}$ $\int_{\vec{x}}^{\vec{x}'} \mathcal{D}[x(t)] = \lim_{N \rightarrow \infty} \int d^3 x_1 \dots \int d^3 x_{N-1} \left( \frac{m}{i\delta 2\pi\hbar} \right)^{-3N/2} .$

Die Übergangsamplitude von  $\vec{x}$  zur Zeit  $t$  nach  $\vec{x}'$  zur Zeit  $t'$  ist die Summe (Integral) über alle Pfade. Gemittelt wird der Phasenfaktor, dessen Argument die Wirkung zu gegebenem Pfad ist. Der wesentliche Unterschied zur klassischen Physik ist die Tatsache, daß nicht nur der Pfad minimaler Wirkung beiträgt. Die Wirkung ist das Zeit-Integral der Lagrange-Funktion.

Man beachte die große Ähnlichkeit zu den Grundprinzipien der QM, die wir im Zusammenhang mit dem Doppelspaltexperiment abgeleitet haben. Geht man von der allgemeinen Gültigkeit des Pfadintegral-Formalismus aus, ist es einfach, den Einfluß eines Vektorpotentials (Magnetfeld) auf die Wahrscheinlichkeitsamplitude eines bestimmten Pfades anzugeben. Man erhält lediglich aufgrund von Gl. (9.4) einen zusätzlichen Phasenfaktor, die sogenannte

## PEIERLS-PHASE

$$\varphi_{\text{Peierls}} = e^{i \frac{q}{\hbar} \int_t^{t'} \vec{A} \cdot \frac{d\vec{x}}{dt} dt} = e^{i \frac{q}{\hbar} \int_{\vec{x}} \vec{A} \cdot d\vec{x}} \quad (10.4)$$

### 10.1 Aharonov-Bohm-Effekt

Ein Experiment, in dem die Peierls-Phase beobachtet werden kann, ist der Aharonov-Bohm-Effekt. Hierbei werden Teilchen durch einen Doppelspalt geschickt, hinter dem sich in einem räumlich beschränkten Gebiet, wie in Abbildung (10.1) dargestellt, eine magnetische Spule befindet. Innerhalb der Spule liegt ein konstantes B-Feld der Stärke  $B_0$  vor und außerhalb ist das B-Feld Null. Wir betrachten die beiden in der Abbildung skizzierten Pfade, die zum Pfadintegral beitragen werden. Auf diesen Pfaden liegt kein B-Feld vor. Das Vektorpotential hingegen ist im Bereich außerhalb der Spule im Abstand  $r$  vom Spulenzentrum gegeben durch

$$\vec{A} = \frac{B_0 R^2}{2r} \vec{e}_\varphi \quad .$$

Wir werden allerdings für die folgenden Überlegungen den tatsächlichen Wert von  $\vec{A}$  nicht benötigen. Es sei  $\Psi_\alpha^0$  für  $\alpha = 1, 2$  die Wahrscheinlichkeitsamplitude für den Pfad  $\alpha$  bei Abwesenheit der Spule. Der zusätzlich B-Feld-abhängige Phasenfaktor Faktor ist gemäß Gl. (10.4)

$$e^{-i \left( \frac{e}{\hbar c} \right) \int_{\text{Pfad}_\alpha} \vec{A} d\vec{x}}$$

Die Summe der Amplituden der beiden Pfade ergibt

$$\begin{aligned} \Psi_1 + \Psi_2 &= \Psi_1^0 e^{-i \left( \frac{e}{\hbar c} \right) \int_{\text{Pfad}_1} \vec{A} d\vec{x}} + \Psi_2^0 e^{-i \left( \frac{e}{\hbar c} \right) \int_{\text{Pfad}_2} \vec{A} d\vec{x}} \\ &= e^{-i \left( \frac{e}{\hbar c} \right) \int_{\text{Pfad}_2} \vec{A} d\vec{x}} \left( \Psi_1^0 e^{-i \left( \frac{e}{\hbar c} \right) \left( \int_{\text{Pfad}_1} - \int_{\text{Pfad}_2} \right) \vec{A} d\vec{x}} + \Psi_2^0 \right) \\ &= e^{-i \left( \frac{e}{\hbar c} \right) \int_{\text{Pfad}_2} \vec{A} d\vec{x}} \left( \Psi_1^0 e^{-i \left( \frac{e}{\hbar c} \right) \oint_C \vec{A} d\vec{x}} + \Psi_2^0 \right) \quad . \end{aligned}$$

Der Vorfaktor fällt bei der Berechnung von Erwartungswerten heraus. Nicht so das Linienintegral auf einem geschlossenen Weg um das eingeschlossene B-Feld. Die Elektrodynamik (Satz von Stokes) liefert

$$\oint_C \vec{A} d\vec{x} = \int \vec{B} d\vec{S} \quad .$$

Das hintere Integral ist ein Oberflächenintegral, das den magnetischen Fluß  $\Phi$  durch die von  $C$  umschlossene Fläche angibt. Offensichtlich können wir nun die Kurve  $C$  deformieren, solange wir nicht den Bereich  $B = 0$  verlassen. Mit der Konstanten für das elementare Flußquantum

$$\Phi_0 := 2\pi \frac{c\hbar}{e}$$

erhalten wir schließlich

$$\Psi_1 + \Psi_2 = e^{-i\left(\frac{e}{\hbar c}\right) \int_{\text{Pfad}_2} \vec{A} d\vec{x}} \left( \Psi_1^0 e^{-i2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}} + \Psi_2^0 \right) .$$

Wenn also  $\Phi/\Phi_0 = n$  eine ganze Zahl ist, addieren sich  $\Psi_1^0$  und  $\Psi_2^0$  konstruktiv und bei  $\Phi/\Phi_0 = n + 1/2$  destruktiv. Daß heißt, daß bei Variation des B-Feldes eine oszillierendes Signal am Schirm beobachtet wird. Wir haben somit ein Ergebnis abgeleitet, in das in Zwischenschritten das nicht eindeutig festgelegte (eichabhängige) Vektorpotential eingeht. Das Endergebnis hingegen hängt nur von  $B$  ab und ist eichinvariant. Das obige Resultat hat weitere interessante Konsequenzen. Wenn geladene Teilchen auf geschlossenen Bahnen umlaufen, z.B. in geeignet geformten Spulen, so muß der eingeschlossene magnetische Fluß in Einheiten von  $\Phi_0$  quantisiert sein, damit die Wellenfunktion eindeutig ist. Diese Quantisierung wurde erstmals 1961 mit supraleitenden Spulen in einem homogenen Magnetfeld nachgewiesen. Da in den supraleitenden Spulen Cooper-Paare die elementaren Objekte bilden und diese die Ladung  $2e$  haben, wurde als Flußquant der Wert  $\Phi_0/2$  gefunden.

## 10.2 Quanten-Interferenz aufgrund von Gravitation

Wir werden hier untersuchen, wie man den Pfadintegral-Formalismus nutzen kann, um ein überraschendes Interferenz-Experiment zu beschreiben, daß sensitiv genug ist, Interferenz aufgrund des Einflusses der Erdgravitation auf Neutronen zu beobachten. Man beachte, daß der Unterschied zwischen der elektromagnetischen und der Gravitationskraft zwischen Elektronen und Neutronen  $10^{40}$  beträgt. Man verwendet einen annähernd monochromatischen Neutronenstrahl, der ähnlich wie im obigen Doppelspalt-Experiment in zwei Pfade zerlegt wird, die anschließend wieder zusammenlaufen. Einer der Teilstrahlen verläuft auf einem Weg, der eine höhere potentielle Energie im Schwerfeld der Erde hat. Die Apparatur ist auf einer ebenen Platte angebracht, die um eine Achse um einen beliebigen

Winkel  $\varphi$  verkippt werden kann, so daß der Beitrag der potentiellen Energie zur Wirkung durch

$$\Delta S = T \cdot m_s g l_1 \sin(\varphi)$$

beschrieben werden kann.  $l_1$  ist hierbei die Breite der Platte und  $T$  die Zeit, die das Neutron benötigt, die Länge  $l_2$  der Anordnung zu durchlaufen. Wir können  $T$  über  $T = l_2/pm$  durch den Impuls ausdrücken. Der Impuls wiederum hängt mit der de Broglie Wellenlänge über  $p = h/\lambda$  zusammen. Der Unterschied der Wirkung auf den beiden Pfaden ist damit

$$\Delta S = \frac{m_s m_t g l_1 l_2 \lambda \sin(\varphi)}{2\pi \hbar} .$$

Für Neutronen mit  $\lambda = 1.4\overset{\circ}{\text{Å}}$  wurde die Interferenz als Funktion von  $\varphi$  experimentell ermittelt. Man findet eine Periode von  $O(5^\circ)$ . Da  $\hbar$  im Nenner vorkommt geht die Periodenlänge im klassischen Grenzfall  $\hbar \rightarrow 0$  gegen Null und die Interferenz-Oszillationen sind nicht mehr beobachtbar. Ein weiterer interessanter Punkt ist die Tatsache, daß hier beide Typen von Massen, träge  $m_t$  und schwere  $m_s$  eingehen. Dieses Experiment ermöglicht einen Test der Gleichheit dieser Massen auf mikroskopischem Gebiet. Man findet die Gleichheit auch hier bestätigt.

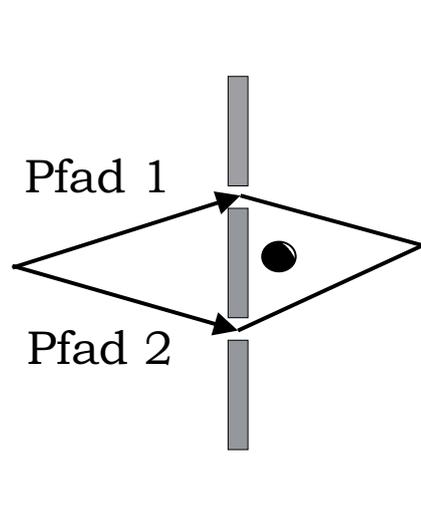


Abbildung 10.1: *Meßanordnung zum Aharonov-Bohm-Effekt. Durch den Kreis verläuft der magnetische Fluß senkrecht zur Bildebene. Außerhalb des Kreises verschwindet das Magnetfeld.*



# Kapitel 11

## Zustandspräparation und Messung

### 11.1 Zustandspräparation

Wir hatten den Begriff *Zustand* mit einer reproduzierbaren Präparation identifiziert, die für jede dynamische Variable die Wahrscheinlichkeitsverteilung festlegt. Auf die Frage, wie man genau einen gewünschten Zustand experimentell präpariert, soll hier nicht näher eingegangen werden. Eine ausführliche Diskussion ist im Buch von Ballentine zu finden.

Hier wollen wir nur auf die Bedeutung der Unschärferelation eingehen. Die Unschärferelation besagt, daß es eine Korrelation zwischen den Wahrscheinlichkeitsverteilungen verschiedener nicht kompatibler Observablen gibt.

Was ist die experimentell verifizierbare, unmittelbare Konsequenz der Unschärferelation? Wir benötigen einen reproduzierbaren Apparat, der ein fiktives Ensemble von Teilchen zu einem festen Zustand erzeugt. An einer großen Anzahl identisch präparierter Teilchen messen wir zum Beispiel den Ort  $X$  und finden eine Häufigkeitsverteilung um den Mittelwert  $\langle X \rangle$  mit einer Breite  $\sqrt{\text{var}(X)}$ . Danach wird z.B. der Impuls ebenfalls an einer sehr großen Anzahl identisch präparierter Teilchen gemessen. In diesem Fall sei die Streuung  $\sqrt{\text{var}(P)}$ . Die Unschärferelation besagt, daß das Produkt der Breiten  $\text{var}(X) \text{var}(P)$  größer als  $(\frac{\hbar}{2})^2$  ist. Der experimentelle Test der Unschärferelation bedeutet nicht, daß Ort und Impuls an einem einzelnen Teilchen gemessen werden. Die Streuungen haben nichts mit den experimentellen Fehlern der Einzelmessungen zu tun.

## 11.2 Messung und Interpretation des Zustandes

Ein Experiment besteht in der Regel aus Zustandspräparation und anschließender Messung. Die Analyse des Meßprozesses ist von entscheidender Bedeutung zur Erhellung der korrekten Interpretation des Zustandskonzeptes und bei der Diskussion verschiedener vermeintlicher Paradoxa.

### BEISPIEL EINER SPIN-MESSUNG

Wir betrachten das Stern-Gerlach-Experiment, das in Kapitel (3.3) beschrieben wurde. Die neutralen Teilchen fliegen, z.B. in  $y$ -Richtung, auf den Magneten zu und werden zwischen den Polschuhen durch eine konstante Kraft  $\mu_z B'$  in  $z$ -Richtung abgelenkt. Es ist von daher sinnvoll, ein Bezugssystem zu verwenden, daß sich gleichförmig in  $y$ -Richtung bewegt und in dem ein klassisches Teilchen vor der Wechselwirkung mit dem Magneten im Koordinaten-Ursprung ruht. In diesem Bezugssystem verspürt das Teilchen ein zeitabhängiges Magnetfeld, das nur in der Zeit  $T$ , in der das Teilchen durch die Polschuhe fliegt, ungleich Null ist. Der Hamilton-Operator ist also

$$\mathcal{H}(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ -c z \hat{\sigma}_z & 0 < t < T \\ 0 & t > T \end{cases} . \quad (11.1)$$

Hierbei ist  $\hat{\sigma}_z$  der Pauli-Spin-Operator und  $c$  eine Konstante, die den Feldgradienten und die Größe des magnetischen Momentes enthält.

Wir nehmen nun an, daß der Zustandsvektor zur Zeit  $t \leq 0$  gegeben ist durch

$$|\psi_0\rangle = a | + z \rangle + b | - z \rangle ,$$

mit  $|a|^2 + |b|^2 = 1$ . Gemäß Gl. (3.102) ist der Zustandsvektor zur Zeit  $0 \leq t \leq T$

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\mathcal{H}t} |\psi_0\rangle = a e^{itcz/\hbar} | + z \rangle + b e^{-itcz/\hbar} | - z \rangle ; 0 \leq t \leq T , \quad (11.2)$$

da  $[\mathcal{H}(t), \mathcal{H}(t')] = 0$ . Für Zeiten  $t \geq T$  ist der Hamilton-Operator Null und der Zustandsvektor ist somit

$$|\psi(t)\rangle = a e^{iTcz/\hbar} | + z \rangle + b e^{-iTcz/\hbar} | - z \rangle ; \forall t \geq T . \quad (11.3)$$

Der Einfluß der Störung erzeugt also eine Korrelation zwischen dem Spin und dem Impuls des Teilchens. Gemäß Gl. (11.3) ist der Impuls

$$p_z = \begin{cases} +cT & \sigma_z = +1 \\ -cT & \sigma_z = -1 \end{cases} .$$

Das Teilchen wird also je nach Spineinstellung entweder nach oben oder nach unten abgelenkt. Aus der Ablenkung kann man umgekehrt auf den Wert von  $\sigma_z$  schließen. Man beachte die nicht-triviale Eigenschaft, daß die beiden makroskopisch beobachtbaren Ablenkungen, wie beim Doppelspaltexperiment, kohärent überlagert sind und ein verschränkter Zustand aus Spin und Ablenkung entstanden ist. Um die paradoxen Konsequenzen dieses Ergebnisses zu verdeutlichen hat E. Schrödinger ein nach ihm benanntes Gedankenexperiment vorgeschlagen.

### 11.3 Allgemeine Theorie des Meßprozesses

Mit dem obigen Beispiel haben wir die wesentlichen Teile einer Messung kennengelernt. Es gibt ein mikroskopisches Objekt ( $I$ ), eine „Meßapparatur“ ( $II$ ) und eine Wechselwirkung, die eine eindeutige Korrelation zwischen einer dynamischen Variablen von ( $I$ ) und einer geeigneten INDIKATORVARIABLEN von ( $II$ ) herstellt. Angenommen, wir wollen eine dynamische Variable  $\mathcal{A}^1$ , z.B. den Spin  $S^z$ , des Objektes ( $I$ ) messen. Der zugehörige hermitesche Operator  $\hat{\mathcal{A}}$  besitzt einen vollständigen Satz von Eigenvektoren

$$\hat{\mathcal{A}} |a\rangle^{(I)} = a |a\rangle^{(I)} . \quad (11.4)$$

Der Apparat ( $II$ ) hat eine Indikatorvariable  $\mathcal{J}$ , z.B. den Ort des Auftreffens auf dem Schirm, und der zugehörige hermitesche Operator  $\hat{\mathcal{J}}$  besitzt

---

<sup>1</sup>Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß  $\mathcal{A}$  ein diskretes Spektrum hat.

ebenfalls einen vollständigen Satz von Eigenvektoren

$$\hat{\mathcal{J}} |\kappa, m\rangle^{(II)} = \kappa |\kappa, m\rangle^{(II)} \quad . \quad (11.5)$$

Hierbei ist  $\kappa$  der Eigenwert der Indikatorvariablen, deren Wert eindeutige Rückschlüsse auf den Wert der dynamischen Variablen zulassen soll, und  $m$  subsummiert alle übrigen Quantenzahlen, die das makroskopische Objekt eindeutig klassifizieren.

In einem ersten Schritt nehmen wir an, daß das Objekt ( $I$ ) zu Beginn in einem seiner Eigenzustände  $|a\rangle^{(I)}$  präpariert wurde. Ebenso soll der Meßapparat vor der Messung im Zustand  $|0, m\rangle^{(II)}$  sein. Der gemeinsame Zustand der beiden Objekte ( $I$ ) und ( $II$ ) ist vor der Messung ein elementares Tensorprodukt (die beiden Systeme sind entkoppelt!)

$$|a\rangle^{(I)} \otimes |0, m\rangle^{(II)} \quad .$$

Durch die Messung (Wechselwirkung) wirkt der Zeitentwicklungsoperator und der Zustand nach der Messung (zu einem beliebigen, aber festen Zeitpunkt  $t'$ ) hat ganz allgemein die Form

$$\begin{aligned} \hat{U} |a\rangle^{(I)} \otimes |0, m\rangle^{(II)} &= \sum_{a', m'} u_{a, m}^{a', m'} |a'\rangle^{(I)} \otimes |\kappa(a), m'\rangle^{(II)} \\ &=: |\kappa(a); (a, m)\rangle \end{aligned} \quad . \quad (11.6)$$

Die letzte Zeile ist lediglich eine abkürzende Definition, bei der die Einträge  $(a, m)$  nur die Quantenzahlen des Ausgangszustandes angeben.  $|\kappa(a); (a, m)\rangle$  ist kein Eigenvektor der zugehörigen Operatoren.

Es gibt in Gl. (11.6) nur die beiden Einschränkungen, daß der Zustandsvektor nach der Messung mit dem vor der Messung über eine unitäre Transformation verknüpft ist und daß der Wert  $\kappa(a)$  der Indikatorvariablen nach der Messung eindeutig vom Wert  $a$  der dynamischen Variablen vor der Messung abhängen soll. Die letztere Einschränkung ist natürlich notwendig, damit die Messung überhaupt die gewünschte Information beinhaltet. Die Werte  $\kappa(a)$ , die zu unterschiedlichen Werten  $a$  gehören, müssen MAKROSKOPISCH UNTERSCHIEDBAR sein. Im Fall des Stern-Gerlach-Experimentes ist die dynamische Variable der Spin des Teilchens  $\sigma_z$  und die Indikatorvariable der Impuls, bzw. die daraus resultierende Ablenkung.

Wir betrachten nun den allgemeinen, realistischen Fall, daß sich das Ob-

jekt zu Beginn in einem beliebigen reinen Zustand

$$|\psi\rangle^{(I)} = \sum_a c_a |a\rangle \quad (11.7)$$

befindet, in dem es also nicht in einem Eigenzustand der zu messenden dynamischen Variablen ist. Aus Gl. (11.6) und der Linearität des Zeitentwicklungsoperators  $U$  folgt nun ein modifizierter Endzustand

$$\begin{aligned} \hat{U} |\psi\rangle^{(I)} \otimes |0, m\rangle^{(II)} &= \sum_a c_a |\kappa(a); (a, m)\rangle \\ &=: |\psi_m\rangle \end{aligned} \quad (11.8)$$

Dieser Endzustand ist eine kohärente Überlagerung makroskopisch unterscheidbarer Indikator-Eigenvektoren. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Indikatorvariable  $\mathcal{J}$  der Meßapparatur im Endzustand den Wert  $\kappa(a)$  annimmt ist ebenso groß wie die Wahrscheinlichkeit, mit der der Wert  $a$  der dynamischen Variablen im Anfangszustand Gl. (11.7) vorkommt.

Dieses einfache MESS-THEOREM besagt, daß der Zustand des Gesamtsystems nach der Messung eine kohärente Überlagerung makroskopisch unterscheidbarer Zustände ist, vorausgesetzt der Zustand der dynamischen Variablen war vor der Messung kein Eigenzustand, hat wichtige Konsequenzen für die Interpretation des Zustandskonzeptes. Es erlaubt, zwischen den zwei möglichen Interpretationen zu unterscheiden:

- A.** Ein reiner Zustand  $|\psi\rangle$  liefert eine vollständige Beschreibung eines INDIVIDUELLEN Systems (Teilchens). Eine dynamische Variable  $\mathcal{A}$  hat einen Wert  $a$  dann und nur dann, wenn  $\hat{\mathcal{A}}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$ .
- B.** Ein reiner Zustand beschreibt die statistischen Eigenschaften eines (fiktiven) Ensembles identisch und unabhängig präparierter Systeme (Teilchen).

Die Interpretation **A** findet man häufig, explizit oder implizit, in älteren Lehrbüchern. Diese Interpretation hat jedoch ernsthafte Probleme mit dem Meßtheorem. Da die Indikatorvariable nach der Messung nicht in einem Eigenzustand ist, muß nach **A** geschlossen werden, daß die Meßapparatur keinen definierten makroskopischen Zustand, der einem Wert der Indikatorvariablen entspricht, annimmt. Die daraus resultierende Unsicherheit

ist auch nicht nur mikroskopisch, sondern sie kann beliebige nicht tolerierbare, makroskopische Werte annehmen. Die Interpretation **A** ist somit im Widerspruch zum Experiment.

Es gibt keine solchen Probleme mit der Interpretation **B**. Nach dieser Interpretation ist der Zustand eine abstrakte Größe, die die Wahrscheinlichkeitsverteilungen der dynamischen und der Indikatorvariablen angibt. In jeder Messung wird immer nur eine Realisierung mit der entsprechenden Wahrscheinlichkeit vorhergesagt.

Um die Interpretation **A** zu retten, wurde ein weiteres Postulat eingeführt, das besagt, daß bei der Messung aus ungeklärten Gründen der Zustand von der kohärenten Überlagerung Gl. (11.8) in die Form Gl. (11.6) übergeht

$$|\psi_m\rangle \rightarrow |\kappa(a_0); (a_0, m)\rangle \quad ,$$

die dem beobachteten Meßwert  $a_0$  entspricht. Hierdurch ist der Zustand keine kohärente Überlagerung der Eigenzustände mehr der Meßapparatur in der Indikator-Variablen. Man spricht vom KOLLAPS des Zustands bzw. der Wellenfunktion. Diese Interpretation scheint jedoch ebenfalls unhaltbar. Es wurden verschiedene Argumente zu ihrer Untermauerung angeführt:

- a. „Der Kollaps wird durch eine unvorhersagbare externe Störung hervorgerufen.“  
Jede Art von physikalischer Störung ist allerdings bereits im Zeitentwicklungsoperator berücksichtigt worden.
- b. „Der Kollaps resultiert aus dem Eingreifen des Beobachters.“  
Aber auch hier kann es sich nur um eine physikalische Wechselwirkung handeln, die ebenfalls in  $U$  berücksichtigt werden muß.
- c. „Der Kollaps stammt von der 'Umgebung' “.  
Das ist wieder nichts anderes als a und b.
- d. „Eine Verallgemeinerung auf Gemische (statt des verwendeten reinen Zustands) könnten den Kollaps erklären.“  
Es konnte aber unlängst gezeigt werden<sup>2</sup>, daß auch in diesem allgemeinen Fall die kohärente Überlagerung bestehen bleibt.

Man gelangt nur mit der Interpretation **B** zu einer widerspruchsfreien Interpretation der Quantenmechanik allerdings zu dem Preis, daß die mathematischen Objekte keine individuell physikalischen Objekte mehr beschreiben.

---

<sup>2</sup>siehe Lehrbuch Ballentine und Referenzen darin

### 11.3.1 Spin-Rekombinationsexperiment

Weitere Hinweise darauf, daß der Zustandsvektor nach der Messung seine Integrität behält, liefern neuere Spin-Rekombinationsexperimente. Hierbei wird ein Neutronenstrahl präpariert, der sich in +z-Richtung ausbreitet. Die Apparatur ist in Abbildung (11.1) dargestellt. Ähnlich wie beim

Abbildung 11.1: *Spin-Rekombinationsexperiment.*

modifizierten Stern-Gerlach-Experiment wird der Strahl in zwei Teile zerlegt, die anschließend wieder zusammengeführt werden. Allerdings wird die Aufspaltung nun durch Bragg-Streuung erzeugt und nicht mehr durch Anlegen eines inhomogenen Magnetfeldes. Die beiden Teilstrahlen unterscheiden sich also nicht in ihrem Spinzustand. Im unteren Teilstrahl befindet sich zusätzlich ein sogenannter „Spin-Flipper“, ein Gerät, das den Spin des Neutrons, das an dieser Stelle vorbeifliegt, umdreht. Die Neutronen, die von links auf die Apparatur zufliegen, werden im reinen Zustand  $|\sigma\rangle$  präpariert. Im oberen Teilstrahl bleibt der Spinzustand erhalten und im unteren wird er zu  $|- \sigma\rangle$ . Da die Strahl-Aufspaltung in dem Experiment makroskopische Ausmaße hat, sagt die „Kollaps-Theorie“ vorher, daß sich die Neutronen, die rechts aus der Apparatur herauskommen, in einem Zustand

$$\hat{\rho}^{\text{inkoh}} = \frac{1}{2} \left( | + z \rangle \langle + z | + | - z \rangle \langle - z | \right)$$

befinden, der eine inkohärente Überlagerung der beiden Spin-Richtungen beschreibt und keine Interferenzterme mehr enthält. Wenn die Quantenkohärenz jedoch erhalten bleibt, sollte der Zustand die Form

$$\hat{\rho}^{\text{koh}} = |\psi\rangle \langle \psi| \quad , \text{ mit } |\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( | + z \rangle + e^{i\varphi} | - z \rangle \right)$$

haben. Der inkohärente Zustand liefert verschwindende Mittelwerte  $\langle \sigma_\alpha \rangle^{\text{inkoh}} = 0$  für alle Spinkomponenten  $\alpha$ . Der kohärente Zustand liefert ebenfalls einen verschwindenden Mittelwert der z-Komponente  $\langle \sigma_z \rangle^{\text{koh}} = 0$ , er sagt aber eine endliche Polarisierung in der xy-Ebene voraus

$$\begin{aligned}\langle \sigma_x \rangle^{\text{koh}} &= \cos(\varphi) \\ \langle \sigma_y \rangle^{\text{koh}} &= \sin(\varphi)\end{aligned}$$

Die Phasendifferenz ist zwar nicht bekannt, kann aber experimentell kontinuierlich variiert werden. Das Experiment bestätigt die periodische Abhängigkeit des Mittelwertes  $\langle \sigma_x \rangle$  von der Phase. Die Kollaps-Theorie kann deshalb nicht generell richtig sein. Die Kohärenz verschwindet allerdings im Experiment, wenn die Aufspaltung des Neutronenstrahls aufgrund statistischer Fluktuationen der Apparatur von Messung zu Messung variiert. Diese Variation gibt Anlaß zu statistischen Fluktuationen in der Phase, die zum Verschwinden der Kohärenz führen. Der Zustand  $\hat{\rho}$  reduziert sich unter dieser Bedingung zu einem inkohärenten Zustand. Dieser Kollaps ist jedoch kein neuer fundamentaler Effekt, sondern wird von den statistischen Fluktuationen der Meßapparatur hervorgerufen.

# Kapitel 12

## Literatur

### 12.1 Lehrbücher (für eine Grundvorlesung)

- R. Shankar, *Principles of Quantum Mechanics*, Plenum Press 1994.
- J.S. Townsend, *A Modern Approach to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, 1992
- Leslie E. Ballentine, *Quantum Mechanics: A Modern Development*, World Scientific 1998.
- E. Fick, *Einführung in die Quantenmechanik*, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt am Main 1968.
- R.J.Jelitto, *Theoretische Physik 4,5: Quantenmechanik I,II*, Aula Verlag, 1987
- C.Cohen-Tannoudji, B.Diu, F. Laloe, *Quantum Mechanics I,II*, Wiley, 1977
- J.J.Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, 1985
- F.Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer Verlag, 1993
- W.Greiner, *Quantenmechanik, Teil 1, Einführung*, Verlag Harry Deutsch, 1989
- L.D.Landau, E.M.Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik III: Quantenmechanik*, Akademie-Verlag, 1979
- A.S.Dawydow, *Quantenmechanik*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1978

- R.P.Feynman, R.B.Leighton, M.Sands, *Feynman Vorlesungen über Physik III: Quantenmechanik*, R.Oldenbourg Verlag, 1988
- L.I.Schiff, *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, 1968
- E.Merzbacher, *Quantum Mechanics*, Wiley, 1970
- A.Messiah, *Quantum Mechanics I,II*, de Gruyter, 1979.
- H.Mitter, *Quantentheorie*, B.I.Hochschultaschenbuch, 1994
- G.Ludwig, *Einführung in die Grundlagen der Theoretischen Physik 3: Quantentheorie*, Vieweg, 1976

## 12.2 Übungsbücher

- S.Flügge, *Rechenmethoden der Quantentheorie*, Springer Verlag, 1990
- S.Flügge, *Practical Quantum Mechanics*, Springer Verlag, 1999
- D.Grau, *Übungsaufgaben zur Quantentheorie*, Carl Hanser Verlag, 1988

## 12.3 Fortgeschrittene Kapitel der Q.M.

- A.Galindo, P.Pascual, *Quantum Mechanics I*, Springer Verlag, 1990
- A.Galindo, P.Pascual, *Quantum Mechanics II*, Springer Verlag, 1991
- E.Prugovečki, *Quantum Mechanics in Hilbert Space*, Academic Press, 1981
- W.Thirring, *Lehrbuch der Mathematischen Physik 3: Quantenmechanik von Atomen und Molekülen*, Springer Verlag, 1979

## 12.4 Mathematische Methoden der Q.M.

- S.Großmann, *Funktionalanalysis I,II*, Akademische Verlagsgesellschaft, 1970
- M.Reed, B.Simon, *Methods of Modern Mathematical Physics. 1. Functional analysis*, Academic Press, 1990

- M.Reed, B.Simon, *Methods of Modern Mathematical Physics. 2. Fourier analysis, self-adjointness*, Academic Press, 1989
- M.Reed, B.Simon, *Methods of Modern Mathematical Physics. 3. Scattering theory*, Academic Press, 1992
- M.Reed, B.Simon, *Methods of Modern Mathematical Physics. 4. Analysis of operators*, Academic Press, 1990
- J.Weidmann, *Lineare Operatoren in Hilberträumen*, Teubner, 1976
- R.Meise, D.Vogt *Einführung in die Funktionalanalysis*, Vieweg, 1992

## 12.5 Zur Interpretation der Quantenmechanik

- J.A.Wheeler, W.J.Zurek (ed.) *Quantum Theory and Measurement*, Princeton, 1983
- A.Rae, *Quantum physics: illusion or reality*, Cambridge, 1986
- J.Baggott, *The Meaning of Quantum Theory*, Oxford, 1992