

Quantenmechanik

Stefan Weinzierl

21. Dezember 2017

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einführung | 4 |
| 1.1 | Literatur | 4 |
| 1.2 | Historisches | 4 |
| 1.3 | Widersprüche in der klassischen Physik | 5 |
| 2 | Die Grundprinzipien der Quantenmechanik | 10 |
| 2.1 | Wellenfunktion und Wahrscheinlichkeitsinterpretation | 10 |
| 2.2 | Die Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen | 12 |
| 2.3 | Erwartungswerte | 14 |
| 2.4 | Observablen | 19 |
| 2.5 | Reduktion der Wellenfunktion | 24 |
| 2.6 | Korrespondenzprinzip | 32 |
| 2.7 | Formulierung der Quantenmechanik | 35 |
| 3 | Einfache Beispiele | 36 |
| 3.1 | Der harmonische Oszillator in der Quantenmechanik | 37 |
| 3.1.1 | Lösung mittels Potenzreihenansatz | 37 |
| 3.1.2 | Die Hermite-Polynome | 40 |
| 3.1.3 | Lösung mittels Auf- und Absteigeoperatoren | 42 |
| 3.1.4 | Heisenbergs Matrizenmechanik | 46 |
| 3.2 | Bindungszustände im Potentialtopf | 47 |
| 3.2.1 | Bindungszustände im unendlich hohen Potentialtopf | 47 |
| 3.2.2 | Bindungszustände im Potentialtopf endlicher Tiefe | 49 |
| 3.3 | Tunneleffekte | 53 |
| 3.3.1 | Die Potentialstufe | 53 |
| 3.3.2 | Die Potentialbarriere | 57 |
| 3.4 | Streuzustände am Potentialtopf bzw. an der Potentialbarriere | 59 |
| 4 | Mathematische Formulierung der Quantenmechanik | 61 |
| 4.1 | Hilberträume | 61 |
| 4.2 | Operatoren | 64 |
| 4.3 | Dirac-Notation | 68 |
| 4.4 | Vollständiger Satz von Observablen | 73 |
| 4.5 | Die Axiome der Quantenmechanik | 74 |
| 4.6 | Schrödinger-, Heisenberg- und Wechselwirkungsdarstellung | 75 |
| 4.6.1 | Das Schrödingerbild | 75 |
| 4.6.2 | Das Heisenbergbild | 76 |
| 4.6.3 | Das Wechselwirkungsbild | 78 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5 | Drehimpuls und Spin | 79 |
| 5.1 | Häufig auftretende Operatoren | 79 |
| 5.2 | Die Gruppen $SO(3)$ und $SU(2)$ | 80 |
| 5.3 | Symmetrien in der Quantenmechanik | 83 |
| 5.4 | Irreduzible Darstellungen der Gruppe $SU(2)$ | 86 |
| 5.5 | Die Kugelflächenfunktionen | 89 |
| 5.6 | Das idealisierte Wasserstoffatom | 92 |
| | 5.6.1 Bindungszustände | 94 |
| | 5.6.2 Kontinuumszustände | 98 |
| 5.7 | Der Zeeman-Effekt | 100 |
| 5.8 | Der Spin | 101 |
| 5.9 | Addition von Drehimpulsen | 103 |
| 6 | Mehrteilchensysteme | 106 |
| 7 | Näherungsmethoden | 111 |
| 7.1 | Zeitunabhängige Störungstheorie | 111 |
| | 7.1.1 Nicht-entartete Störungstheorie | 111 |
| | 7.1.2 Entartete Störungstheorie | 113 |
| | 7.1.3 Die van-der-Waals-Kraft | 114 |
| 7.2 | Zeitabhängige Störungstheorie | 118 |
| | 7.2.1 Fermis Goldene Regel | 119 |
| | 7.2.2 Elektrische Dipol-Übergänge | 122 |
| | 7.2.3 Diagrammtechniken | 125 |
| 8 | Die Bellsche Ungleichung | 127 |
| 8.1 | Quantenmechanische Beschreibung | 127 |
| 8.2 | Beschreibung in einer hypothetischen Theorie mit verborgenen Parametern . . . | 129 |
| 8.3 | Experimenteller Befund | 130 |

1 Einführung

1.1 Literatur

- F. Schwabl, Quantenmechanik, Springer, Berlin
- F. Scheck, Theoretische Physik 2: Nichtrelativistische Quantentheorie, Springer, Berlin
- L. Landau und E. Lifschitz, Lehrbuch der theoretischen Physik, Band III: Quantenmechanik, Akademie Verlag, Berlin
- J.J. Sakurai, Modern Quantum Mechanics, Addison-Wesley, Reading
- S. Gasiorowicz, Quantum Physics, John Wiley, New York
- J. Schwinger, Quantum Mechanics, Springer, Berlin
- H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, Wissenschaftliche Buchgemeinschaft, Darmstadt
- J. von Neumann, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik, Springer, Berlin

1.2 Historisches

Die Quantenmechanik wurde zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts entwickelt und kann zu Recht als eine wissenschaftliche Revolution bezeichnet werden. Ende des neunzehnten Jahrhunderts bestand die Physik aus der Newtonschen Mechanik (Teilchen) und der Elektrodynamik (Felder). 1874 wurde dem damals sechszehnjährigen Max Planck von dem Münchner Physikprofessor Philipp von Jolly von einem Physikstudium abgeraten, da "in dieser Wissenschaft schon fast alles erforscht sei, und es gelte, nur noch einige unbedeutende Lücken zu schließen".

Diese Einschätzung von von Jolly hat sich als falsch herausgestellt. Neben der Entwicklung der speziellen Relativitätstheorie (1905) und der allgemeinen Relativitätstheorie (1915) durch Albert Einstein war es vor allem die Quantenmechanik, die das Weltbild der Physik grundlegend veränderte.

Die Etablierung der Quantenmechanik ist auch ein Beispiel für einen wissenschaftlichen Paradigmenwechsel. Der Begriff "Paradigma" wurde von dem Wissenschaftstheoretiker Thomas S. Kuhn in seinem Buch "Die Struktur wissenschaftlicher Revolutionen" eingeführt und bezeichnet eine vorwiegende Lehrmeinung. Demnach ist wissenschaftlicher Fortschritt kein kontinuierlich ablaufender Prozess, sondern verläuft im Wechsel von "normalen" und "revolutionären" Perioden. Fakten, die nicht mit dem herrschenden Paradigma im Einklang stehen, werden während einer "normalen" Periode zunächst als Anomalie betrachtet. Erst wenn sich Anomalien akkumulieren, kommt es zu einer "revolutionären" Periode und zu einem Paradigmenwechsel.

Widersprüche in der klassischen Physik

| | | |
|------|---------------|--------------------------|
| 1900 | M. Planck | Hohlraumstrahlung |
| 1905 | A. Einstein | Photoelektrischer Effekt |
| 1913 | N. Bohr | Atommodell |
| 1922 | A. Compton | Compton-Effekt |
| 1924 | L. de Broglie | Materiewellen |

Revolutionäre Phase: Die Geburt der Quantenmechanik

| | | |
|------|-----------------------------------|--|
| 1925 | W. Heisenberg, M. Born, P. Jordan | Matrizenmechanik |
| 1925 | E. Schrödinger | Wellenmechanik (Schrödinger-Gleichung) |
| 1927 | W. Heisenberg | Unschärferelation |
| 1927 | N. Bohr, W. Heisenberg | Kopenhagener Interpretation |
| 1927 | P. Dirac | relativistische Quantenmechanik |

Etablierung der Quantenmechanik als neues Paradigma

| | | |
|------|----------------|--|
| 1928 | H. Weyl | “Gruppentheorie und Quantenmechanik” |
| 1932 | J. von Neumann | “Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik” |

Heutzutage ist die Quantenmechanik aus der modernen Physik nicht mehr wegzudenken. Die Quantenmechanik ist relevant für die Physik der Atomhülle (und damit auch für die Chemie), für die Physik der kondensierten Materie sowie der Kern- und Teilchenphysik.

Im Rahmen dieser Vorlesung beschäftigen wir uns mit der nicht-relativistischen Quantenmechanik eines Teilchens. Nicht behandelt werden in dieser Vorlesung die relativistische Beschreibung eines Teilchens im Rahmen der Quantenmechanik, noch Theorien, die die Erzeugung bzw. Vernichtung von Teilchen zulassen. Diese durchaus wichtigen Aspekte sind späteren Vorlesungen vorbehalten.

| | nichtrelativistisch | relativistisch |
|---|---|---|
| Quantentheorie eines Teilchens | Schrödinger-Gleichung | Klein-Gordon-Gleichung Dirac-Gleichung |
| Quantentheorie mit Erzeugung bzw. Vernichtung | nichtrelativistische Quantenfeldtheorie | relativistische Quantenfeldtheorie |

1.3 Widersprüche in der klassischen Physik

Die Hohlraumstrahlung

Ein schwarzer Körper ist in der Physik ein idealisierter Körper, der elektromagnetische Strahlung jeder Frequenz vollständig absorbiert. Befindet sich ein schwarzer Körper im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung, so gibt er die absorbierte Energie durch Strahlung wieder ab. Ein schwarzer Körper kann durch einen Hohlraum mit Wänden, die auf der Temperatur T gehalten werden, realisiert werden. Man interessiert sich für die Abhängigkeit der Strahlung des schwarzen Körpers (auch Hohlraumstrahlung genannt) von der Temperatur T und der (Kreis-)

Frequenz ω . Hierzu betrachtet man die Energiedichte pro Frequenzeinheit, die mit ρ bezeichnet wird. Für kleine Frequenzen ω finden man im Rahmen der klassischen Elektrodynamik das Rayleigh-Jeans-Gesetz:

$$\rho(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T$$

Dies läßt sich wie folgt herleiten: Wir betrachten einen Hohlraum mit Volumen $V = L^3$. Für stehende Wellen gilt in diesem Hohlraum

$$E_i(\vec{x}) \sim \sin k_i x_i, \quad \vec{k} = \frac{\pi}{L} (n_1, n_2, n_3), \quad n_i \in \mathbb{N}.$$

Weiter gilt für elektromagnetische Wellen die Dispersionsrelation

$$\omega = ck, \quad k = |\vec{k}|.$$

Wir können nun leicht die Anzahl der Moden pro Frequenzeinheit $dN/d\omega$ berechnen. Dies ist ein Achtel mal das Volumen der Kugelschale im \vec{k} -Raum mit Dicke dk geteilt durch das Volumen eines Punktes. Das Volumen eines Punktes ist π^3/L^3 und wir erhalten

$$\frac{dN}{d\omega} = \frac{1}{8} \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^3 d\omega} = \frac{L^3 \omega^2}{2\pi^2 c^3}.$$

Wir können jede Mode als einen Oszillator betrachten. Im thermischen Gleichgewicht beträgt die mittlere kinetische Energie eines Oszillators

$$\frac{1}{2} k_B T,$$

ebenso die mittlere potentielle Energie. Eine Mode entspricht also der Energie $k_B T$. Berücksichtigen wir noch zwei Polarisationsrichtungen so findet man das oben erwähnte Gesetz von Rayleigh-Jeans:

$$\rho(\omega, T) = \frac{2k_B T}{L^3} \frac{dN}{d\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T.$$

Dieses Gesetz kann nicht allgemein gültig sein, da die Energiedichte quadratisch mit der Frequenz wächst. Die klassische Physik liefert also für große Frequenzen kein vernünftiges Ergebnis. Wien fand empirisch, daß für große Frequenzen gilt

$$\rho(\omega, T) = A \omega^3 e^{-g \frac{\omega}{T}},$$

mit zwei Konstanten A und g . Max Planck fand im Jahre 1900 das korrekte Strahlungsgesetz:

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}.$$

Er führte hierzu eine neue Konstante, das Plancksche Wirkungsquantum

$$h = 6.6262 \cdot 10^{-34} \text{J s}$$

ein. Oft wird auch die Größe

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

verwendet. Bei der Herleitung des Strahlungsgesetzes nahm Planck an, daß der schwarze Körper Strahlung nur in Vielfachen von $\hbar\omega$ abgibt. Dies ist ein erster Hinweis auf eine Quantisierung in der Physik.

Der photoelektrische Effekt

Der photoelektrische Effekt wurde 1887 von Heinrich Hertz entdeckt. Strahlt man Licht der Frequenz ω auf eine Metalloberfläche, so beobachtet man, daß Elektronen mit einer maximalen kinetischen Energie von

$$E = \frac{1}{2}m_e v^2 = \hbar\omega - W$$

emittiert werden, wobei W die Austrittsarbeit des Metalls ist. Alber Einstein lieferte hierfür 1905 eine Erklärung: Licht besteht aus Photonen mit der Energie $\hbar\omega$. Ein im Metall gebundenes Elektron kann nur dann von einem auftreffenden Photon herausgeschlagen werden, falls für dessen Energie $\hbar\omega \geq W$ gilt.

Auch dies steht im Widerspruch zur klassischen Physik. Im Rahmen der klassischen Physik würde man bei niedriger Intensität erwarten, daß Elektronenemission erst einsetzt nachdem hinreichend viel Energie übertragen worden ist. Auch sollte es keine untere Grenze für die Frequenz des Lichtes geben.

Die klassischen Vorhersagen decken sich allerdings nicht mit den experimentellen Ergebnissen: Bei niedriger Intensität beobachtet man ein sofortiges Einsetzen der Elektronenemission, wenn auch in geringer Anzahl. Weiterhin beobachtet man, daß unterhalb der Frequenz W/\hbar keine Elektronenemission auftritt.

Emissionsspektren

Die Emissionsspektren von Atomen lassen sich im Rahmen der klassischen Physik nicht vernünftig erklären. Das einfachste Atom ist hierbei das Wasserstoffatom. Geht man im Rahmen der klassischen Physik davon aus, daß beim Wasserstoffatom das Elektron den Atomkern planetenartig umkreist, so erwartet man, daß das Elektron Synchrotronstrahlung abstrahlt, dadurch an Energie verliert und spiralförmig in den Kern fallen würde.

Tatsächlich findet man experimentell, daß Atome stabil sind und Lichtemission nur mit bestimmten Frequenzen stattfindet. Für diese Frequenzen fand man experimentell, daß

$$\hbar\omega = hcR \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad n, m \in \mathbb{N}$$

gilt. Hierbei ist R die Rydberg-Konstante und (hcR) die Rydberg-Energie. Es ist

$$hcR = \frac{1}{2}m_e c^2 \alpha^2 = 13.606 \text{ eV},$$

wobei α die Feinstrukturkonstante

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{1}{137.036}$$

bezeichnet.

Der Compton-Effekt

Einen weiteren Hinweis auf die Teilchennatur von elektromagnetischen Strahlen liefert der Compton-Effekt. Hierbei treffen Röntgen-Strahlen auf Elektronen, die als frei und ruhend behandelt werden können. Die Photonen werden gestreut und ändern dabei ihre Wellenlänge. Der Compton-Effekt lässt sich beschreiben, indem man Photonen als Teilchen betrachtet. Photonen bewegen sich mit Lichtgeschwindigkeit, daher ist ihre (Ruhe-) Masse Null. Für Teilchen der Masse Null reduziert sich die relativistische Energie-Impuls-Beziehung auf

$$E = cp.$$

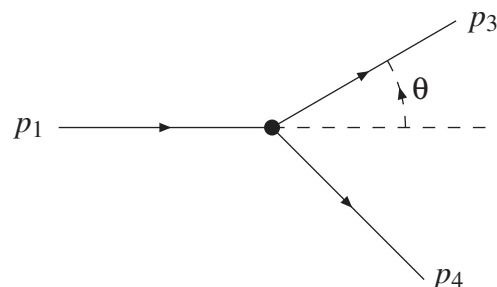
Für ein Photon mit der Energie $E = \hbar\omega = \hbar ck$ gilt also

$$p = \hbar k.$$

Der Viererimpuls eines Photons ist somit

$$p^\mu = \left(\frac{E}{c}, \vec{p} \right) = \hbar (k, \vec{k}).$$

Wir betrachten nun die Streuung eines Photons mit Viererimpuls p_1^μ an einem ruhenden Elektron mit Viererimpuls $p_2^\mu = (m_e c, \vec{0})$. Der Viererimpuls des gestreuten Photons sei mit p_3^μ bezeichnet, der des gestreuten Elektrons mit p_4^μ . Der Streuwinkel des Photons wird mit θ bezeichnet. Wir haben die folgenden Situation:



Die Streuung findet in einer Ebene statt, die wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit als x - y -Ebene annehmen können. Wir haben also

$$p_1^\mu = (\hbar k, \hbar k, 0, 0), \quad p_3^\mu = (\hbar k', \hbar k' \cos \theta, \hbar k' \sin \theta, 0),$$

$$p_2^\mu = (m_e c, 0, 0, 0), \quad p_4^\mu = \left(\sqrt{p'^2 + m_e^2 c^2}, \vec{p}' \right).$$

Es gilt die Viererimpulserhaltung:

$$p_1^\mu + p_2^\mu = p_3^\mu + p_4^\mu.$$

Lösen wir nach p_4^μ auf und nehmen dann auf beiden Seiten die Minkowski-Norm, so erhalten wir

$$p_4^2 = (p_1 + p_2 - p_3)^2.$$

Einsetzen liefert

$$m_e^2 c^2 = (m_e c + \hbar k - \hbar k')^2 - (\hbar k - \hbar k' \cos \theta)^2 - \hbar^2 k'^2 \sin^2 \theta.$$

Durch Vereinfachung findet man

$$2m_e c \hbar (k - k') = 2\hbar^2 k k' (1 - \cos \theta),$$

$$\frac{1}{k'} - \frac{1}{k} = \frac{2\hbar}{m_e c} \cdot \underbrace{\frac{1}{2} (1 - \cos \theta)}_{\sin^2 \theta/2}.$$

Nun ist $k = 2\pi/\lambda$ und somit

$$\lambda' - \lambda = \frac{4\pi\hbar}{m_e c} \sin^2 \frac{\theta}{2}.$$

Diese Gleichung beschreibt die Änderung der Wellenlänge in Abhängigkeit vom Streuwinkel θ . Die Größe

$$\lambda_C = \frac{\hbar}{m_e c} = 3.86 \cdot 10^{-13} \text{ m}$$

wird als Compton-Wellenlänge bezeichnet.

Welleneigenschaften von Teilchen

Ebenso wie (elektromagnetische) Felder Teilcheneigenschaften zeigen, können auch Teilchen Welleneigenschaften haben. Diese Idee wurde 1924 von Louis de Broglie postuliert, und 1928 experimentell verifiziert. Hierbei wurde nachgewiesen, daß Teilchen auch für Wellen typische Interferenzerscheinungen zeigen. Heutzutage basiert das Elektronenmikroskop auf den Welleneigenschaften des Elektrons.

L. de Broglie ordnet einem Teilchen mit der Energie E und einem Impuls \vec{p} die (Kreis-) Frequenz

$$\omega = \frac{E}{\hbar}$$

und die Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{|\vec{p}|}$$

zu.

2 Die Grundprinzipien der Quantenmechanik

Die im vorherigen Kapitel erwähnten Phänomene lassen sich nicht im Rahmen der klassischen Physik erklären. Zur Erklärung benötigen wir eine allgemeinere Theorie, die die klassische Physik im Grenzfall enthält. (Wir werden später sehen, daß dieser Grenzfall durch $\hbar \rightarrow 0$ gegeben ist.) Es ist klar, daß die gesuchte neue Theorie sich nicht deduktiv aus der klassischen Theorie ableiten läßt. (Wäre dem so, so würden sich ja alle Phänomene schon im Rahmen der klassischen Physik erklären lassen.) Die neue Theorie wird die Quantenmechanik sein. Wir führen daher die Quantenmechanik in zwei Schritten ein: In diesem Kapitel verfolgen wir zunächst einen heuristischen Ansatz und führen die wichtigsten Konzepte der Quantenmechanik ein. Dieser Zugang entspricht der Arbeitsweise eines Physikers, der im Rahmen einer gegebenen Theorie und Phänomenen, die mit dieser Theorie unverträglich sind, auf eine neue Theorie schließen muß.

In einem späteren Kapitel wird ein formalerer Zugang gewählt: Wir stellen dann zunächst die Axiome der Quantenmechanik auf, aus denen die Phänomene der Quantenmechanik abgeleitet werden können. Dieser Zugang entspricht stärker der mathematischen Herangehensweise.

2.1 Wellenfunktion und Wahrscheinlichkeitsinterpretation

In dieser Vorlesung beschäftigen wir uns hauptsächlich mit der nicht-relativistischen Quantenmechanik. Wir betrachten also Probleme, in denen die auftretenden Geschwindigkeiten v klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit c sind. Da Photonen sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegen, fallen sie nicht in diese Klasse. Unser Hauptaugenmerk wird daher auf Materieteilchen wie z.B. Elektronen liegen, die sich mit nicht-relativistischen Geschwindigkeiten bewegen. Für diese Teilchen gilt die nicht-relativistische Formel

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

wobei E die (kinetische) Energie, p der Betrag des Impulses \vec{p} und m die Masse des Teilchens darstellt. Aufgrund der Ideen von L. de Broglie (und der späteren experimentellen Bestätigung)

zeigen Materieteilchen auch Welleneigenschaften. Wir machen daher den Ansatz, ein Teilchen durch eine **Wellenfunktion**

$$\psi(\vec{x}, t)$$

zu beschreiben. Gilt für diese Wellenfunktion das Superpositionsprinzip, so könnten wir Interferenzexperimente für Materieteilchen erklären. Ein Beispiel für ein solches Interferenzexperiment wären Elektronen, die auf eine Blende mit einem Doppelspalt treffen und auf einer dahinterliegenden Photoplatte Interferenzmuster zeigen. Die Argumentation für $\psi(\vec{x}, t)$ ist hierbei ähnlich wie bei elektrischen Feldern $\vec{E}(\vec{x}, t)$ oder magnetischen Feldern $\vec{B}(\vec{x}, t)$. Bei elektromagnetischen Feldern können wir jeden Spalt als Ausgangspunkt einer Kugelwelle betrachten. Hinter der Blende addieren sich die Felder (dies ist das Superpositionsprinzip), also z.B.

$$\vec{E}(\vec{x}, t) = \vec{E}_1(\vec{x}, t) + \vec{E}_2(\vec{x}, t),$$

wobei \vec{E}_1 und \vec{E}_2 die Kugelwellen von Spalt 1 bzw. Spalt 2 beschreiben. Für die Intensität gilt

$$I \sim |\vec{E}|^2 = |\vec{E}_1|^2 + |\vec{E}_2|^2 + 2 \operatorname{Re}(\vec{E}_1^* \cdot \vec{E}_2)$$

Der letzte Term ist verantwortlich für das Interferenzmuster.

Nun kann man das Doppelspaltexperiment mit einer niederen Intensität an einfallenden Elektronen durchführen. Dabei beobachtet man folgendes:

1. Jedes Elektron macht einen lokalisierten Einschlag, d.h. die Schwärzung der Photoplatte ist nicht ausgeschmiert.
2. Das Interferenzbild ergibt sich durch das nacheinander folgende Auftreffen von Elektronen an verschiedenen Orten.

Wir können annehmen, daß wir die Intensität der einfallenden Elektronen so gering wählen, so daß der zeitliche Abstand zwischen dem Auftreffen der einzelnen Elektronen groß wird. Daher können wir das Auftreffen eines jeden Elektrons als ein unabhängiges Ereignis betrachten. Es wird also jedes Elektron durch die gleiche Wellenfunktion beschrieben.

Weiter stellen wir fest, daß die Schwärzung der Photoplatte proportional zu

$$|\psi(\vec{x}, t)|^2$$

ist. Dies führt zu der Schlussfolgerung, daß für jedes Elektron das Quadrat des Betrages der Wellenfunktion $|\psi(\vec{x}, t)|^2$ die **Wahrscheinlichkeitsdichte** angibt, das Elektron am Orte \vec{x} zur Zeit t anzutreffen. Wir fordern

$$\int d^3x |\psi(\vec{x}, t)|^2 = 1,$$

dies ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß die Wahrscheinlichkeit das Elektron zum Zeitpunkt t irgendwo anzutreffen gleich Eins ist.

Wir halten fest:

- Ein physikalisches System wird im Rahmen der Quantenmechanik durch eine Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, t)$ beschrieben. (Im Rahmen einer axiomatischen Formulierung der Quantenmechanik werden wir später diese Aussage als erstes Axiom wiederfinden.)
- Beschreibt die Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, t)$ ein physikalisches Teilchen, so gibt

$$|\psi(\vec{x}, t)|^2$$

die Wahrscheinlichkeit an, das Teilchen zur Zeit t am Ort \vec{x} zu finden. (Diese Aussage ist ein Teil der Kopenhagener Deutung der Quantenmechanik. Insbesondere haben wir mit dieser Wahrscheinlichkeitsinterpretation die deterministische Physik aufgegeben.)

2.2 Die Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen

Eine Frage, die sich sofort aufdrängt: Angenommen wir kennen die Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, 0)$ zum Zeitpunkt $t_0 = 0$, läßt sich dann eine Aussage über die Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, t)$ zu einem späteren Zeitpunkt $t > t_0$ machen? Die Antwort auf diese Frage liefert die Schrödinger-Gleichung, die die Zeitevolution der Wellenfunktion beschreibt.

Wir betrachten ein freies nicht-relativistisches Teilchen mit Impuls \vec{p} und Masse m . Die kinetische Energie dieses Teilchens ist dann $E = p^2/(2m)$. Als Wellenfunktion für ein freies Teilchen können wir eine ebene Welle annehmen:

$$\psi(\vec{x}, t) = C e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)}.$$

Hierbei ist aufgrund der de Broglie-Beziehungen

$$\vec{k} = \frac{1}{\hbar} \vec{p}, \quad \omega = \frac{1}{\hbar} E,$$

so daß wir die Wellenfunktion auch als

$$\psi(\vec{x}, t) = C e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{x} - Et)}$$

schreiben können.

Bemerkung: Sowohl $(\vec{p} \cdot \vec{x})$ als auch $(E \cdot t)$ haben die Einheit einer Wirkung.

Wir suchen eine Differentialgleichung, die die Evolution der Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, t)$ bezüglich der Zeit t beschreibt. Wir fordern, daß die Lösung durch die Anfangsbedingung $\psi(\vec{x}, 0)$ bestimmt ist. Daher kann die gesuchte Differentialgleichung nur von erster Ordnung in der Ableitung nach der Zeit t sein.

Für ein Teilchen mit dem (exakten] Impuls \vec{p} sollen die ebenen Wellen Lösungen sein. Wir betrachten daher zunächst die erste Zeitableitung der ebenen Wellen.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) = i\hbar C \frac{\partial}{\partial t} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{x} - Et)} = EC e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{x} - Et)} = E\psi(\vec{x}, t).$$

Hier haben wir einen Vorfaktor ($i\hbar$) auf der linken Seite eingefügt, so daß auf der rechten Seite nur die (kinetische) Energie und die Wellenfunktion steht. Nun ist aber für nicht-relativistische Teilchen

$$E\Psi(\vec{x}, t) = \frac{p^2}{2m}\Psi(\vec{x}, t) = \frac{p^2}{2m}Ce^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{x}-Et)} = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar\vec{\nabla}}{i}\right)^2 Ce^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{x}-Et)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{x}, t).$$

Wir erhalten also

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{x}, t).$$

Dies ist die **Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen**. Setzen wir

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar\vec{\nabla}}{i}\right)\cdot\left(\frac{\hbar\vec{\nabla}}{i}\right)$$

so läßt sich die Schrödinger-Gleichung auch schreiben als

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{x}, t) = \hat{H}\Psi(\vec{x}, t).$$

Diese Form hat dann auch im allgemeinen Fall Gültigkeit, es ändert sich nur die Definition des Differentialoperators \hat{H} auf der rechten Seite. Der Differentialoperator \hat{H} wird als **Hamiltonoperator** des Systems bezeichnet.

Bemerkungen:

- Wie bereits erwähnt ist die Schrödinger-Gleichung von erster Ordnung in der Zeitableitung. Die Wellenfunktion $\Psi(\vec{x}, t)$ wird somit aus der Anfangsbedingung $\Psi(\vec{x}, 0)$ bestimmt.
- Die Schrödinger-Gleichung ist linear und homogen in der Wellenfunktion. Es gilt daher das Superpositionsprinzip. Falls $\Psi_1(\vec{x}, t)$ und $\Psi_2(\vec{x}, t)$ zwei Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind, so ist auch

$$\Psi_1(\vec{x}, t) + \Psi_2(\vec{x}, t)$$

eine Lösung der Schrödinger-Gleichung.

- Die relativistische Energie-Impuls-Beziehung lautet

$$E_{\text{rel}}^2 = (mc^2)^2 + c^2p^2$$

Entwickelt man diese Formel für $v \ll c$ so findet man

$$E_{\text{rel}} = mc^2 + \frac{p^2}{2m} + O\left(\frac{v^4}{c^4}\right) = E_0 + E + O\left(\frac{v^4}{c^4}\right),$$

wobei $E_0 = mc^2$ gesetzt wurde. Setzt man eine relativistische ebene Welle an,

$$\Psi_{\text{rel}}(\vec{x}, t) = C e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{x} - E_{\text{rel}}t)},$$

so gilt im nicht-relativistischen Grenzfall der Zusammenhang

$$\Psi_{\text{rel}}(\vec{x}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_0t} \Psi(\vec{x}, t).$$

Insbesondere gilt

$$|\Psi_{\text{rel}}(\vec{x}, t)|^2 = |\Psi(\vec{x}, t)|^2.$$

Im nicht-relativistischen Grenzfall unterscheiden sich Ψ_{rel} und Ψ nur durch die Wahl des Energienullpunktes. Wir werden im Weiteren vorwiegend im nicht-relativistischen Grenzfall arbeiten und die Ruheenergie E_0 dabei nicht weiter berücksichtigen. Im nicht-relativistischen Grenzfall können wir als Energie eines Teilchens die kinetische Energie $p^2/(2m)$ betrachten.

Wir fassen zusammen:

- Die Zeitentwicklung der Wellenfunktion ist durch die Schrödinger-Gleichung

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

gegeben. (Auch diese Aussage werden wir später als ein Axiom der Quantenmechanik wiederfinden.)

- Für ein freies Teilchen lautet der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta.$$

2.3 Erwartungswerte

Betrachten wir nochmals die Wellenfunktion eines freien Teilchens mit dem Impuls \vec{p} , gegeben durch die ebene Welle

$$\Psi(\vec{x}, t) = C e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x} - \omega t)}.$$

Nehmen wir weiter an, daß sich unser Teilchen in einer (großen) Box mit dem Volumen V befindet. Aus

$$\int_V d^3x |\Psi(\vec{x}, t)|^2 = 1$$

folgt

$$\int_V d^3x |C|^2 = |C|^2 V = 1.$$

Daher gilt für den Normierungsfaktor C

$$C = \frac{e^{i\alpha}}{\sqrt{V}},$$

wobei α eine nicht weiter relevante Phase ist. Fordern wir, daß der Normierungsfaktor reell und positiv sein soll, so ist $C = 1/\sqrt{V}$. Für die Wahrscheinlichkeitsdichte gilt

$$|\Psi(\vec{x}, t)|^2 = \frac{1}{V},$$

d.h. die Wahrscheinlichkeit das Teilchen an einem bestimmten Ort anzutreffen, ist für alle Orte innerhalb der Box gleich groß. In anderen Worten, das Teilchen ist nicht lokalisiert.

Zur Beschreibung lokalisierter Zustände verwendet man **Wellenpakete**. Ein Wellenpaket ist eine Superposition ebener Wellen zu verschiedenen Impulsen \vec{p} und läßt sich schreiben als

$$\Psi(\vec{x}, t) = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \phi(\vec{p}) e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{x} - \frac{p^2}{2m}t)}.$$

Man spricht von einem **Gaußschen Wellenpaket** falls die Funktion $\phi(\vec{p})$ von der Form

$$\phi(\vec{p}) = C e^{-\frac{d^2}{\hbar^2}(\vec{p}-\vec{p}_0)^2}$$

ist, wobei C und d zwei Konstanten sind. Wir setzen voraus, daß die Normierungskonstante C eine reelle positive Zahl ist.

Zur Vereinfachung können wir zunächst die Physik in nur einer Raumdimension betrachten. In einer Raumdimension gilt für ein Gaußsches Wellenpaket

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} \phi(p) e^{\frac{i}{\hbar}(p\cdot x - \frac{p^2}{2m}t)}, \quad \phi(p) = C e^{-\frac{d^2}{\hbar^2}(p-p_0)^2}.$$

Dieses Wellenpaket ist eine Lösung der ein-dimensionalen Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t).$$

Eine nützliche Formel in Zusammenhang mit Gaußschen Integralen ist

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-(ax^2+2bx+c)} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2-ac}{a}}.$$

Diese Formel gilt für $\text{Re}(a) > 0$. Durch quadratische Ergänzung

$$-(ax^2 + 2bx + c) = -a \left(x + \frac{b}{a}\right)^2 + \frac{b^2 - ac}{a}$$

und anschließender Substitution $x' = x + b/a$ führt man dieses Integral über in die bekanntere Formel

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$

Diese läßt sich durch folgenden Trick relativ leicht herleiten:

$$\begin{aligned} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2}\right)^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-a(x^2+y^2)} = \int_0^{\infty} dr \int_0^{2\pi} d\phi r e^{-ar^2} \\ &= 2\pi \int_0^{\infty} dr \left(-\frac{1}{2a}\right) \frac{d}{dr} e^{-ar^2} = \frac{\pi}{a}. \end{aligned}$$

Für das Wellenpaket in einer Raumdimension können wir mit Hilfe dieser Formeln die Integration über p ausführen und erhalten

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= C \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{-\frac{d^2}{\hbar^2}(p-p_0)^2} e^{\frac{i}{\hbar}\left(p \cdot x - \frac{p^2}{2m}t\right)} \\ &= \frac{C}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\left[\left(\frac{d^2}{\hbar^2} + i\frac{t}{2m\hbar}\right)p^2 - 2\left(\frac{d^2 p_0}{\hbar^2} + i\frac{x}{2\hbar}\right)p + \frac{d^2 p_0^2}{\hbar^2}\right]} \\ &= \frac{C}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2 - ac}{a}}, \end{aligned}$$

wobei wir zur Abkürzung

$$a = \frac{d^2}{\hbar^2} + i\frac{t}{2m\hbar}, \quad b = \frac{d^2 p_0}{\hbar^2} + i\frac{x}{2\hbar}, \quad c = \frac{d^2 p_0^2}{\hbar^2}$$

eingeführt haben. Es ist zu beachten, daß die Größe a von der Zeit t abhängt, und die Größe b sowohl von der Zeit t als auch vom Ort x abhängt. Wir betrachten nun

$$|\Psi(x, t)|^2 = \left(\frac{C}{2\pi\hbar}\right)^2 \frac{\pi}{|a|} e^{\left(\frac{b^2 - ac}{a}\right)^*} e^{\left(\frac{b^2 - ac}{a}\right)} = \left(\frac{C}{2\pi\hbar}\right)^2 \frac{\pi}{|a|} e^{2\text{Re}\left(\frac{b^2 - ac}{a}\right)}.$$

Es ist

$$2 \text{Re}\left(\frac{b^2 - ac}{a}\right) = -\frac{\left(x - \frac{p_0}{m}t\right)^2}{2d^2 \left(1 + \frac{\hbar^2}{4d^4 m^2}t^2\right)}.$$

Weiter ist

$$|a|^2 = \frac{d^4}{\hbar^4} \left(1 + \frac{\hbar^2}{4d^4 m^2} t^2 \right).$$

Wir können nun die Konstante C bestimmen:

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx |\Psi(x,t)|^2 = \left(\frac{C}{2\pi\hbar} \right)^2 \frac{\pi}{|a|} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{(x-\frac{p_0}{m}t)^2}{2d^2 \left(1 + \frac{\hbar^2}{4d^4 m^2} t^2 \right)}} \\ &= \left(\frac{C}{2\pi\hbar} \right)^2 \frac{\pi}{|a|} \sqrt{2\pi d^2 \left(1 + \frac{\hbar^2}{4d^4 m^2} t^2 \right)} = 2^{-\frac{3}{2}} \frac{C^2}{d\sqrt{\pi}}. \end{aligned}$$

Somit finden wir

$$C = (8\pi d^2)^{\frac{1}{4}}.$$

Wir können das Wellenpaket somit schreiben als

$$\begin{aligned} \Psi(x,t) &= (8\pi d^2)^{\frac{1}{4}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{-\frac{d^2}{\hbar^2}(p-p_0)^2} e^{\frac{i}{\hbar} \left(p \cdot x - \frac{p^2}{2m} t \right)} \\ &= \frac{(8\pi d^2)^{\frac{1}{4}}}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2 - ac}{a}}, \end{aligned}$$

wobei die Größen a , b und c oben definiert wurden. Weiter ist

$$|\Psi(x,t)|^2 = \frac{1}{\tilde{d}\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\frac{p_0}{m}t)^2}{2\tilde{d}^2}}, \quad \tilde{d} = d \sqrt{1 + \frac{\hbar^2}{4d^4 m^2} t^2}$$

Dies ist die Wahrscheinlichkeitsdichte, daß sich das Teilchen zum Zeitpunkt t am Orte x befindet. Die Funktion \tilde{d} bestimmt die Breite des Wellenpakets und wächst für $t > 0$ mit der Zeit an. Das Wellenpaket "zerfließt" daher mit der Zeit.

Wir können nun den **Erwartungswert** für den Ort x bestimmen:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx x |\Psi(x,t)|^2.$$

Dieses Integral läßt sich leicht durch folgenden Trick berechnen

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x |\Psi(x,t)|^2 = \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dx \left(x - \frac{p_0}{m} t \right) |\Psi(x,t)|^2}_0 + \frac{p_0}{m} t \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dx |\Psi(x,t)|^2}_1 = \frac{p_0}{m} t.$$

Der Erwartungswert des Ortes bewegt sich also mit der Geschwindigkeit $v = p_0/m$ fort. Man bezeichnet v auch als **Gruppengeschwindigkeit** des Wellenpakets. Es gilt

$$v = \frac{p_0}{m} = \left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_{p=p_0}.$$

Im Kontext von Wellenpaketen ist eine Unterscheidung von Gruppengeschwindigkeit und Phasengeschwindigkeit notwendig. Die **Phasengeschwindigkeit** einer einzelnen ebenen Welle ist definiert als die Geschwindigkeit konstanter Phase und für die ebene Welle $\exp(i(px - Et)/\hbar)$ gegeben durch

$$v_{\text{phase}} = \frac{E}{p} = \frac{p}{2m}.$$

Es ist zu beachten, daß die Phasengeschwindigkeit von p abhängt.

Wir können die Formel für den Erwartungswert des Ortes auch in leicht veränderter Form aufschreiben:

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

da $|\psi|^2 = \psi^* \cdot \psi$ ist. In dieser Form gilt dies auch allgemeiner. Wir werden später Erwartungswerte von Operatoren \hat{O} berechnen. (Wir sprechen von Operatoren, da diese auch Ableitungen enthalten dürfen.) Der Erwartungswert eines Operators ist in der Quantenmechanik gegeben durch

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

Wir werden diese Aussage als ein Axiom der Quantenmechanik wiederfinden.

Wir können nun zum Beispiel auch den Erwartungswert des Hamiltonoperators

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

für unser Wellenpaket berechnen. Hierzu betrachten wir zunächst den Hamiltonoperator angewandt auf die Wellenfunktion. Führt man die Ableitungen aus, so findet man

$$\hat{H}\psi(x,t) = -\frac{\hbar^2 m}{2(2d^2 m + i\hbar t)^2} \left[x^2 - 4i \frac{d^2 p_0}{\hbar} x - 2d^2 - 4 \frac{d^4 p_0^2}{\hbar^2} - i \frac{\hbar t}{m} \right] \psi(x,t).$$

Wir berechnen dann

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x,t)^* x^2 \psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\left(x - \frac{p_0}{m} t \right)^2 + 2 \frac{p_0}{m} t x - \frac{p_0^2}{m^2} t^2 \right] |\psi(x,t)|^2.$$

Nun ist

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-ax^2} = -\frac{d}{da} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2} = -\frac{d}{da} \sqrt{\frac{\pi}{a}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} a^{-\frac{3}{2}},$$

und somit

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(x - \frac{p_0}{m} t \right)^2 |\psi(x, t)|^2 + 2 \frac{p_0}{m} t \langle x \rangle - \frac{p_0^2}{m^2} t^2 \\ &= d^2 \left(1 + \frac{\hbar^2}{4d^4 m^2} t^2 \right) + 2 \frac{p_0^2}{m^2} t^2 - \frac{p_0^2}{m^2} t^2 = d^2 + \frac{\hbar^2}{4d^2 m^2} t^2 + \frac{p_0^2}{m^2} t^2. \end{aligned}$$

Somit

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x, t)^* \hat{H} \psi(x, t) \\ &= -\frac{\hbar^2 m}{2(2d^2 m + i\hbar t)^2} \left[\langle x^2 \rangle - 4i \frac{d^2 p_0}{\hbar} \langle x \rangle - 2d^2 - 4 \frac{d^4 p_0^2}{\hbar^2} - i \frac{\hbar t}{m} \right] \\ &= -\frac{\hbar^2 m}{2(2d^2 m + i\hbar t)^2} \left[d^2 + \frac{\hbar^2}{4d^2 m^2} t^2 + \frac{p_0^2}{m^2} t^2 - 4i \frac{d^2 p_0^2}{\hbar m} t - 2d^2 - 4 \frac{d^4 p_0^2}{\hbar^2} - i \frac{\hbar t}{m} \right] \\ &= \frac{p_0^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{8d^2 m}. \end{aligned}$$

Neben dem Term $p_0^2/(2m)$ tritt noch ein zweiter Term $\hbar^2/(8d^2 m)$ auf. Dieser zweite Term verschwindet zum einen im klassischen Grenzfall ($\hbar \rightarrow 0$) und zum anderen im Limes $d \rightarrow \infty$. Letzteres entspricht einer im Ortsraum delokalisierten Wellenfunktion, deren Impuls scharf um den Wert p_0 fokussiert ist.

Wir können auch noch das Schwankungsquadrat des Ortes berechnen:

$$(\Delta x)^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = d^2 + \frac{\hbar^2}{4d^2 m^2} t^2.$$

Wir fassen zusammen: Erwartungswerte von Operatoren sind für eindimensionale Probleme in der Quantenmechanik gegeben durch

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

2.4 Observablen

Neben der Messung des Ortes eines Teilchens ist auch noch die Messung des Impuls (oder der Geschwindigkeit) eines Teilchens interessant. Wir werden nun untersuchen, was im Rahmen der

Quantenmechanik über den Impuls ausgesagt werden kann. Dies wird uns auf den Zusammenhang von Observablen und Operatoren führen.

Unser Startpunkt für die Entwicklung der Quantenmechanik war die Beschreibung eines Teilchens durch eine Wellenfunktion $\psi(x, t)$. Da wir x als Variable gewählt haben, bezeichnen wir diese Beschreibung als **Ortsraumdarstellung**. Nun können wir auch bezüglich x eine Fouriertransformation ausführen und gelangen so zur **Impulsraumdarstellung**. Wir definieren die Fouriertransformierte $\phi(p, t)$ der Wellenfunktion $\psi(x, t)$ als

$$\phi(p, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x, t) e^{-\frac{i}{\hbar} px}.$$

Die Rücktransformation lautet

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} \phi(p, t) e^{\frac{i}{\hbar} px}.$$

Die Faktoren von \hbar ergeben sich, indem man zunächst die Fouriertransformation von x nach k betrachtet und anschließend $k = p/\hbar$ substituiert.

Für unser Wellenpaket

$$\psi(x, t) = (8\pi d^2)^{\frac{1}{4}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{-\frac{d^2}{\hbar^2}(p-p_0)^2} e^{\frac{i}{\hbar} \left(p \cdot x - \frac{p^2}{2m} t \right)}$$

haben wir somit

$$\phi(p, t) = (8\pi d^2)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{d^2}{\hbar^2}(p-p_0)^2} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} t}$$

Nun ist

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp'}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} \phi(p', t)^* \phi(p, t) e^{\frac{i}{\hbar}(p-p')x} \\ &= 2\pi\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp'}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} \phi(p', t)^* \phi(p, t) \delta(p-p') = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} |\phi(p, t)|^2. \end{aligned}$$

Daher liegt es nahe,

$$\frac{1}{2\pi\hbar} |\phi(p, t)|^2 = \frac{d}{\hbar} \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-\frac{2d^2}{\hbar^2}(p-p_0)^2}$$

als Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum zu interpretieren.

Wir können somit für unser Wellenpaket den Erwartungswert für den Impuls bestimmen:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} p |\phi(p,t)|^2 = \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} (p - p_0) |\phi(p,t)|^2}_0 + p_0 \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} |\phi(p,t)|^2}_1 = p_0.$$

Mittels einer kurzen Rechnung findet man auch

$$\langle p^2 \rangle = \frac{1}{4} \frac{\hbar^2}{d^2} + p_0^2.$$

Für das Schwankungsquadrat findet man

$$(\Delta p)^2 = \langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = \frac{1}{4} \frac{\hbar^2}{d^2}.$$

Betrachten wir nun das Produkt $\Delta x \Delta p$ so erhalten wir

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2} \sqrt{1 + \frac{\hbar^2}{4d^4 m^2} t^2} \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Die Ungleichung

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

wird als **Heisenbergsche Unschärferelation** bezeichnet. Wir haben sie hier für den Spezialfall eines Gaußschen Wellenpaketes hergeleitet.

Wir haben oben den Erwartungswert für den Impuls über den Umweg einer Fouriertransformation bestimmt. Es stellt sich die Frage, ob der Erwartungswert für den Impuls auch direkt in der Ortsraumdarstellung bestimmt werden kann. Wir finden die korrekte Formel, indem wir zunächst von der Impulsdarstellung wieder zurück in die Ortsdarstellung gehen:

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} \phi(p,t)^* p \phi(p,t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi(x',t)^* e^{\frac{i}{\hbar} p x'} p \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x,t) e^{-\frac{i}{\hbar} p x} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi(x',t)^* e^{\frac{i}{\hbar} p x'} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x,t) \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} e^{-\frac{i}{\hbar} p x} \right) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi(x',t)^* e^{\frac{i}{\hbar} p x'} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{i}{\hbar} p x} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x,t) \right) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x-x') \psi(x',t)^* \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x,t) \right) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x,t)^* \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x,t). \end{aligned}$$

Wir sehen, daß im Ortsraum der Impulsoperator durch

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

gegeben ist. Wir stellen fest, daß physikalischen Größen in der Quantenmechanik Operatoren zugeordnet sind. Auch diese Aussage werden wir später als ein Axiom der Quantenmechanik wiederfinden.

Wir haben nun bereits drei Operatoren kennengelernt: Zum einen der Ortsoperator

$$\hat{x} = x,$$

der in der Ortsraumdarstellung durch einfache Multiplikation mit x gegeben ist, zum zweiten der oben hergeleitete Impulsoperator

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x},$$

der in der Ortsraumdarstellung eine Ableitung beinhaltet. Desweiteren kennen wir bereits für ein freies Teilchen den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = \frac{1}{2m} \hat{p}^2,$$

den wir durch den Impulsoperator ausdrücken können. Wir erhalten somit auch Produkte von Operatoren. Hierbei ist zu beachten, daß in Produkten die Operatoren im allgemeinen nicht miteinander kommutieren. Um dies zu sehen, wenden wir zunächst den Ortsoperator \hat{x} und dann den Impulsoperator \hat{p} auf eine Wellenfunktion an. Die Produktregel liefert

$$\hat{p}\hat{x}\psi(x,t) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (x\psi(x,t)) = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x,t) + \frac{\hbar}{i} \psi(x,t)$$

Wenden wir dagegen zuerst den Impulsoperator \hat{p} und dann den Ortsoperator \hat{x} an, so erhalten wir

$$\hat{x}\hat{p}\psi(x,t) = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x,t).$$

Wir sehen also, daß wir unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Wir definieren den **Kommutator** zweier Operatoren als

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

Für das obige Beispiel ergibt sich

$$[\hat{x}, \hat{p}]\psi(x,t) = i\hbar\psi(x,t),$$

bzw.

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar.$$

Gilt für zwei Operatoren $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, so sagt man, daß diese Operatoren miteinander kommutieren. In diesem Fall (und nur in diesem Fall) darf man die beiden Operatoren vertauschen:

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}, \quad \text{falls } [\hat{A}, \hat{B}] = 0.$$

Klarerweise kommutiert jeder Operator mit sich selbst, d.h.

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

Für die Orts- und Impulsoperatoren finden wir also die Vertauschungsrelationen

$$[\hat{x}, \hat{x}] = 0, \quad [\hat{p}, \hat{p}] = 0, \quad [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar.$$

In der Ortsraumdarstellung sind der Orts- und der Impulsoperator gegeben durch

$$\hat{x} = x, \quad \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}.$$

Wiederholen wir die Herleitung in der Impulsraumdarstellung, so finden wir, daß in der Impulsraumdarstellung der Orts- und der Impulsoperator durch

$$\hat{x} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p}, \quad \hat{p} = p$$

gegeben sind. Es läßt sich leicht nachprüfen, daß auch in der Impulsraumdarstellung die obigen Vertauschungsrelationen gelten. Die Vertauschungsrelationen sind von der gewählten Darstellung unabhängig.

Wir fassen zusammen:

- In der Quantenmechanik sind physikalischen Größen Operatoren zugeordnet.
- Es ist zu beachten, daß in Produkten zwei Operatoren nicht notwendigerweise miteinander vertauschen.
- Kommutieren zwei Operatoren nicht miteinander, so lassen sich diese beiden physikalischen Größen nicht gleichzeitig beliebig genau bestimmen. Dies ist die Heisenbergsche Unschärferelation.

2.5 Reduktion der Wellenfunktion

Für das letzte noch ausstehende Axiom der Quantenmechanik benötigen wir einige mathematische Grundbegriffe: Wir bezeichnen mit $L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$ (oder kurz L^2) den Raum der quadratintegralen komplex-wertigen Funktionen $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$, d.h.

$$f \in L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C}) \iff \int_{-\infty}^{\infty} dx |f(x)|^2 < \infty.$$

Für festes t sind die Wellenfunktionen $\psi(x, t)$, betrachtet als Funktionen von x , Elemente von L^2 , da

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t)|^2 = 1$$

gilt. Auf dem Funktionenraum L^2 definieren wir ein **Skalarprodukt** durch

$$(\psi_1, \psi_2) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_1(x)^* \psi_2(x).$$

Dieses Skalarprodukt ist linear im zweiten Faktor und antilinear im ersten Faktor:

$$\begin{aligned} (\psi_1, c_2\psi_2 + c_3\psi_3) &= c_2(\psi_1, \psi_2) + c_3(\psi_1, \psi_3), \\ (c_1\psi_1 + c_2\psi_2, \psi_3) &= c_1^*(\psi_1, \psi_3) + c_2^*(\psi_2, \psi_3). \end{aligned}$$

Weiter gilt, wie man leicht zeigt,

$$(\psi_1, \psi_2)^* = (\psi_2, \psi_1).$$

Wir bezeichnen zwei Funktionen $\psi_1, \psi_2 \in L^2$ als **orthogonal**, falls

$$(\psi_1, \psi_2) = 0$$

gilt.

Wir wenden uns nun Operatoren zu. Es sei $D \subseteq L^2$ eine Teilmenge des Raumes der quadratintegralen Funktionen. Eine Abbildung

$$\hat{O} : D \rightarrow L^2$$

bezeichnen wir als einen **linearen Operator**, falls gilt

$$\hat{O}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{O}\psi_1 + c_2\hat{O}\psi_2, \quad \psi_1, \psi_2 \in L^2, \quad c_1, c_2 \in \mathbb{C}.$$

Beispiele für lineare Operatoren sind

$$x, \quad \frac{\partial}{\partial x}, \quad x \frac{\partial}{\partial x} + x^3 \frac{\partial^2}{\partial x^2}.$$

Wir sehen nun auch, warum wir uns bei der Definition eines Operators auf eine Teilmenge D (Definitionsbereich) des Raumes L^2 beschränkt haben: Im L^2 gibt es Funktionen ψ , die – da sie aus L^2 sind – quadratintegabel sind, aber andererseits dergestalt sind, so daß $(x\psi)$ nicht quadratintegabel ist. Ein Beispiel hierfür wäre eine Funktion die im Unendlichen wie $1/x$ abfällt.

Die linearen Operatoren bilden eine Algebra. Es ist

$$\begin{aligned} c\hat{O} &: \psi \rightarrow c(\hat{O}\psi), \\ \hat{O}_1 + \hat{O}_2 &: \psi \rightarrow \hat{O}_1\psi + \hat{O}_2\psi, \\ \hat{O}_1\hat{O}_2 &: \psi \rightarrow \hat{O}_1(\hat{O}_2\psi), \end{aligned}$$

Der Einsoperator und der Nulloperator sind wie folgt definiert

$$\begin{aligned} 0 &: \psi \rightarrow 0 \cdot \psi = 0, \\ 1 &: \psi \rightarrow 1 \cdot \psi = \psi. \end{aligned}$$

Wir betrachten nun Operatoren in Verbindung mit dem Skalarprodukt. Da $\hat{O}\psi_2 \in L^2$ gilt, können wir schreiben

$$(\psi_1, \hat{O}\psi_2) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_1(x)^* \hat{O}\psi_2(x).$$

Wir nennen \hat{O}^\dagger den zu \hat{O} **adjungierten Operator**, falls für alle $\psi_1, \psi_2 \in L^2$ gilt

$$(\hat{O}^\dagger\psi_1, \psi_2) = (\psi_1, \hat{O}\psi_2),$$

d.h.

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx (\hat{O}^\dagger\psi_1(x))^* \psi_2(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_1(x)^* \hat{O}\psi_2(x).$$

Wir nennen einen Operator \hat{O} **hermitisch** (oder **selbstadjungiert**), falls

$$\hat{O}^\dagger = \hat{O}.$$

Für einen hermiteschen Operator gilt also

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx (\hat{O}\psi_1(x))^* \psi_2(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_1(x)^* \hat{O}\psi_2(x).$$

In der Quantenmechanik sind hermitesche Operatoren besonders wichtig. Beispiele für hermitesche Operatoren sind

$$\hat{x}, \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2},$$

Wir zeigen kurz explizit, daß der Impulsoperator hermitisch ist:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx (\hat{p} \psi_1(x))^* \psi_2(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi_1(x) \right)^* \psi_2(x) = - \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi_1(x)^* \right) \psi_2(x) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_1(x)^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi_2(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_1(x)^* \hat{p} \psi_2(x), \end{aligned}$$

wobei einmal partielle Integration verwendet wurde.

Wir betrachten nun einen Operator \hat{O} . Wir nennen $\psi(x,t)$ eine **Eigenfunktion** des Operators \hat{O} zum **Eigenwert** λ , falls gilt

$$\hat{O} \psi(x,t) = \lambda \psi(x,t).$$

Für hermitesche Operatoren gilt, daß alle Eigenwerte reell sind. Dies läßt sich wie folgt zeigen: Sei $\psi(x,t)$ eine auf Eins normierte Eigenfunktion des Operators \hat{O} mit Eigenwert λ . Es ist

$$(\psi, \hat{O} \psi) = (\psi, \lambda \psi) = \lambda (\psi, \psi) = \lambda.$$

Da \hat{O} hermitisch sein soll, gilt auch

$$(\hat{O} \psi, \psi) = (\lambda \psi, \psi) = \lambda^* (\psi, \psi) = \lambda^*.$$

Also folgt $\lambda = \lambda^*$ und somit daß λ reell ist.

Für hermitesche Operatoren gilt weiter, daß Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten orthogonal sind. Es sei \hat{O} ein hermitescher Operator, und ψ_1 eine Eigenfunktion zum Eigenwert λ_1 sowie ψ_2 eine Eigenfunktion zum Eigenwert λ_2 . Desweiteren setzen wir $\lambda_1 \neq \lambda_2$ voraus. Nun ist

$$\lambda_2 (\psi_1, \psi_2) = (\psi_1, \lambda_2 \psi_2) = (\psi_1, \hat{O} \psi_2) = (\hat{O} \psi_1, \psi_2) = (\lambda_1 \psi_1, \psi_2) = \lambda_1 (\psi_1, \psi_2).$$

Also gilt

$$(\lambda_2 - \lambda_1) (\psi_1, \psi_2) = 0,$$

und da nach Voraussetzung $(\lambda_2 - \lambda_1) \neq 0$, folgt

$$(\psi_1, \psi_2) = 0.$$

Die Menge aller Eigenwerte eines Operators wird auch als **Spektrum** des Operators bezeichnet. Wir werden später Beispiele kennenlernen, in denen das Spektrum eines Operators eine diskrete Menge ist (beispielsweise Hamilton-Operator des harmonischen Oszillators), eine kontinuierliche Menge (beispielsweise Impulsoperator für ein freies Teilchen) oder eine Kombination beider Möglichkeiten (beispielsweise Hamilton-Operator für das Wasserstoffatom).

Diskutieren wir zunächst den Fall eines hermiteschen Operators \hat{O} mit einem diskreten Spektrum. Wir bezeichnen mit ψ_n die Eigenfunktionen und mit λ_n die zugehörigen Eigenwerte, wobei wir $n \in \mathbb{N}$ annehmen wollen. Wir wissen bereits, daß Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten orthogonal sind. Tritt ein Eigenwert mehrmals auf, so spricht man von **Entartung**. Mit Hilfe des Schmidtschen Orthonormalisierungsverfahren kann man auch in diesem Fall eine orthonormale Basis wählen. Wir können also voraussetzen

$$(\psi_i, \psi_j) = \delta_{ij}.$$

Darüberhinaus bildet die Menge aller Eigenfunktionen ψ_n ein vollständiges Funktionensystem, d.h. es gilt

$$\sum_{n=1}^{\infty} \psi_n(x', t)^* \psi_n(x, t) = \delta(x - x').$$

Kombiniert man beide Eigenschaften, so ergibt sich, daß die Eigenfunktionen ψ_n ein **vollständiges Orthonormalsystem** bilden.

Aus der Vollständigkeit folgt, daß sich eine beliebige Wellenfunktion $\psi(x, t)$ (nicht notwendigerweise eine Eigenfunktion zu \hat{O}) durch die Eigenfunktionen $\psi_n(x, t)$ des Operators \hat{O} darstellen läßt. Dies sieht man wie folgt:

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \delta(x - x') \psi(x', t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \sum_{n=1}^{\infty} \psi_n(x', t)^* \psi_n(x, t) \psi(x', t) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \psi_n(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_n(x', t)^* \psi(x', t). \end{aligned}$$

Setzen wir

$$c_n = (\psi_n, \psi) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_n(x', t)^* \psi(x', t),$$

so ergibt sich

$$\psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x, t).$$

Wir benötigen noch einige Grundbegriffe aus der Wahrscheinlichkeitstheorie. Es sei X eine Zufallsgröße, die Werte x mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x)$ annimmt. Unter dem **m -ten Moment der Zufallsverteilung** versteht man die Größe

$$\langle X^m \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx x^m w(x).$$

Als **charakteristische Funktion** der Verteilung bezeichnet man

$$\chi(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ix\tau} w(x).$$

Dies ist nichts anderes als die Fouriertransformierte der Wahrscheinlichkeitsdichte. Wir können $\chi(\tau)$ durch die Momente der Zufallsverteilung ausdrücken, indem wir die Exponentialfunktion entwickeln:

$$\chi(\tau) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-i)^m}{m!} \langle X^m \rangle \tau^m.$$

Somit können wir die charakteristische Funktion auch als

$$\chi(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i\tau\hat{X}} w(x)$$

definieren.

Kennt man nun alle Momente einer Zufallsverteilung, so kennt man aufgrund der obigen Formel auch die charakteristische Funktion. Aufgrund der Fourier-Rücktransformation

$$w(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\tau}{2\pi} e^{ix\tau} \chi(\tau)$$

kennt man dann aber auch die Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x)$.

Kehren wir nun zu unserem hermiteschen Operator \hat{O} mit Eigenwerten λ_n und Eigenfunktionen ψ_n zurück. Wir setzen voraus, daß die Eigenfunktionen ein vollständiges Orthonormalsystem bilden. Wir interessieren uns für die Messung der Observablen \hat{O} . Angenommen, das physikalische System befinde sich im Eigenzustand ψ_n . Es ist dann

$$\langle \hat{O}^m \rangle = (\psi_n, \hat{O}^m \psi_n) = \lambda_n^m.$$

Für die charakteristische Funktion ergibt sich

$$\chi(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} d\lambda e^{-i\lambda\tau} w(\lambda) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-i)^m}{m!} \lambda_n^m \tau^m = e^{-i\lambda_n\tau}.$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte (im Raum der Meßwerte) ist dann

$$w(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\tau}{2\pi} e^{i\lambda\tau} e^{-i\lambda_n\tau} = \delta(\lambda - \lambda_n).$$

Dieses Ergebnis überrascht natürlich nicht: Setzen wir voraus, daß sich das System im Eigenzustand ψ_n mit Eigenwert λ_n befindet, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß λ den Wert λ_n annimmt gleich Eins, während die Wahrscheinlichkeit, daß λ einen Wert ungleich λ_n annimmt, gleich Null ist.

Interessanter wird es, sobald wir die Voraussetzung aufgeben, daß sich das System im Eigenzustand ψ_n befindet. Wir nehmen nun an, daß sich das System in einem beliebigen Zustand ψ befindet. Aufgrund der Vollständigkeit der Zustände ψ_n können wir schreiben:

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n.$$

Wir berechnen zunächst wieder die Momente von \hat{O} :

$$\begin{aligned} \langle \hat{O}^m \rangle &= (\psi, \hat{O}^m \psi) = \sum_n \sum_{n'} c_{n'}^* c_n (\psi_{n'}, \hat{O}^m \psi_n) = \sum_n \sum_{n'} c_{n'}^* c_n \lambda_n^m (\psi_{n'}, \psi_n) = \sum_n \sum_{n'} c_{n'}^* c_n \lambda_n^m \delta_{nn'} \\ &= \sum_n |c_n|^2 \lambda_n^m. \end{aligned}$$

Für die charakteristische Funktion finden wir dann

$$\chi(\tau) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-i)^m}{m!} \langle \hat{O}^m \rangle \tau^m = \sum_n \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-i)^m}{m!} |c_n|^2 \lambda_n^m \tau^m = \sum_n |c_n|^2 e^{-i\lambda_n \tau}.$$

Mit Hilfe der charakteristischen Funktion finden wir die Wahrscheinlichkeitsdichte im Raum der Meßwerte:

$$w(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\tau}{2\pi} e^{i\lambda\tau} \chi(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\tau}{2\pi} e^{i\lambda\tau} \sum_n |c_n|^2 e^{-i\lambda_n \tau} = \sum_n |c_n|^2 \delta(\lambda - \lambda_n).$$

Wir sehen also, daß bei einer Messung der Observablen \hat{O} als mögliche Meßwerte nur die Eigenwerte λ_n auftreten. Schreiben wir den Zustand des Systems als eine Entwicklung nach den Eigenfunktionen ψ_n des Operators \hat{O}

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n,$$

so ist die Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung der Observablen \hat{O} den Meßwert λ_n zu erhalten, gleich $|c_n|^2$.

Betrachten wir nun die folgende Situation: Wir betrachten ein System, das durch die Wellenfunktion ψ beschrieben wird, sowie eine Observable \hat{O} . Wir messen \hat{O} und nehmen an, daß die Messung den Wert λ_n liefert. Unmittelbar nach dieser ersten Messung wiederholen wir die Messung ein zweites Mal. Wir erwarten (und verifizieren experimentell), daß auch die zweite Messung den Wert λ_n liefert. Wir betrachten nun die Konsequenzen für die Wellenfunktion des Systems. Vor der ersten Messung befindet sich unser System in einem allgemeinen Zustand, den wir als

$$\psi_{\text{before}} = \sum_n c_n \psi_n$$

schreiben können. Die Wahrscheinlichkeit, den Wert λ_n zu messen, beträgt also $|c_n|^2$. Wurde in der ersten Messung λ_n gemessen, so ist die Wahrscheinlichkeit, in der zweiten Messung wieder λ_n zu messen, gleich Eins und Null für alle anderen Werte von λ . Damit befindet sich das System im Eigenzustand ψ_n und wird durch die Wellenfunktion

$$\Psi_{\text{after}} = \psi_n$$

beschrieben. Wir sehen also, daß die (erste) Messung die Wellenfunktion des Systems verändert hat. Liefert die Messung einer Observablen \hat{O} den Wert λ_n (wir wissen bereits, daß λ_n ein Eigenwert von \hat{O} sein muß), so geht die Wellenfunktion des Systems unmittelbar nach der Messung in den Zustand ψ_n über. Dies wird als **Reduktion der Wellenfunktion** bezeichnet. Diese Aussage werden als letztes ausstehendes Axiom der Quantenmechanik wiederfinden.

Wir haben in der obigen Ableitung Operatoren mit einem diskreten Spektrum betrachtet, und möchten nun noch auch auf Operatoren mit einem kontinuierlichen Spektrum eingehen. Als ein Beispiel betrachten wir den Impulsoperator

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

Wir verifizieren, daß die Funktionen

$$\Psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} p x}$$

Eigenfunktionen zu dem Eigenwert p sind:

$$\hat{p}\Psi_p(x) = p\Psi_p(x).$$

Die Impulseigenfunktionen werden durch die kontinuierliche Variable p indiziert. Im Falle eines kontinuierlichen Spektrums lautet die Orthogonalitätsrelation

$$(\Psi_{p'}, \Psi_p) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi_{p'}(x)^* \Psi_p(x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{i}{\hbar} p' x} e^{\frac{i}{\hbar} p x} = \delta(p - p').$$

Bemerkung: Offensichtlich sind die Impulseigenfunktionen mit der gewählten Normierung nicht auf Eins normiert. Sie sind aber dennoch nützlich. Durch eine Superposition von Impulseigenzuständen kann man Wellenpakete konstruieren, die quadratintegrierbar und somit auf Eins normierbar sind.

Alternativ kann man das Problem der Normierbarkeit von Kontinuumszuständen dadurch umgehen, daß man ein endliches Volumen V einführt. In einer Dimension ist $V = L$. In diesem Fall werden die Kontinuumszustände diskret

$$p = \frac{\pi\hbar}{L} n, \quad n \in \mathbb{N}$$

und man kann auf Eins normieren.

Die Vollständigkeitsrelation lautet

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp \psi_p(x')^* \psi_p(x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\frac{i}{\hbar}px'} e^{\frac{i}{\hbar}px} = \delta(x-x').$$

Die Entwicklung eines beliebigen Zustandes nach den Eigenfunktionen ψ_p des Impulsoperators lautet

$$\Psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dp c_p \psi_p(x),$$

wobei

$$c_p = (\psi_p, \Psi).$$

Dies verifiziert man leicht:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dp c_p \psi_p(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} dp (\psi_p, \Psi) \psi_p(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_p(x')^* \Psi(x') \psi_p(x) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp \psi_p(x')^* \psi_p(x) \right) \Psi(x') = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \delta(x-x') \Psi(x') = \Psi(x). \end{aligned}$$

Für diesen Zustand führt eine Messung des Impulses zu

$$\begin{aligned} \langle \hat{p} \rangle &= (\Psi, \hat{p}\Psi) = \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dp' c_p^* c_p (\psi_{p'}, \hat{p}\psi_p) = \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dp' c_p^* c_p p (\psi_{p'}, \psi_p) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dp' c_p^* c_p p \delta(p-p') = \int_{-\infty}^{\infty} dp |c_p|^2 p. \end{aligned}$$

Wir werden also bei einer Messung des Impulses den Wert p mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $|c_p|^2$ messen.

In einigen wichtigen Fällen besteht das Spektrum eines Operators sowohl aus einem diskreten als auch aus einem kontinuierlichen Teil. In diesem Fall lautet die Entwicklung einer beliebigen Wellenfunktion ψ nach den Eigenfunktionen des Operators \hat{O} :

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n + \int da c_a \psi_a,$$

wobei die Eigenfunktionen zu diskreten Eigenwerten mit ψ_n bezeichnet wurden, während die Eigenfunktionen zu kontinuierlichen Eigenwerten mit ψ_a bezeichnet wurden.

Wir fassen zusammen:

- Die Eigenfunktionen eines Operators bilden ein vollständiges Funktionensystem, so daß wir eine beliebige Wellenfunktion nach diesen Eigenfunktionen entwickeln können.
- Eine (einzelne) Messung einer Observablen liefert immer einen Eigenwert des zugehörigen Operators.
- Wird bei einer Messung der Eigenwert λ_n gemessen, so befindet sich das System unmittelbar nach der Messung im Eigenzustand ψ_n .
- Wiederholt man eine Messung in identischen Experimenten, so ist der Mittelwert der Meßergebnisse gleich dem Erwartungswert der Observablen. Der Erwartungswert muß nicht ein Eigenwert des Operators sein.

2.6 Korrespondenzprinzip

Neben den grundlegenden Axiomen der Quantenmechanik wollen wir noch den Zusammenhang zwischen der Quantenmechanik und der klassischen Mechanik kurz ansprechen. Dies faßt man oft unter dem Namen “Korrespondenzprinzip” zusammen. Das ursprüngliche Korrespondenzprinzip wurde von Niels Bohr aufgestellt und besagt, daß quantenmechanische Gesetzmäßigkeiten für groß Quantenzahlen in klassische übergehen müssen. In einer modernen Formulierung würde man sagen, daß quantenmechanische Gesetzmäßigkeiten für $\hbar \rightarrow 0$ in klassische übergehen müssen. Die klassische Mechanik stellt also einen Grenzfall der Quantenmechanik dar. Somit läßt sich die klassische Mechanik aus der Quantenmechanik ableiten. Da die Quantenmechanik eine allgemeinere Theorie darstellt, gilt die Umkehrung natürlich nicht.

In der Praxis kennt man üblicherweise die klassischen Gesetzmäßigkeiten und sucht die quantenmechanische Entsprechung. Wir werden nun einige einfache Substitutionsregeln angeben und dann auf die Unzulänglichkeiten dieser Regeln eingehen.

Wir wissen bereits, daß die klassischen Größen x und p in der Quantenmechanik in die Operatoren \hat{x} und \hat{p} übergehen. In der Ortsraumdarstellung sind diese Operatoren gegeben durch

$$\hat{x} = x, \quad \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}.$$

In der klassischen Mechanik lautet die Hamiltonfunktion für ein freies Teilchen

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

in der Quantenmechanik haben wir bereits den Hamiltonoperator für ein freies Teilchen kennengelernt

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}.$$

Wir können nun die Verallgemeinerung auf ein Teilchen betrachten, das sich in einem Potential $V(x)$ befindet: In der klassischen Mechanik ist die Hamiltonfunktion

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

in der Quantenmechanik ersetzen wir klassische Größen durch Operatoren und erhalten

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

Insbesondere können wir nun auch die Schrödingergleichung für ein Teilchen in einem Potential angeben. Sie lautet

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) = \hat{H} \psi(x,t), \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}).$$

In den meisten Fällen wird die einfache Faustregel “Ersetze die klassischen Größen x und p durch die entsprechenden Operatoren \hat{x} und \hat{p} ” ausreichend sein, es soll allerdings darauf hingewiesen werden, daß diese Vorschrift im Allgemeinen nicht eindeutig ist. Dieses Problem tritt zum ersten Mal auf, sobald man die quantenmechanische Entsprechung der klassischen Größe (xp) sucht. Da \hat{x} und \hat{p} nicht miteinander kommutieren, sind

$$\hat{x}\hat{p} \quad \text{und} \quad \hat{p}\hat{x}$$

unterschiedliche Operatoren. Die quantenmechanische Entsprechung soll ein hermitescher Operator sein, daher erhält man in diesem Fall noch eine eindeutige Entsprechung, die durch

$$\frac{1}{2} (\hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x})$$

gegeben ist. Betrachtet man allerdings das nächstkompliziertere Beispiel (x^2p) , so liefert auch die Forderung der Hermitizität keine eindeutige quantenmechanische Entsprechung mehr, da sowohl

$$\frac{1}{2} (\hat{x}^2\hat{p} + \hat{p}\hat{x}^2)$$

als auch

$$\hat{x}\hat{p}\hat{x}$$

hermitesche Operatoren sind.

Bemerkungen:

- Für eine Hamiltonfunktion der Form $H(x, p) = T(p) + V(x)$ sind diese Überlegungen irrelevant, da keine gemischten Terme (xp) auftreten.
- Da die Quantenmechanik eine allgemeinere Theorie als die klassische Mechanik ist, erwarten wir auch, daß sich die klassische Mechanik nicht eindeutig in die Quantenmechanik fortsetzen läßt.
- Für Probleme, die sich in der theoretischen Beschreibung nicht eindeutig von der klassischen Mechanik in die Quantenmechanik fortsetzen lassen, wird die korrekte quantenmechanische Beschreibung durch einen Vergleich mit dem Experiment bestimmt.

Wir diskutieren noch das Ehrenfestsche Theorem, welches eine Aussage über die zeitliche Änderung von Erwartungswerten in der Quantenmechanik macht. Wir betrachten ein quantenmechanisches System, beschrieben durch eine Wellenfunktion $\psi(x,t)$ und einem Hamiltonoperator \hat{H} . Wir interessieren uns für den Erwartungswert eines weiteren hermiteschen Operators \hat{O} , der von der Zeit t abhängen darf:

$$\langle \hat{O} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x,t)^* \hat{O} \psi(x,t).$$

Die Zeitentwicklung der Wellenfunktion wird durch die Schrödingergleichung beschrieben:

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

Da \hat{H} hermitisch ist, gilt auch

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

Nun gilt für die zeitliche Änderung des Erwartungswertes $\langle \hat{O} \rangle$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{O} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\dot{\psi}^* \hat{O} \psi + \psi^* \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{O} \right) \psi + \psi^* \hat{O} \dot{\psi} \right] \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(-\frac{1}{i\hbar} (\hat{H} \psi^*) \hat{O} \psi + \psi^* \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{O} \right) \psi + \frac{1}{i\hbar} \psi^* \hat{O} \hat{H} \psi \right) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^* (\hat{O} \hat{H} - \hat{H} \hat{O}) \psi + \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^* \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{O} \right) \psi \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{O}, \hat{H}] \rangle + \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \hat{O} \right\rangle. \end{aligned}$$

Dies ist das Ehrenfestsche Theorem. Ein Vergleich mit der Hamiltonschen Formulierung der klassischen Mechanik bietet sich hier an: Für eine klassische Observable $O(x,p,t)$ gilt:

$$\frac{d}{dt} O(x,p,t) = \{O, H\} + \frac{\partial O}{\partial t},$$

wobei $\{\dots, \dots\}$ die Poisson-Klammer darstellt, die (in einer Raumdimension) durch

$$\{A, B\} = \frac{\partial A}{\partial x} \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial x}$$

definiert ist. Vergleichen wir noch die Poisson-Klammern der Koordinaten und Impulse in der klassischen Mechanik

$$\{x, x\} = 0, \quad \{p, p\} = 0, \quad \{x, p\} = 1,$$

mit den Kommutatoren in der Quantenmechanik

$$[\hat{x}, \hat{x}] = 0, \quad [\hat{p}, \hat{p}] = 0, \quad \frac{1}{i\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] = 1.$$

so sieht man, daß beim Übergang zur Quantenmechanik Funktionen $A(x, p, t)$ durch Operatoren \hat{A} und die Poisson-Klammer $\{A, B\}$ durch das $1/(i\hbar)$ -fache des Kommutators $[\hat{A}, \hat{B}]$ der Operatoren \hat{A} und \hat{B} ersetzt wird. Das Ehrenfestsche Theorem setzt klassische Gleichungen mit quantenmechanische Gleichungen über Erwartungswerte von Operatoren in Verbindung, wobei die klassische Poisson-Klammer mittels der obigen Vorschrift durch den Kommutator ersetzt wird.

Bemerkung: Das Ehrenfestsche Theorem besagt nicht, daß die Erwartungswerte den klassischen Bewegungsgleichungen genügen, wie das folgende Beispiel zeigt: Wir betrachten den zeitunabhängigen Hamilton-Operator

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

Eine kurze Rechnung zeigt

$$[\hat{x}, \hat{H}] = \frac{i\hbar}{m} \hat{p}, \quad [\hat{p}, \hat{H}] = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x} V(x) \right).$$

Nach dem Ehrenfestschen Theorem ist nun

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle = \frac{1}{m} \langle \hat{p} \rangle, \quad \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = - \left\langle \left(\frac{\partial}{\partial x} V(x) \right) \right\rangle.$$

Im Allgemeinen ist aber

$$\left\langle \left(\frac{\partial}{\partial x} V(x) \right) \right\rangle \neq \frac{\partial}{\partial \langle \hat{x} \rangle} V(\langle \hat{x} \rangle).$$

2.7 Formulierung der Quantenmechanik

Wir können nun die Postulate (oder Axiome) der Quantenmechanik zusammenfassen:

1. Der Zustand eines Systems wird durch eine Wellenfunktion $\psi(x, t)$ beschrieben, wobei die Größe $|\psi(x, t)|^2 dx$ die Wahrscheinlichkeit angibt, daß sich das Teilchen zur Zeit t im (infinitesimalen) Volumenelement dx am Orte x befindet.
2. Jeder Observablen O entspricht ein hermitescher Operator \hat{O} , wobei der Observablen $f(O)$ der Operator $f(\hat{O})$ entspricht.
3. Der Erwartungswert eines Operators ist gegeben durch

$$\langle \hat{O} \rangle = (\psi, \hat{O} \psi) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x, t)^* \hat{O} \psi(x, t).$$

4. Die Zeitentwicklung ist durch die Schrödinger-Gleichung gegeben

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

5. Reduktion der Wellenfunktion: Sei \hat{O} ein hermitescher Operator mit den Eigenwerten λ_n und den Eigenfunktionen ψ_n . Wird bei einer Messung von \hat{O} der Wert λ_j gemessen, so geht die Wellenfunktion des Systems über in ψ_j . Ist der Eigenwert λ_j entartet, so geht die Wellenfunktion über in eine Linearkombination der Basisfunktionen des zu λ_j gehörenden Eigenraumes.

In den bisherigen Überlegungen haben wir uns vorwiegend auf eine Raumdimension beschränkt. Die Erweiterung auf drei Raumdimensionen (oder jede andere Anzahl von Raumdimensionen) stellt kein Problem dar.

3 Einfache Beispiele

Wir diskutieren nun einige einfache Beispiele in einer Raumdimension. Der Hamilton-Operator wird in diesen Beispielen immer von der Form

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

sein. Dieser Hamilton-Operator hängt nicht von der Zeit t ab. Für zeitunabhängige Hamilton-Operatoren führt der Separationsansatz

$$\psi(x,t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \psi(x)$$

die Schrödinger-Gleichung

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

über in die Eigenwert-Gleichung

$$\hat{H} \psi(x) = E \psi(x).$$

Bemerkung: Einen Zustand der Form $\psi(x,t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \psi(x)$ bezeichnet man als **stationären Zustand**, da die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$|\psi(x,t)|^2 = |\psi(x)|^2$$

nicht von der Zeit abhängt.

3.1 Der harmonische Oszillator in der Quantenmechanik

Als erstes Beispiel betrachten wir den harmonischen Oszillator in einer Dimension. Die klassische Hamilton-Funktion lautet

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

Wir betrachten daher den Hamilton-Operator

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

Dieser Hamilton-Operator ist zeitunabhängig, so daß wir für die Wellenfunktion $\psi(x,t)$ den Separationsansatz

$$\psi(x,t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \Psi(x)$$

wählen können. Die Schrödinger-Gleichung reduziert sich dann auf die Eigenwert-Gleichung

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x).$$

Unser Ziel ist es, die Eigenwerte und Eigenfunktionen dieser Gleichung zu bestimmen. Ausführlich aufgeschrieben betrachten wir die Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - E \right] \Psi(x) = 0.$$

Wir suchen also eine Lösung dieser Differentialgleichung mit der Nebenbedingung, daß die Lösung quadratintegrierbar sein soll. Wir werden diese Lösung auf zwei verschiedene Arten bestimmen: Beim ersten Verfahren suchen wir mittels eines Potenzreihenansatzes nach einer Lösung. Dieses "brute force"-Verfahren hat den Vorteil, daß es sich auch auf andere Probleme übertragen läßt. Das zweite Verfahren ist wesentlich eleganter und verwendet algebraische Methoden und führt Auf- und Abstiegsoperatoren ein. Diese Verfahren hat den Vorteil, daß in einem einfachen Beispiel Auf- und Abstiegsoperatoren eingeführt werden, die in der weiteren Quantenmechanik bishin zur Quantenfeldtheorie vielfach Verwendung finden werden.

3.1.1 Lösung mittels Potenzreihenansatz

Wir beginnen mit der ersten Methode: Wir führen eine charakteristische Länge

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

ein. Unsere Differentialgleichung lautet dann

$$\left[x_0^2 \frac{d^2}{dx^2} - \frac{x^2}{x_0^2} + 2 \frac{E}{\hbar\omega} \right] \Psi(x) = 0.$$

Wir betrachten zunächst das Verhalten der Lösung für $|x| \rightarrow \infty$. In diesem Grenzfall können wir den Term $2E/(\hbar\omega)$ gegenüber x^2/x_0^2 vernachlässigen und erhalten die einfachere Differentialgleichung

$$\left[x_0^2 \frac{d^2}{dx^2} - \frac{x^2}{x_0^2} \right] f(x) = 0.$$

Man verifiziert leicht, daß die Lösungen dieser Gleichung näherungsweise durch

$$f(x) \approx c_1 e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}} + c_2 e^{\frac{x^2}{2x_0^2}}$$

gegeben sind. Der Term proportional zu c_2 ist nicht quadratintegabel, daher ist nur der Term proportional zu c_1 interessant. Dies legt nahe, für die nicht-genäherte Differentialgleichung den Ansatz

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0}} h(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}, \quad \xi = \frac{x}{x_0},$$

zu versuchen, wobei $h(\xi)$ im Unendlichen sich so verhalten soll, so daß $h(\xi)/\sqrt{x_0} \exp(-x^2/(2x_0^2))$ quadratintegabel ist. Setzen wir diesen Ansatz ein, so finden wir eine Differentialgleichung für $h(\xi)$:

$$\left[\frac{d^2}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d}{d\xi} - 1 + 2\frac{E}{\hbar\omega} \right] h(\xi) = 0.$$

Für $h(\xi)$ setzen wir nun eine Potenzreihe an:

$$h(\xi) = \sum_{j=0}^{\infty} h_j \xi^j.$$

Es ist dann

$$\frac{d}{d\xi} h(\xi) = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) h_{j+1} \xi^j, \quad \frac{d^2}{d\xi^2} h(\xi) = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)(j+2) h_{j+2} \xi^j.$$

Setzen wir dies in die Differentialgleichung ein und vergleichen dann die Potenzen von ξ^j , so erhalten wir

$$(j+1)(j+2)h_{j+2} - 2jh_j + \left(2\frac{E}{\hbar\omega} - 1\right)h_j = 0,$$

bzw.

$$(j+1)(j+2)h_{j+2} + \left(2\frac{E}{\hbar\omega} - 1 - 2j\right)h_j = 0,$$

Dies ist eine Rekursionsformel für die Koeffizienten h_j . Gibt man h_0 und h_1 vor, so lassen sich alle weiteren Koeffizienten h_j ($j \geq 2$) bestimmen. Es ist

$$h_{j+2} = \frac{2j+1 - 2\frac{E}{\hbar\omega}}{(j+1)(j+2)} h_j.$$

h_0 bestimmt alle geraden Koeffizienten h_{2l} , während h_1 alle ungeraden Koeffizienten h_{2l+1} bestimmt. Allerdings führt nicht jede Wahl von h_0 und h_1 zu einer quadratintegralen Funktion, wie wir gleich sehen werden: Für große j gilt

$$h_{j+2} \approx \frac{2}{j} h_j \quad \text{und somit auch} \quad h_j \approx \frac{2}{j} h_{j-2}.$$

Es ist dann

$$h_{2l} \approx \frac{c}{l!}, \quad h_{2l+1} \approx \frac{c'}{l!}.$$

Betrachten wir nun zum Beispiel nur die geraden Potenzen ($h_1 = 0$), so ergibt sich

$$h(\xi) = \sum_{l=0}^{\infty} h_{2l} \xi^{2l} \approx c \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} \xi^{2l} = c e^{\xi^2},$$

und somit ist

$$\frac{1}{\sqrt{x_0}} h(\xi) \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) \approx \frac{c}{\sqrt{x_0}} \exp\left(\frac{1}{2}\xi^2\right)$$

nicht quadratintegral. Betrachtet man die ungeraden Potenzen h_{2l+1} so gelangt man ebenfalls zur gleichen Schlussfolgerung. Der einzige Ausweg besteht darin, daß die Potenzreihe abbricht. Dies ist genau dann der Fall, falls es ein $n \in \mathbb{N}_0$ gibt, so daß

$$2n+1 - 2\frac{E}{\hbar\omega} = 0,$$

bzw.

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

Wir sehen also, daß als Eigenwerte E nur diskrete Werte in Frage kommen. In anderen Worten: Die Energie des quantenmechanischen Oszillators ist gequantelt. Der Zustand niederster Energie (Grundzustand) entspricht $n = 0$ und hat die Energie

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega.$$

3.1.2 Die Hermite-Polynome

Fassen wir kurz zusammen: Die Eigenwerte des Hamiltonoperators \hat{H} des eindimensionalen quantenmechanischen Oszillators sind diskret und gegeben durch

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n \in \mathbb{N}_0.$$

Als Ansatz für die Wellenfunktion haben wir

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0}} h(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}, \quad \xi = \frac{x}{x_0},$$

gewählt, wobei die Potenzreihenentwicklung von $h(\xi)$ abbrechen muß. In anderen Worten: $h(\xi)$ ist ein Polynom in ξ . Wir bezeichnen das zum Eigenwert E_n gehörige Polynom mit $h_n(\xi)$. Dieses Polynom erfüllt die Differentialgleichung

$$\left[\frac{d^2}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d}{d\xi} + 2n \right] h_n(\xi) = 0.$$

Polynome, die diese Differentialgleichung erfüllen, sind in der Mathematik als Hermite-Polynome bekannt und werden als $H_n(\xi)$ notiert. Daher ist unser gesuchtes Polynom $h_n(\xi)$ proportional zu dem Hermite-Polynom $H_n(\xi)$, die Proportionalitätskonstante bestimmen wir am Schluß aus der Normierung der Wellenfunktion.

Wir stellen die wichtigsten Eigenschaften der Hermite-Polynome zusammen: Es gibt verschiedene Arten, die Hermite-Polynome zu definieren. Die erste Definition basiert auf einer erzeugenden Funktion:

$$e^{-t^2+2\xi t} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} H_n(\xi) t^n.$$

Die zweite Möglichkeit definiert die Polynome explizit:

$$H_n(\xi) = n! \sum_{m=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} (-1)^m \frac{(2\xi)^{n-2m}}{m!(n-2m)!}.$$

Als dritte Möglichkeit können die Hermite-Polynome durch die Formel von Rodrigues definiert werden:

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}.$$

Als vierte Möglichkeit können die Hermite-Polynome rekursiv durch

$$H_0(\xi) = 1, \quad H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_{n+1}(\xi) = 2\xi H_n(\xi) - 2n H_{n-1}(\xi)$$

definiert werden. Hieraus findet man leicht die Hermite-Polynome für kleines n :

$$\begin{aligned} H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2, \\ H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi, \\ H_4(\xi) &= 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12, \\ H_5(\xi) &= 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi. \end{aligned}$$

Die Hermite-Polynome $H_n(\xi)$ bilden bezüglich der Gewichtsfunktion $w(\xi) = e^{-\xi^2}$ auf dem Intervall $[-\infty, \infty]$ ein System orthogonaler Polynome, d.h. es gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi) = 2^n \sqrt{\pi} n! \delta_{nm}.$$

Setzen wir

$$u_n(\xi) = (2^n \sqrt{\pi} n!)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_n(\xi)$$

so gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi u_n(\xi) u_m(\xi) = \delta_{nm}.$$

Man bezeichnet die Familie $u_n(\xi)$ auch als zu den Hermite-Polynomen assoziierte Funktionen. Die Funktionen $u_n(\xi)$ bilden ein vollständiges System, denn es gilt

$$\sum_{n=0}^{\infty} u_n(\xi) u_n(\xi') = \delta(\xi - \xi').$$

Kehren wir nun zum quantenmechanischen harmonischen Oszillator zurück. Wir haben

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0}} h(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}, \quad h_n(\xi) = c H_n(\xi),$$

und aufgrund der Normierung finden wir

$$c = (2^n \sqrt{\pi} n!)^{-\frac{1}{2}}.$$

Somit ist die Eigenfunktion ψ_n zum Eigenwert

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

gegeben durch

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0}} u_n \left(\frac{x}{x_0} \right) = (2^n \sqrt{\pi} n! x_0)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}} H_n \left(\frac{x}{x_0} \right)$$

d.h. die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators sind im wesentlichen durch die zu den Hermite-Polynomen assoziierten Funktionen u_n gegeben.

3.1.3 Lösung mittels Auf- und Absteigeoperatoren

Wir betrachten noch eine zweite Methode zur Bestimmung der Eigenwerte und Eigenfunktionen des quantenmechanischen Oszillators. Diese algebraische Methode führt Auf- und Absteigeoperatoren ein, die in wichtigen Teilbereichen der Quantenmechanik und der Quantenfeldtheorie relevant sind.

Wir definieren zunächst einen nicht-hermiteschen Operator \hat{a} wie folgt

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

Der Operator \hat{a} wird als **Absteigeoperator** oder **Vernichtungsoperator** bezeichnet, der Grund für diese Bezeichnung wird in Kürze klar werden. Der Operator \hat{a} ist offensichtlich nicht hermitisch, aufgrund des Faktors i vor \hat{p} . Der zu \hat{a} adjungierte Operator lautet

$$\hat{a}^\dagger = \frac{m\omega\hat{x} - i\hat{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{x_0} - x_0 \frac{d}{dx} \right).$$

Man bezeichnet den Operator \hat{a}^\dagger als **Aufsteigeoperator** oder **Erzeugungsoperator**. Der Kommutator dieser beiden Operatoren ist

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1,$$

wie man leicht durch Nachrechnen zeigt:

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \left[\frac{m\omega\hat{x} + i\hat{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega}}, \frac{m\omega\hat{x} - i\hat{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \right] = \frac{1}{2m\hbar\omega} ([m\omega\hat{x}, -i\hat{p}] + [i\hat{p}, m\omega\hat{x}]) = \frac{-i}{\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] = 1.$$

Die Umkehrung der obigen Gleichungen erlaubt uns, \hat{x} und \hat{p} durch \hat{a} und \hat{a}^\dagger auszudrücken:

$$\begin{aligned} \hat{x} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) = \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \\ \hat{p} &= -i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger) = -\frac{i\hbar}{x_0\sqrt{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger). \end{aligned}$$

Setzen wir diese Ausdrücke für \hat{x} und \hat{p} in den Hamilton-Operator ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x} = -\frac{\hbar^2}{4x_0^2m} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger)^2 + \frac{x_0^2}{4}m\omega^2 (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2 \\ &= -\frac{1}{4}\hbar\omega (\hat{a} - \hat{a}^\dagger)^2 + \frac{1}{4}\hbar\omega (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2 = \frac{1}{2}\hbar\omega (\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger). \end{aligned}$$

Verwenden wir noch die Kommutatorrelation $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$, so erhalten wir letztendlich

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2} \right).$$

Wir setzen

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$$

und bezeichnen \hat{N} als **Besetzungszahloperator**. Die Bestimmung der Eigenwerte und der Eigenfunktionen des Hamilton-Operators ist äquivalent zu der Bestimmung der Eigenwerte und der Eigenfunktionen des Besetzungszahloperators. Ist ψ_ν eine Eigenfunktion des Besetzungszahloperators \hat{N} mit Eigenwert ν

$$\hat{N}\psi_\nu = \nu\psi_\nu,$$

so ist ψ_ν auch eine Eigenfunktion zu \hat{H} mit Eigenwert $\hbar\omega(\nu + 1/2)$:

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

Es sei ψ_ν auf Eins normiert. Dann ist

$$\nu = \nu(\psi_\nu, \psi_\nu) = (\psi_\nu, \hat{N}\psi_\nu) = (\psi_\nu, \hat{a}^\dagger \hat{a}\psi_\nu) = (\hat{a}\psi_\nu, \hat{a}\psi_\nu) \geq 0.$$

Somit ist ν nicht-negativ:

$$\nu \geq 0.$$

Betrachten wir nun den niedrigsten möglichen Wert $\nu = 0$, dies entspricht dem Eigenwert $\frac{1}{2}\hbar\omega$ des Hamilton-Operators. Wir haben dann

$$0 = (\hat{a}\psi_0, \hat{a}\psi_0),$$

und somit

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

Dies ist eine Differentialgleichung erster Ordnung für den Grundzustand:

$$\left(\frac{x}{x_0} + x_0 \frac{d}{dx}\right)\psi_0 = 0.$$

Man verifiziert leicht, daß $c \exp(-x^2/(2x_0^2))$ eine Lösung ist. Normiert man diese Lösung auf Eins, so erhält man

$$\psi_0(x) = (\sqrt{\pi} x_0)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2}$$

Diese Lösung für den Grundzustand stimmt mit der entsprechenden Lösung, die wir im Rahmen der ersten Methode (Potenzreihenansatz) gewonnen haben, überein.

Die weiteren Lösungen erhält man im Rahmen der algebraischen Methode wie folgt: Wir berechnen zunächst die Kommutatoren

$$\begin{aligned} [\hat{N}, \hat{a}^\dagger] &= \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} = \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger, \\ [\hat{N}, \hat{a}] &= \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}] \hat{a} = -\hat{a}. \end{aligned}$$

Es sei nun ψ_v eine auf Eins normierte Eigenfunktion von \hat{N} mit Eigenwert v . Dann ist

$$\psi_{v+1} = \frac{1}{\sqrt{v+1}} \hat{a}^\dagger \psi_v$$

eine auf Eins normierte Eigenfunktion von \hat{N} mit Eigenwert $(v+1)$. Hierzu sind zwei Dinge zu zeigen: (a) ψ_{v+1} ist eine Eigenfunktion mit Eigenwert $(v+1)$ und (b) ψ_{v+1} ist auf Eins normiert. Wir zeigen zuerst, daß ψ_{v+1} eine Eigenfunktion von \hat{N} mit Eigenwert $(v+1)$ ist:

$$\begin{aligned} \hat{N} \psi_{v+1} &= \frac{1}{\sqrt{v+1}} \hat{N} \hat{a}^\dagger \psi_v = \frac{1}{\sqrt{v+1}} \left(\hat{a}^\dagger \hat{N} + [\hat{N}, \hat{a}^\dagger] \right) \psi_v = \frac{1}{\sqrt{v+1}} \left(\hat{a}^\dagger v + \hat{a}^\dagger \right) \psi_v \\ &= (v+1) \frac{1}{\sqrt{v+1}} \hat{a}^\dagger \psi_v = (v+1) \psi_{v+1}. \end{aligned}$$

Wir betrachten dann die Normierung:

$$\begin{aligned} (\psi_{v+1}, \psi_{v+1}) &= \frac{1}{v+1} \left(\hat{a}^\dagger \psi_v, \hat{a}^\dagger \psi_v \right) = \frac{1}{v+1} \left(\psi_v, \hat{a} \hat{a}^\dagger \psi_v \right) = \frac{1}{v+1} \left(\psi_v, (\hat{N} + 1) \psi_v \right) \\ &= \frac{v+1}{v+1} (\psi_v, \psi_v) = 1. \end{aligned}$$

Somit erhalten wir durch Anwendung des Operators \hat{a}^\dagger ausgehend von ψ_0 die weiteren Eigenfunktionen

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a}^\dagger \psi_{n-1} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\hat{a}^\dagger \right)^n \psi_0, \quad n \in \mathbb{N}_0.$$

Aus diesem Grund nennt man \hat{a}^\dagger einen Aufsteigeoperator oder Erzeugungsoperator. Die so gefundenen Funktionen ψ_n stimmen mit denen im Rahmen des Potenzreihenansatzes gefundenen Funktionen ψ_n überein.

Völlig analog zeigt man: Ist ψ_v eine auf Eins normierte Eigenfunktion von \hat{N} mit Eigenwert $v \neq 0$, so ist

$$\psi_{v-1} = \frac{1}{\sqrt{v}} \hat{a} \psi_v$$

eine Eigenfunktion von \hat{N} mit Eigenwert $(v-1)$. Für $v=0$ gilt

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

Es ist

$$\hat{N}\psi_{v-1} = \frac{1}{\sqrt{v}} \hat{N}\hat{a}\psi_v = \frac{1}{\sqrt{v}} (\hat{a}\hat{N} + [\hat{N}, \hat{a}]) \psi_v = \frac{1}{\sqrt{v}} (\hat{a}v - \hat{a}) \psi_v = (v-1) \psi_{v-1},$$

sowie

$$(\psi_{v-1}, \psi_{v-1}) = \frac{1}{v} (\hat{a}\psi_v, \hat{a}\psi_v) = \frac{1}{v} (\psi_v, \hat{a}^\dagger \hat{a}\psi_v) = \frac{1}{v} (\psi_v, \hat{N}\psi_v) = 1.$$

Daher bezeichnet man \hat{a} als Absteigeoperator oder Vernichtungsoperator.

Im Rahmen der algebraischen Methode bleibt zu zeigen, daß es neben ψ_0 und den durch Anwendung des Aufsteigeoperators erhaltenen Funktionen ψ_n ($n \in \mathbb{N}$) keine weiteren Eigenfunktionen zu \hat{N} mit endlicher Norm gibt. Dies zeigt man durch Widerspruch. Angenommen, es sei ψ_v eine Eigenfunktion von \hat{N} zum Eigenwert $v = n + \alpha$, wobei $n \in \mathbb{N}_0$ und $0 < \alpha < 1$. Dann ist

$$\psi_{\alpha-1} = \frac{1}{\sqrt{(n+\alpha)(n-1+\alpha)\dots(1+\alpha)\alpha}} (\hat{a})^{n+1} \psi_{n+\alpha}$$

eine auf Eins normierte Eigenfunktion von \hat{N} zum Eigenwert $(\alpha-1) < 0$. Dies ist aber ein Widerspruch zu der bereits bewiesenen Tatsache, daß für alle auf Eins normierten Eigenfunktionen ψ_v von \hat{N} stets $v \geq 0$ gilt.

Bemerkungen:

- Es gibt Eigenfunktionen zu \hat{N} mit negativen Eigenwerten, allerdings sind diese dann nicht normierbar. Beispielsweise ist

$$\psi(x) = e^{\frac{x^2}{2x_0^2}}$$

eine Eigenfunktion zu \hat{N} mit Eigenwert (-1) . Offensichtlich ist diese Wellenfunktion nicht normierbar.

- Der Grundzustand ψ_0 ist nicht entartet, da er durch eine Differentialgleichung erster Ordnung bestimmt ist. Auch alle anderen Zustände des harmonischen Oszillators sind nicht entartet: Angenommen, es gäbe im n -ten Zustand neben

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n \psi_0$$

noch eine weitere Eigenfunktion ϕ_n . Wir können voraussetzen, daß ψ_n und ϕ_n orthogonal sind. Nun gilt

$$0 = (\psi_n, \phi_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left((\hat{a}^\dagger)^n \psi_0, \phi_n \right) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\psi_0, \hat{a}^n \phi_n)$$

und somit wäre

$$\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{a}^n \phi_n$$

eine auf Eins normierte Wellenfunktion zum Eigenwert $v = 0$, die zu ψ_0 orthogonal ist. Dies ist ein Widerspruch zu der Tatsache, daß der Grundzustand nicht entartet ist.

3.1.4 Heisenbergs Matrizenmechanik

Historisch stand am Anfang der Quantenmechanik auch eine Formulierung, die unter dem Namen ‘‘Matrizenmechanik’’ bekannt ist. Sie geht auf Heisenberg zurück und wurde von Born, Heisenberg und Jordan ausgearbeitet. Diese Formulierung ist äquivalent zur ‘‘Wellenmechanik’’, die von Schrödinger entwickelt wurde. Anhand des harmonischen Oszillators sollen die wesentlichen Ideen der Matrizenmechanik erleutert werden.

Wir haben gesehen, daß die Eigenzustände des harmonischen Oszillators aus dem Grundzustand ψ_0 mittels des Aufsteigeoperators \hat{a}^\dagger erzeugt werden können:

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n \psi_0, \quad n \in \mathbb{N}_0.$$

Die Wirkung der Auf- und Absteigeoperatoren auf den Zustand ψ_n ist hierbei

$$\hat{a}^\dagger \psi_n = \sqrt{n+1} \psi_{n+1}, \quad \hat{a} \psi_n = \sqrt{n} \psi_{n-1}.$$

Wir können sowohl den Ortsoperator als auch den Impulsoperator durch die Auf- und Absteigeoperatoren ausdrücken:

$$\hat{x} = \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \quad \hat{p} = -\frac{i\hbar}{x_0\sqrt{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger).$$

Die Funktionen ψ_n , $n \in \mathbb{N}_0$ bilden ein vollständiges Orthonormalsystem, wir können also jede Funktion $\psi(x)$ als Linearkombination von $\psi_0(x)$, $\psi_1(x)$, ... schreiben. Wir betrachten nun die (geordnete) Basis $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots$ und einen unendlich-dimensionalen Vektor

$$\Psi = (\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots)^T.$$

Auf diesen Vektor wirkt \hat{x} wie folgt

$$\hat{x}\Psi = \frac{x_0}{\sqrt{2}} \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ \dots & & & & \dots \end{pmatrix}}_X \Psi.$$

X stellt eine unendlich dimensionale Matrix dar. Der Impulsoperator \hat{p} wirkt auf den Vektor Ψ wie folgt

$$\hat{p}\Psi = -\frac{i\hbar}{x_0\sqrt{2}} \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ -1 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 & \dots \\ \dots & & & & \dots \end{pmatrix}}_P \Psi.$$

Auch dies definiert P als eine unendlich dimensionale Matrix. Berechnen wir nun den Kommutator von X und P (als unendlich dimensionale Matrix), so finden wir

$$[X, P] = i\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \dots \\ \dots & & & & \dots \end{pmatrix}.$$

Dies ist nichts anderes als eine Matrizendarstellung der Operatorenrelation

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar.$$

3.2 Bindungszustände im Potentialtopf

3.2.1 Bindungszustände im unendlich hohen Potentialtopf

Als nächstes Beispiel betrachten wir ein unendlich hohes Kastenpotential, beschrieben durch

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

Der Hamilton-Operator lautet

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x).$$

Auch hier ist der Hamilton-Operator zeitunabhängig und wir betrachten die Eigenwert-Gleichung

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x).$$

Für $-L/2 < x < L/2$ reduziert sich diese Gleichung auf

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

Da das Potential für $|x| > L/2$ unendlich hoch ist, fordern wir als Randbedingung

$$\psi\left(-\frac{L}{2}\right) = \psi\left(\frac{L}{2}\right) = 0.$$

Man verifiziert leicht, daß

$$e^{\pm ikx}, \quad \text{mit} \quad k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$$

Lösungen der Differentialgleichung sind. Die allgemeine Lösung lautet also

$$\psi(x) = c_1 e^{-ikx} + c_2 e^{ikx},$$

mit noch unbestimmten Konstanten c_1 und c_2 . Aufgrund der Randbedingungen erhalten wir die Gleichungen

$$\begin{aligned}c_1 e^{-ik\frac{L}{2}} + c_2 e^{ik\frac{L}{2}} &= 0, \\c_1 e^{ik\frac{L}{2}} + c_2 e^{-ik\frac{L}{2}} &= 0.\end{aligned}$$

Für $c_1 = 0$ folgt sofort $c_2 = 0$, wir können also $c_1 \neq 0$ voraussetzen. Eliminieren wir c_2 , so erhalten wir

$$c_1 \left(e^{-ikL} - e^{ikL} \right) = 0.$$

und somit

$$\sin(kL) = 0.$$

Für $E > 0$ ist $k > 0$ und somit impliziert diese Gleichung

$$kL = n\pi, \quad n \in \mathbb{N},$$

und somit

$$E_n = \frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi\hbar}{L} \right)^2.$$

Wir finden auch hier diskrete Energieniveaus. Die zweite unabhängige Gleichung der Randbedingung ist äquivalent zu

$$c_1 + c_2 e^{i\pi n} = 0,$$

hieraus folgt

$$c_1 = -(-1)^n c_2.$$

Wir haben also

$$\Psi_n(x) = c_2 \left(e^{ni\pi\frac{x}{L}} - (-1)^n e^{-ni\pi\frac{x}{L}} \right) = \begin{cases} 2c_2 \cos\left(n\pi\frac{x}{L}\right) & n \text{ ungerade,} \\ 2ic_2 \sin\left(n\pi\frac{x}{L}\right) & n \text{ gerade.} \end{cases}$$

Wir bestimmen c_2 aus der Normierungsbedingung

$$\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dx |\Psi_n(x)|^2 = 1.$$

Für n ungerade haben wir

$$\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dx |\Psi_n(x)|^2 = 4c_2^2 \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dx \cos^2\left(n\pi\frac{x}{L}\right) = 2c_2^2 L,$$

und somit

$$c_2 = \frac{1}{\sqrt{2L}}.$$

Völlig analog findet man auch für n gerade den Wert $c_2 = 1/\sqrt{2L}$, so daß wir die auf Eins normierten Eigenfunktion des unendlichen Kastenpotentials angeben können als

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \cos(n\pi\frac{x}{L}) & n \text{ ungerade,} \\ i\sqrt{\frac{2}{L}} \sin(n\pi\frac{x}{L}) & n \text{ gerade.} \end{cases}$$

Bemerkung: Eine konstante komplexe Phase $e^{i\alpha}$ ändert nicht die Normierung. Der Vorfaktor i der in der Eigenfunktion für gerades n auftritt, kann daher auch weggelassen werden.

3.2.2 Bindungszustände im Potentialtopf endlicher Tiefe

Wir betrachten nun ein Potential der Form

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & \text{für } -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Man beachte, daß nun im Außenbereich das Potential Null ist, während das Potential im Bereich $-L/2 < x < L/2$ den Wert $(-V_0)$ annimmt.

Dieses Potential ist an den Stellen $x = \pm L/2$ nicht stetig. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung lautet

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

Wir betrachten zunächst diese Gleichung in der Nähe der Unstetigkeitsstellen $x_{\pm} = \pm L/2$. Angenommen, die Wellenfunktion wäre ebenfalls unstetig an diesen Stellen, $\psi(x) \sim \theta(x - x_{\pm})$. Dann zeigt die rechte Seite der zeitunabhängigen Schrödingergleichung an diesen Stellen ebenfalls eine Unstetigkeit von der Form $\theta(x - x_{\pm})$. Allerdings ergibt die linke Seite

$$\frac{d^2}{dx^2} \theta(x - x_{\pm}) = \delta'(x - x_{\pm}),$$

was zu einem Widerspruch führt. Wir folgern also, daß die Wellenfunktion an den Stellen x_{\pm} stetig sein muß.

Betrachten wir nun die erste Ableitung der Wellenfunktion, $\psi'(x)$. Angenommen, die erste Ableitung wäre nicht stetig an den Stellen x_{\pm} , d.h. $\psi'(x) \sim \theta(x - x_{\pm})$. Dann zeigt auch weiterhin die rechte Seite der Schrödingergleichung eine Unstetigkeit von der Form $\theta(x - x_{\pm})$, während man auf der linken Seite

$$\frac{d^2}{dx^2} \theta(x - x_{\pm}) = \frac{d}{dx} \theta'(x - x_{\pm}) = \delta(x - x_{\pm}),$$

erhält, was ebenfalls auf einen Widerspruch führt.

Wir können also zusammenfassen: Macht das Potential $V(x)$ einen Sprung an einer Stelle $x = x_0$, so sind die Wellenfunktion $\psi(x)$ und deren Ableitung $\psi'(x)$ an der Stelle $x = x_0$ stetig. (Die zweite Ableitung $\psi''(x)$ ist natürlich nicht stetig.)

Das betrachtete Potential $V(x)$ ist symmetrisch bezüglich der Symmetrieoperation $x \rightarrow -x$. Wir betrachten den Paritätsoperator

$$\hat{P} : \psi(x) \rightarrow \psi(-x).$$

Offensichtlich ist $\hat{P}^2 = 1$ und somit hat \hat{P} die Eigenwerte ± 1 . Ist das Potential $V(x)$ spiegelungssymmetrisch, d.h. $V(x) = V(-x)$ bzw.

$$\hat{P}V(x) = V(x),$$

so folgt

$$\hat{P}\hat{H}\psi(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{(-dx)^2} + V(-x) \right] \psi(-x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(-x) = \hat{H}\hat{P}\psi(x)$$

oder in anderen Worten

$$[\hat{P}, \hat{H}] = 0.$$

Sei nun $\psi(x)$ eine Eigenfunktion zu

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

Wenden wir \hat{P} auf diese Gleichung an, so folgt unter der Voraussetzung das \hat{P} und \hat{H} kommutieren

$$\hat{H}\psi(-x) = E\psi(-x).$$

Somit ist dann auch $\psi(-x)$ eine Eigenfunktion zum Eigenwert E . Wir betrachten nun die Funktionen

$$\psi_{\pm}(x) = \frac{1}{2}(\psi(x) \pm \psi(-x)).$$

Die Funktionen $\psi_{\pm}(x)$ sind ebenfalls Eigenfunktionen des Hamiltonoperators zum Eigenwert E . Sie sind aber gleichzeitig auch Eigenfunktionen des Paritätsoperators \hat{P} mit den Eigenwerten ± 1 . Wir können also unter der Voraussetzung $[\hat{P}, \hat{H}] = 0$ immer Eigenfunktionen zu \hat{H} finden, die auch Eigenfunktionen zu \hat{P} sind.

Bemerkung: Angenommen es sei $\psi(-x) \neq \pm\psi(x)$. Dann bilden $\psi(x)$ und $\psi(-x)$ zwei unabhängige Eigenfunktionen des Hamiltonoperators \hat{H} zum Eigenwert E , der Eigenwert E ist also mindestens zweifach entartet. Die Eigenfunktionen $\psi_+(x)$ und $\psi_-(x)$ sind Linearkombinationen von $\psi(x)$ und $\psi(-x)$ und spannen den gleichen zweidimensionalen Unterraum auf.

Ist andererseits $\psi(-x) = \pm\psi(x)$, so ist der Eigenwert nicht notwendigerweise entartet. In diesem Fall ist entweder $\psi_-(x) = 0$ oder $\psi_+(x) = 0$. Insbesondere folgt: Ist der Eigenwert E nicht entartet und gilt $[\hat{P}, \hat{H}] = 0$, so ist die zugehörige Eigenfunktion $\psi(x)$ automatisch gerade oder ungerade.

Kehren wir nun zum Potentialtopf endlicher Tiefe zurück. Wir betrachten zunächst die Bindungszustände, die durch $-V_0 < E < 0$ gekennzeichnet sind. Zustände mit $E > 0$ werden als Streuzustände bezeichnet, diese werden wir später behandeln. Normierbare Zustände mit $E < -V_0$ können nicht existieren. Dies sieht man wie folgt: Angenommen, es gibt ein x_0 mit $\psi(x_0) > 0$. Für $E < -V_0$ ist $V(x_0) - E > 0$ und aus der Schrödingergleichung folgt dann

$$\psi''(x_0) > 0,$$

d.h. die Wellenfunktion ist an der Stelle x_0 konvex. Damit ist aber $\psi''(x) > 0$ für alle x , und somit ist die Wellenfunktion nicht normierbar. Dieses Argument läßt sich erweitern auf den Fall, daß es ein x_0 gibt, an dem die Wellenfunktion einen von Null verschiedenen Wert $\psi_0 = \psi(x_0)$ annimmt. Faktorisiert man diesen konstanten Wert ab und betrachtet die Funktion $\psi(x)/\psi_0$, so gienagt man auf gleichen Weg zu der Schlussfolgerung, daß diese Funktion nicht normierbar ist. Somit verbleibt als einzige Möglichkeit die triviale Funktion $\psi(x) = 0$.

Für die Bindungszustände mit $-V_0 < E < 0$ betrachten wir zunächst den Bereich $|x| > L/2$. Lösungen der Differentialgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x), \quad E < 0,$$

sind

$$e^{\pm\kappa x}, \quad \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(-E)}.$$

Da die Wellenfunktion normierbar sein soll, genügt es $e^{-\kappa|x|}$ zu betrachten. Im Bereich $|x| < L/2$ müssen wir die Differentialgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = (V_0 + E) \psi(x)$$

betrachten. Wegen $-V_0 < E$ ist $V_0 + E > 0$ und wir haben die Lösungen

$$e^{\pm ikx}, \quad k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 + E)}.$$

Wir wissen bereits, daß wir die Eigenfunktionen als gerade bzw. ungerade Funktionen wählen können, so dass wir anstelle der Exponentialfunktion die Funktionen

$$\cos(kx), \quad \sin(kx)$$

verwenden können. Wir betrachten nun separat die geraden ($\cos(kx)$) und ungeraden ($\sin(kx)$) Zustände. Für die geraden Zustände gilt

$$\psi(x) = \begin{cases} c_1 \cos(kx), & \text{für } |x| < \frac{L}{2}, \\ c_2 e^{-\kappa|x|}, & \text{für } |x| > \frac{L}{2}. \end{cases}$$

Fordern wir Stetigkeit von $\psi(x)$ und $\psi'(x)$ and der Stelle $x = L/2$, so erhalten wir die Gleichungen

$$\begin{aligned}c_1 \cos\left(\frac{kL}{2}\right) &= c_2 e^{-\frac{\kappa L}{2}}, \\c_1 k \sin\left(\frac{kL}{2}\right) &= c_2 \kappa e^{-\frac{\kappa L}{2}}.\end{aligned}$$

Teilen wir nun die zweite Gleichung durch die erste, so erhalten wir

$$\tan\left(\frac{kL}{2}\right) = \frac{\kappa}{k}.$$

k und κ sind Funktionen des Eigenwertes E , so daß diese Gleichung eine transzendente Gleichung für den Energieeigenwert E ist. Wegen

$$\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(-E)}, \quad k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 + E)}$$

ist

$$\kappa = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2} - k^2}$$

und somit

$$\tan\left(\frac{kL}{2}\right) = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2 k^2} - 1}.$$

Führt man die dimensionslosen Größen

$$z = \frac{kL}{2}, \quad z_0 = \frac{L}{2\hbar} \sqrt{2mV_0},$$

ein, so erhält man

$$\tan z = \sqrt{\frac{z_0^2}{z^2} - 1}.$$

Graphisch sieht man nun leicht, daß diese Gleichung nur diskrete Lösungen besitzt. Die Anzahl der Lösungen hängt von V_0 ab. Wir bestimmen die Anzahl wie folgt: Die rechte Seite ist für $z < z_0$ eine monoton fallende Funktion und verschwindet für $z = z_0$. Sie schneidet die Funktion $\tan(z)$ genau

$$1 + \left[\frac{z_0}{\pi} \right],$$

wobei $[x]$ die größte ganze Zahl kleiner oder gleich x angibt. Insbesondere gilt, daß es für $V_0 > 0$ (und somit $z_0 > 0$) mindestens einen gebunden Zustand gibt.

Für die ungeraden Lösungen verläuft die Diskussion völlig analog:

$$\Psi(x) = \begin{cases} c'_1 \sin(kx), & \text{für } |x| < \frac{L}{2}, \\ \text{sign}(x)c'_2 e^{-\kappa|x|}, & \text{für } |x| > \frac{L}{2}. \end{cases}$$

und man findet die transzendente Gleichung

$$-\cot\left(\frac{kL}{2}\right) = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2 k^2} - 1}.$$

Die Anzahl der Lösungen ist

$$\left[\frac{z_0}{\pi} + \frac{1}{2} \right],$$

insbesondere gibt es für

$$z_0 < \frac{\pi}{2}$$

keinen ungeraden Bindungszustand.

3.3 Tunneleffekte

3.3.1 Die Potentialstufe

Wir wollen zunächst eine einfache Potentialstufe, gegeben durch

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & \text{für } x > 0, \\ 0, & \text{für } x < 0, \end{cases}$$

betrachten, wobei wir $V_0 > 0$ voraussetzen. Wir interessieren uns zunächst für Lösungen der Schrödingergleichung zum Energieeigenwert

$$0 \leq E \leq V_0,$$

Lösungen mit $E > V_0$ werden wir in einem zweiten Schritt betrachten. Im Bereich $x < 0$ sind die Lösungen der Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = E\Psi(x), \quad 0 < E,$$

gegeben durch

$$e^{\pm ikx}, \quad k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}.$$

Beim Übergang von der zeitabhängigen Schrödingergleichung zur zeitunabhängigen Schrödingergleichung haben wir einen Faktor

$$e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

abfaktoriert, so daß e^{ikx} eine von links einfallende Welle darstellt, und e^{-ikx} eine nach links auslaufende Welle beschreibt. Für $x > 0$ sind die Lösungen der Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = (E - V_0) \Psi(x), \quad 0 < E < V_0,$$

gegeben durch

$$e^{\pm \kappa x}, \quad \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}.$$

Aufgrund der Normierbarkeit ist nur die exponentiell abfallende Lösung $e^{-\kappa x}$ relevant. Die Lösungen im Bereich $x < 0$ sind durch die Bildung von Wellenpaketen normierbar. Wir beschränken uns hier auf ebene Wellen und setzen für $x < 0$:

$$\Psi(x) = c \left(e^{ikx} + R e^{-ikx} \right),$$

während wir für $x > 0$

$$\Psi(x) = c T e^{-\kappa x}$$

ansetzen. Die Normierungskonstante c ist hier nicht weiter relevant (sie kann bei der Bildung von Wellenpaketen bestimmt werden). Wir werden sie daher nicht weiter berücksichtigen und arbeiten mit

$$\Psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + R e^{-ikx}, & \text{für } x < 0, \\ T e^{-\kappa x}, & \text{für } x > 0. \end{cases}$$

Dies entspricht der Situation, daß wir eine von links einfallende Welle e^{ikx} betrachten, deren Amplitude auf Eins normiert ist. Diese Welle kann an der Potentialstufe reflektiert werden, dies wird durch $R e^{-ikx}$ beschrieben. Ein Teil der Welle kann durch die Potentialstufe durchgehen, und wird durch $T e^{-\kappa x}$ beschrieben. Wir bestimmen nun R und T . Aus der Stetigkeit von $\Psi(x)$ und $\Psi'(x)$ an der Stelle $x = 0$ erhalten wir die Gleichungen

$$\begin{aligned} 1 + R &= T, \\ ik(1 - R) &= -\kappa T, \end{aligned}$$

bzw. aufgelöst nach R und T

$$R = \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa}, \quad T = \frac{2k}{k + i\kappa}.$$

Wir betrachten nun noch den Fall $E > V_0$. Wir wollen weiterhin voraussetzen, daß in der experimentellen Realisierung eine Welle von links einfällt. Für $E > V_0$ ändern sich die Fundamentallösungen im Bereich $x > 0$: Für $x > 0$ und $E > V_0$ sind die Lösungen der Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = (E - V_0) \Psi(x), \quad 0 < V_0 < E,$$

gegeben durch

$$e^{\pm ik'x}, \quad k' = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)}.$$

Für $x > 0$ wollen wir nur eine nach rechts auslaufende Welle betrachten, so daß wir

$$\Psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx}, & \text{für } x < 0, \\ Te^{ik'x}, & \text{für } x > 0. \end{cases}$$

ansetzen. Wir erhalten dann

$$R = \frac{k - k'}{k + k'}, \quad T = \frac{2k}{k + k'}.$$

Gehen wir nun zur zeitabhängigen Schrödingergleichung zurück und betrachten die Wellenfunktion

$$\Psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \Psi(x)$$

und einen Hamiltonoperator der Form

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x).$$

Die **Wahrscheinlichkeitsdichte** $\rho(x, t)$ ist gegeben durch

$$\rho(x, t) = |\Psi(x, t)|^2.$$

Für die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeitsdichte gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) &= \dot{\Psi}(x, t)^* \Psi(x, t) + \Psi(x, t)^* \dot{\Psi}(x, t) = -\frac{1}{i\hbar} (\hat{H}\Psi(x, t)^*) \Psi(x, t) + \frac{1}{i\hbar} \Psi(x, t)^* \hat{H}\Psi(x, t) \\ &= \frac{\hbar}{2mi} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t)^* \right) \Psi(x, t) - \Psi(x, t)^* \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) \right]. \end{aligned}$$

Dies legt die Definition einer **Wahrscheinlichkeitsstromdichte** $j(x, t)$ nahe:

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

Wir erhalten dann eine **Kontinuitätsgleichung**:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} j(x, t) = 0.$$

Für eine Wellenfunktion der Form $\Psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \Psi(x)$ ist zunächst

$$\begin{aligned} \rho(x, t) &= |\Psi(x)|^2 = \rho(x), \\ j(x, t) &= \frac{\hbar}{2mi} \left[\Psi(x)^* \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x) - \left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi(x)^* \right) \Psi(x) \right] = j(x). \end{aligned}$$

Wegen

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x) = 0$$

folgt aus der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial x} j(x) = 0,$$

also $j(x) = \text{const.}$ Wenden wir dies nun auf die Potentialstufe an, so finden wir für $x < 0$

$$\begin{aligned} j &= \frac{\hbar}{2mi} \left[\Psi(x)^* \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x) - \left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi(x)^* \right) \Psi(x) \right] \\ &= \frac{\hbar k}{2m} \left[\left(e^{-ikx} + R^* e^{ikx} \right) \left(e^{ikx} - R e^{-ikx} \right) + \left(e^{-ikx} - R^* e^{ikx} \right) \left(e^{ikx} + R e^{-ikx} \right) \right] \\ &= \frac{\hbar k}{m} \left(1 - |R|^2 \right). \end{aligned}$$

Wir setzen

$$j_{\text{einlaufend}} = \frac{\hbar k}{m}, \quad j_{\text{reflektiert}} = \frac{\hbar k}{m} |R|^2.$$

Für $x > 0$ und $E > V_0$ finden wir

$$j_{\text{transmittiert}} = \frac{\hbar k'}{m} |T|^2,$$

während wir für $x > 0$ und $0 < E < V_0$

$$j_{\text{transmittiert}} = 0$$

erhalten. Man definiert nun einen **Reflexionskoeffizienten** r und einen **Transmissionskoeffizienten** t durch

$$r = \frac{j_{\text{reflektiert}}}{j_{\text{einlaufend}}}, \quad t = \frac{j_{\text{transmittiert}}}{j_{\text{einlaufend}}}.$$

Für $0 < E < V_0$ ist

$$\begin{aligned} r &= |R|^2 = \left| \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa} \right|^2 = 1, \\ t &= 0, \end{aligned}$$

die von links einlaufende Welle wird also vollständig reflektiert.

Bemerkung: Im Gegensatz zur klassischen Physik ist $\rho(x) > 0$ für $x > 0$, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für $x > 0$ ist also ungleich Null. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit fällt mit

x exponentiell ab. Wegen $j_{\text{transmittiert}} = 0$ findet allerdings kein Teilchenfluß in den Bereich $x > 0$ statt.

Für $E > V_0$ erhalten wir

$$r = |R|^2 = \left| \frac{k-k'}{k+k'} \right|^2 = \frac{(k-k')^2}{(k+k')^2},$$

$$t = \frac{k'}{k} |T|^2 = \frac{k'}{k} \left| \frac{2k}{k+k'} \right|^2 = \frac{4kk'}{(k+k')^2}.$$

Offensichtlich ist

$$r+t = 1,$$

oder anders ausgedrückt

$$j_{\text{einlaufend}} = j_{\text{reflektiert}} + j_{\text{transmittiert}}.$$

Bemerkung: Im Fall $E > V_0$ wird das Teilchen mit der Wahrscheinlichkeit r reflektiert. Im Rahmen der klassischen Physik würde keine Reflexion auftreten, das Teilchen würde sich nur mit verminderter Geschwindigkeit nach rechts weiterbewegen.

3.3.2 Die Potentialbarriere

Wir betrachten nun ein Potential der Form

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{für } -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}, \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases}$$

wobei wir $V_0 > 0$ voraussetzen. Wir interessieren uns für Lösungen mit $0 < E < V_0$. Im Rahmen der klassischen Physik würde ein von links einfallendes Teilchen die Potentialbarriere nicht durchdringen können und würde reflektiert. Wir betrachten das Problem nun im Rahmen der Quantenmechanik.

Bemerkung: Für dieses Potential gilt $V(x) = V(-x)$, somit kommutiert der Paritätsoperator \hat{P} mit \hat{H} und wir könnten die Eigenfunktionen zu \hat{H} gleichzeitig als Eigenfunktionen zu \hat{P} wählen. Wir sind daran interessiert, folgenden Sachverhalt zu beschreiben: Für $x < -L/2$ betrachten wir eine Überlagerung von einer einlaufenden Welle mit einer reflektierten Welle, während wir für $x > L/2$ nur eine auslaufende Welle zulassen wollen, d.h. keine zusätzliche von rechts einlaufende Welle betrachten. Diese Randbedingungen sind asymmetrisch, von daher führt die Betrachtung von geraden und ungeraden Funktionen zu keiner Vereinfachung. Stattdessen betrachten wir das Problem als zwei hintereinander angeordnete Potentialstufen.

Zur Lösung betrachten wir die zeitunabhängige Schrödingergleichung separat in den Bereichen $x < -L/2$, $-L/2 < x < L/2$ und $L/2 < x$. Die allgemeine Lösung lautet

$$\Psi(x) = \begin{cases} a_1 e^{ikx} + a_2 e^{-ikx}, & \text{für } x < -\frac{L}{2}, \\ b_1 e^{-\kappa x} + b_2 e^{\kappa x}, & \text{für } -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}, \\ c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx}, & \text{für } \frac{L}{2} < x, \end{cases}$$

wobei

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}, \quad \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}.$$

Wir sind an Lösungen mit $a_1 = 1$ und $c_2 = 0$ interessiert, diese entsprechen der Normierung der von links einlaufenden Welle auf Eins und der Abwesenheit einer von rechts einlaufenden Welle. Die Stetigkeit von $\psi(x)$ und $\psi'(x)$ an der Stelle $x = -L/2$ führt zu

$$\begin{aligned} a_1 e^{-i\frac{\kappa L}{2}} + a_2 e^{i\frac{\kappa L}{2}} &= b_1 e^{\frac{\kappa L}{2}} + b_2 e^{-\frac{\kappa L}{2}}, \\ ik \left(a_1 e^{-i\frac{\kappa L}{2}} - a_2 e^{i\frac{\kappa L}{2}} \right) &= -\kappa \left(b_1 e^{\frac{\kappa L}{2}} - b_2 e^{-\frac{\kappa L}{2}} \right). \end{aligned}$$

Dies können wir auch in Matrixschreibweise aufschreiben:

$$\underbrace{\begin{pmatrix} e^{-i\frac{\kappa L}{2}} & e^{i\frac{\kappa L}{2}} \\ ike^{-i\frac{\kappa L}{2}} & -ike^{i\frac{\kappa L}{2}} \end{pmatrix}}_{A(-L)} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} e^{\frac{\kappa L}{2}} & e^{-\frac{\kappa L}{2}} \\ -\kappa e^{\frac{\kappa L}{2}} & \kappa e^{-\frac{\kappa L}{2}} \end{pmatrix}}_{B(-L)} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix}.$$

Analog liefert die Forderung nach Stetigkeit an der Stelle $x = L/2$ das folgende Gleichungssystem

$$\underbrace{\begin{pmatrix} e^{i\frac{\kappa L}{2}} & e^{-i\frac{\kappa L}{2}} \\ ike^{i\frac{\kappa L}{2}} & -ike^{-i\frac{\kappa L}{2}} \end{pmatrix}}_{A(L)} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} e^{-\frac{\kappa L}{2}} & e^{\frac{\kappa L}{2}} \\ -\kappa e^{-\frac{\kappa L}{2}} & \kappa e^{\frac{\kappa L}{2}} \end{pmatrix}}_{B(L)} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix}.$$

Somit erhalten wir

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = A(-L)^{-1} B(-L) B(L)^{-1} A(L) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}.$$

Die inversen Matrizen sind leicht berechnet:

$$\begin{aligned} A(-L)^{-1} &= \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\kappa L}{2}} & e^{i\frac{\kappa L}{2}} \\ ike^{-i\frac{\kappa L}{2}} & -ike^{i\frac{\kappa L}{2}} \end{pmatrix}^{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^{i\frac{\kappa L}{2}} & \frac{1}{ik} e^{i\frac{\kappa L}{2}} \\ e^{-i\frac{\kappa L}{2}} & -\frac{1}{ik} e^{-i\frac{\kappa L}{2}} \end{pmatrix} \\ B(L)^{-1} &= \begin{pmatrix} e^{-\frac{\kappa L}{2}} & e^{\frac{\kappa L}{2}} \\ -\kappa e^{-\frac{\kappa L}{2}} & \kappa e^{\frac{\kappa L}{2}} \end{pmatrix}^{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^{\frac{\kappa L}{2}} & -\frac{1}{\kappa} e^{\frac{\kappa L}{2}} \\ -e^{-\frac{\kappa L}{2}} & \frac{1}{\kappa} e^{-\frac{\kappa L}{2}} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Ausmultiplikation ergibt dann

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\cosh(\kappa L) + \frac{i\varepsilon}{2} \sinh(\kappa L)) e^{ikL} & \frac{i\eta}{2} \sinh(\kappa L) \\ -\frac{i\eta}{2} \sinh(\kappa L) & (\cosh(\kappa L) - \frac{i\varepsilon}{2} \sinh(\kappa L)) e^{-ikL} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix},$$

wobei

$$\varepsilon = \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}, \quad \eta = \frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}$$

gesetzt wurde. $a_1 = 1$ und $c_2 = 0$ liefert dann

$$c_1 = \frac{e^{-ikL}}{\cosh(\kappa L) + \frac{i\varepsilon}{2} \sinh(\kappa L)},$$

$$a_2 = -\frac{i\eta}{2} \sinh(\kappa L) c_1.$$

Betrachten wir nun die Wahrscheinlichkeitsstromdichten für $x < -L/2$ und $x > L/2$ so finden wir

$$x < -\frac{L}{2} : j = \frac{\hbar k}{m} (1 - |a_2|^2),$$

$$x > \frac{L}{2} : j = \frac{\hbar k}{m} |c_1|^2.$$

Somit ist der Transmissionskoeffizient

$$t = \frac{j_{\text{transmittiert}}}{j_{\text{einlaufend}}} = |c_1|^2 = \frac{1}{\cosh^2(\kappa L) + \frac{\varepsilon^2}{4} \sinh^2(\kappa L)} = \frac{1}{1 + \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{4}\right) \sinh^2(\kappa L)}$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{\eta^2}{4} \sinh^2(\kappa L)},$$

hierbei haben wir $\cosh^2 x = 1 + \sinh^2 x$ und $\eta^2 = 4 + \varepsilon^2$ ausgenutzt. Der Transmissionskoeffizient ist ungleich Null, daher haben wir in der Quantenmechanik eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen trotz der Bedingung $E < V_0$ die Potentialbarriere durchdringt. Dies wird als **Tunneleffekt** bezeichnet.

3.4 Streuzustände am Potentialtopf bzw. an der Potentialbarriere

Als letztes Beispiel betrachten wir Streuzustände am Potentialtopf bzw. an der Potentialbarriere. Das Potential ist durch

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{für } -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}, \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases}$$

gegeben, wobei für den Potentialtopf $V_0 < 0$ und für die Potentialbarriere $V_0 > 0$ gilt. Wir betrachten beide Fälle simultan. Die Streuzustände sind durch

$$E > \max(0, V_0)$$

charakterisiert. Die allgemeine Lösung der stationären Schrödingergleichung lautet nun

$$\Psi(x) = \begin{cases} a_1 e^{ikx} + a_2 e^{-ikx}, & \text{für } x < -\frac{L}{2}, \\ b_1 e^{ik'x} + b_2 e^{-ik'x}, & \text{für } -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}, \\ c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx}, & \text{für } \frac{L}{2} < x, \end{cases}$$

wobei

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}, \quad k' = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)}.$$

Vergleichen wir diese Lösung mit der im vorherigen Kapitel diskutierten Lösung der Potentialbarriere im Falle $0 < E < V_0$, so sehen wir, daß wir die jetzige Lösung aus der vorherigen Lösung durch die Substitution

$$\kappa \rightarrow -ik'$$

erhalten. Insbesondere können wir die Argumentation bezüglich den Stetigkeitsbedingungen übernehmen und erhalten sofort

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\cos(k'L) - \frac{i\varepsilon'}{2} \sin(k'L) \right) e^{ikL} & -\frac{i\eta'}{2} \sin(k'L) \\ \frac{i\eta'}{2} \sin(k'L) & \left(\cos(k'L) + \frac{i\varepsilon'}{2} \sin(k'L) \right) e^{-ikL} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix},$$

wobei nun

$$\varepsilon' = \frac{k'}{k} + \frac{k}{k'}, \quad \eta' = \frac{k'}{k} - \frac{k}{k'}$$

ist. Setzen wir wieder $a_1 = 1$ und $c_2 = 0$, so erhalten wir für c_1

$$c_1 = \frac{e^{-ikL}}{\cos(k'L) - \frac{i\varepsilon'}{2} \sin(k'L)}.$$

Der Transmissionskoeffizient ist somit

$$\begin{aligned} t &= |c_1|^2 = \frac{1}{\cos^2(k'L) + \frac{\varepsilon'^2}{4} \sin^2(k'L)} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\varepsilon'^2}{4} - 1 \right) \sin^2(k'L)} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{\eta'^2}{4} \sin^2(k'L)}. \end{aligned}$$

Wir wollen nun den Transmissionskoeffizienten t als Funktion von E diskutieren. Es ist

$$\eta'^2 = \left(\frac{k'}{k} - \frac{k}{k'} \right)^2 = \frac{k'^2}{k^2} + \frac{k^2}{k'^2} - 2 = \frac{E - V_0}{E} + \frac{E}{E - V_0} - 2 = \frac{V_0^2}{E(E - V_0)},$$

und somit

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

Für $E > \max(0, V_0)$ ist

$$\frac{V_0^2}{4E(E - V_0)} \sin^2 \left(\frac{L}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)} \right) \geq 0,$$

und somit gilt

$$0 \leq t(E) \leq 1.$$

Für

$$\frac{L}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)} = n\pi, \quad n \in \mathbb{N}$$

nimmt der Transmissionskoeffizient das Maximum $t(E) = 1$ an. Dies tritt bei den Energiewerten

$$E = V_0 + \frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi\hbar}{L} \right)^2$$

auf. (Liegt ein Potentialtopf vor, so ist V_0 negativ und n muß hinreichend groß sein, so daß die Bedingung $E > 0$ erfüllt ist.) Die Maxima des Transmissionskoeffizienten werden als **Resonanzen** bezeichnet. Anschaulich läßt sich eine Resonanz wie folgt verstehen: Das Potential besteht aus zwei Potentialstufen. An jeder Stufe kann sowohl Reflexion als auch Transmission auftreten. Im Falle einer von links einfallenden Welle überlagern sich im Falle der Resonanz für $x > L/2$ die transmittierten Wellen konstruktiv, während sich die reflektierten Wellen für $x < -L/2$ destruktiv überlagern.

4 Mathematische Formulierung der Quantenmechanik

In diesem Kapitel werden wir die Prinzipien der Quantenmechanik etwas formaler fassen.

4.1 Hilberträume

Wir beginnen mit einer Diskussion von Vektorräumen. Wir setzen im Weiteren immer voraus, daß wir einen Vektorraum über den komplexen Zahlen \mathbb{C} betrachten. Wir machen allerdings keine Einschränkung bezüglich der Dimensionalität des Vektorraumes, d.h. wir betrachten sowohl endlich dimensionale als auch unendlich dimensionale Vektorräume.

Als erstes betrachten wir einen **normierten Vektorraum**, d.h. einen Vektorraum V , auf dem eine **Norm** definiert ist. Unter einer Norm versteht man eine Abbildung

$$\|\cdot\| : V \rightarrow \mathbb{R}_0^+,$$

die die folgenden Eigenschaften erfüllt ($c \in \mathbb{C}$, $x, y \in V$):

$$\begin{aligned} (N1) \quad & \|cx\| = |c| \|x\|, \\ (N2) \quad & \|x + y\| \leq \|x\| + \|y\|, \\ (N3) \quad & \|x\| > 0 \quad \text{für } x \neq 0. \end{aligned}$$

Ein Spezialfall normierter Vektorräume sind Vektorräume auf denen ein Skalarprodukt (oder etwas genauer: eine positiv definite Hermitsche Form) definiert ist. Dies ist eine Abbildung

$$\langle \cdot | \cdot \rangle : V \times V \rightarrow \mathbb{C},$$

welche für $c \in \mathbb{C}$ und $x, y, z \in V$

- (S1) $\langle x|cy \rangle = c\langle x|y \rangle,$
- (S2) $\langle x|y+z \rangle = \langle x|y \rangle + \langle x|z \rangle,$
- (S3) $\langle y|x \rangle = \langle x|y \rangle^*,$
- (S4) $\langle x|x \rangle > 0$ für $x \neq 0$

erfüllt. Vektorräume mit einem Skalarprodukt nennt man **Prähilberträume**, oder im Falle des Grundkörpers \mathbb{C} auch **unitäre Vektorräume**.

Jeder Prähilbertraum ist automatisch ein normierter Raum, hierzu setzt man

$$\|x\| = \sqrt{\langle x|x \rangle}.$$

Betrachten wir nun wieder einen normierten Vektorraum und darin eine Folge x_1, x_2, x_3, \dots . Wir bezeichnen eine Folge als **Cauchyfolge**, falls es zu jedem $\varepsilon > 0$ ein $N \in \mathbb{N}$ gibt, so daß

$$\|x_n - x_m\| < \varepsilon \quad \forall n, m \geq N.$$

Sei nun (x_n) eine Cauchyfolge im normierten Vektorraum V . Wir bezeichnen den normierten Vektorraum V als **vollständig**, falls für jede Cauchyfolge in V gilt

$$\lim_{n \rightarrow \infty} x_n \in V,$$

oder etwas ausführlicher: es gibt ein $x \in V$, so daß

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|x_n - x\| = 0.$$

Ein vollständiger normierter Vektorraum wird als **Banachraum** bezeichnet.

Für die Physik sind insbesondere die Vektorräume interessant, bei denen die Norm von einem Skalarprodukt kommt. Unter einem **Hilbertraum** verstehen wir einen vollständigen Prähilbertraum.

Zusammenfassend haben wir also

| | mit Norm | mit Skalarprodukt (automatisch mit Norm) |
|-------------------|-----------------|---|
| nicht vollständig | normierter Raum | Prähilbertraum |
| vollständig | Banachraum | Hilbertraum |

Sei V ein normierter Vektorraum. Wir bezeichnen eine Teilmenge $S \subseteq V$ als **dicht** in V , falls $\bar{S} = V$, d.h. jedes Element von $x \in V$ läßt sich beliebig genau durch Elemente von S approximieren. Wir bezeichnen V als **separabel**, falls er eine abzählbare dichte Teilmenge enthält. Betrachten wir nun einen Prähilbertraum, also einen Vektorraum mit einem Skalarprodukt. Wir bezeichnen eine abzählbare Teilmenge $B = (e_1, e_2, \dots) \subseteq V$ als ein **Orthonormalsystem**, falls

$$\langle e_i|e_j \rangle = \delta_{ij}$$

gilt. Wir bezeichnen ein Orthonormalsystem als eine **Orthonormalbasis**, falls sich jedes $x \in V$ durch

$$x = \sum_{i=1}^{\infty} \langle e_i | x \rangle e_i$$

darstellen läßt. Aus der Mathematik haben wir nun den folgenden Satz: Ein unendlichdimensionaler Prähilbertraum ist genau dann separabel, wenn er eine abzählbare Orthonormalbasis besitzt.

Wir haben bereits ein nicht-triviales Beispiel für einen Hilbertraum kennengelernt, dies ist der Raum $L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$ aller quadratintegrierbaren komplexwertigen Funktionen. Klarerweise ist dies zunächst ein Vektorraum. Für $f, g \in L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$ ist auch

$$f + g \in L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C}).$$

Das Nullelement ist die Funktion

$$\begin{aligned} 0 &: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}, \\ x &\rightarrow 0, \end{aligned}$$

das zu f negative Element ist die Funktion $(-f)$ und es gilt $f + g = g + f$. Somit bildet die Menge $L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$ bezüglich der Verknüpfung “+” eine abelsche Gruppe. Die Multiplikation mit komplexen Zahlen ist assoziativ und distributiv:

$$\begin{aligned} (c_1 \cdot c_2) \cdot f &= c_1 \cdot (c_2 \cdot f), \\ (c_1 + c_2) \cdot f &= c_1 \cdot f + c_2 \cdot f, \\ c \cdot (f_1 + f_2) &= c \cdot f_1 + c \cdot f_2, \quad c, c_1, c_2 \in \mathbb{C}, \quad f, f_1, f_2 \in L^2. \end{aligned}$$

Weiterhin gilt $1 \cdot f = f$.

Das Skalarprodukt auf $L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$ ist durch

$$(f, g) = \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x)^* g(x)$$

definiert. Die Axiome (S1)-(S3) sind klarerweise erfüllt. Das Axiom

$$(f, f) > 0 \quad \text{für } f \neq 0$$

verdient eine Bemerkung: Für die Nullfunktion gilt

$$(0, 0) = 0.$$

Sei nun $\tilde{0}$ eine Funktion, die sich von der Nullfunktion nur auf einer Nullmenge unterscheidet. (Beispielsweise $\tilde{0}(x) = 1$ für $x = 42$ und $\tilde{0}(x) = 0$ sonst.) Dann ist auch

$$(\tilde{0}, \tilde{0}) = 0.$$

Wir betrachten daher streng genommen Äquivalenzklassen von Funktionen, die bis auf Nullmengen übereinstimmen. Die Vollständigkeit zeigt man am einfachsten, indem man von einer bekannten Orthonormalbasis ausgeht.

4.2 Operatoren

Wir haben bereits Operatoren auf dem Raum $L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$ kennengelernt. Nun wollen wir dies auf allgemeine Hilberträume verallgemeinern. Es sei V ein Hilbertraum und $D \subseteq V$ (Definitionsbereich) ein Teilraum von V . (Für einen Teilraum gilt: Jede endliche Linearkombination von Elementen aus D ist wieder in D .) Eine Abbildung

$$\hat{O} : D \rightarrow V$$

bezeichnen wir als einen **linearen Operator**, falls gilt

$$\hat{O}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \hat{O} f_1 + c_2 \hat{O} f_2, \quad f_1, f_2 \in D, \quad c_1, c_2 \in \mathbb{C}.$$

Man beachte, daß nicht vorausgesetzt wird, daß \hat{O} auf ganz V definiert ist. Man bezeichnet einen Operator als **dicht definiert**, falls $\overline{D} = V$.

Gibt es eine Konstante $c \geq 0$, so daß

$$\|\hat{O}f\| \leq c\|f\| \quad \forall f \in D,$$

so bezeichnen wir den Operator \hat{O} als **beschränkt**. Beschränkte Operatoren spielen in der Funktionalanalysis eine wichtige Rolle, da man ihnen eine Norm zuordnen kann. Man definiert

$$\|\hat{O}\| = \{ \sup \|\hat{O}f\| \mid f \in D \text{ mit } \|f\| = 1 \}.$$

Gibt es keine solche Konstante c , so bezeichnet man den Operator \hat{O} als **unbeschränkt**. In der Quantenmechanik treten sowohl beschränkte als auch unbeschränkte Operatoren auf. Man kann beispielsweise zeigen, daß der Ortsoperator \hat{x} als auch der Impulsoperator \hat{p} nicht beschränkt sind. Wir betrachten hierzu

$$f(x) = e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2}}.$$

Es ist

$$\|f\|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx |f(x)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-(x-x_0)^2} = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi}.$$

und

$$\begin{aligned} \|\hat{x}f\|^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx |xf(x)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-(x-x_0)^2} = \int_{-\infty}^{\infty} dx (x+x_0)^2 e^{-x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} dx (x^2 + x_0^2) e^{-x^2} \\ &= \left(\frac{1}{2} + x_0^2 \right) \sqrt{\pi}. \end{aligned}$$

Angenommen, es gäbe ein $c > 0$, so daß

$$\|\hat{x}f\|^2 \leq c^2 \|f\|^2 \quad \forall f \in D,$$

Setzt man nun $x_0 = c$, so erhält man einen Widerspruch, Daher ist der Operator \hat{x} nicht beschränkt. Auch für den Impulsoperator \hat{p} läßt sich die Unbeschränktheit durch ein analoges Beispiel zeigen.

Wir wollen nun allgemein den adjungierten Operator definieren. Dazu betrachten wir einen Operator

$$\hat{O} : D \rightarrow V,$$

der dicht definiert ist. Sei nun $D^\dagger \subseteq V$ die Menge der $f \in V$, so daß es ein $h \in V$ gibt mit

$$\langle f | \hat{O}g \rangle = \langle h | g \rangle.$$

Dann ist D^\dagger ein Teilraum von V und zu jedem $f \in D^\dagger$ gibt es genau ein $h \in V$, das die obige Bedingung erfüllt. Daher können wir setzen:

$$\begin{aligned} \hat{O}^\dagger : D^\dagger &\rightarrow V, \\ f &\rightarrow h = \hat{O}^\dagger f. \end{aligned}$$

Dies definiert einen linearen Operator, den man als den zu \hat{O} **adjungierten Operator** bezeichnet. Für den adjungierten Operator gilt

$$\langle f | \hat{O}g \rangle = \langle \hat{O}^\dagger f | g \rangle.$$

Wir bezeichnen einen Operator \hat{O} als **hermitisch** oder **selbstadjungiert**, falls

$$\hat{O}^\dagger = \hat{O},$$

d.h.

$$D^\dagger = D, \quad \text{und} \quad \hat{O}^\dagger f = \hat{O}f \quad \forall f \in D.$$

Wir haben bereits früher gezeigt, daß die Eigenwerte eines hermiteschen Operators reell sind und Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten orthogonal sind.

Eine Teilmenge $U \subseteq V$ eines Hilbertraumes V bezeichnen wir als einen **Unterraum**, falls

$$(U1) \quad U \text{ ein Teilraum von } V \text{ ist,}$$

$$(U2) \quad U \text{ in } V \text{ abgeschlossen ist.}$$

Ist U ein Unterraum von V , so bezeichnen wir mit U^\perp das **orthogonale Komplement** von U ,

$$U^\perp = \{f \in V | \langle g, f \rangle = 0 \quad \forall g \in U\},$$

d.h. alle Vektoren $f \in V$, die zu allen Elementen aus U orthogonal sind.

Ist U ein Unterraum von V , so können wir jeden Vektor $f \in V$ eindeutig schreiben als

$$f = f_{||} + f_{\perp}, \quad \text{wobei} \quad f_{||} \in U \quad \text{und} \quad f_{\perp} \in U^\perp.$$

Sei nun (e_1, e_2, \dots) eine Orthonormalbasis des Unterraumes U . Wir definieren einen Operator $\hat{P} : V \rightarrow V$ durch

$$\hat{P}f = \sum_i \langle e_i | f \rangle e_i.$$

Man bezeichnet \hat{P} als einen **Projektionsoperator**. Man zeigt leicht, daß

$$\hat{P}\hat{P}f = \hat{P}f$$

gilt:

$$\hat{P}\hat{P}f = \hat{P} \left(\sum_j \langle e_j | f \rangle e_j \right) = \sum_{i,j} \langle e_i | e_j \rangle \langle e_j | f \rangle e_i = \sum_{i,j} \delta_{ij} \langle e_j | f \rangle e_i = \sum_i \langle e_i | f \rangle e_i = \hat{P}f.$$

Auch sieht man leicht, daß Projektionsoperatoren hermitisch sind:

$$\hat{P}^\dagger = \hat{P}.$$

Hierzu betrachten wir

$$\langle \hat{P}f | g \rangle = \sum_i \langle e_i | f \rangle^* \langle e_i | g \rangle = \sum_i \langle f | e_i \rangle \langle e_i | g \rangle = \langle f | \hat{P}g \rangle.$$

Um die Wirkung des Projektionsoperators zu veranschaulichen, betrachten wir ein endlich dimensionales Beispiel. Es sei

$$V = \langle e_1, e_2, e_3 \rangle \quad \text{und} \quad U = \langle e_1, e_2 \rangle.$$

Wir betrachten V ausgestattet mit dem kanonischen Skalarprodukt $\langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij}$. Weiter sei

$$f = 5e_1 + 3e_2 + 7e_3.$$

Dann ist

$$\hat{P}f = \sum_{i=1}^2 \langle e_i | f \rangle e_i = \langle e_1 | f \rangle e_1 + \langle e_2 | f \rangle e_2 = 5e_1 + 3e_2.$$

Beachte, daß die Summe nur über die Basisvektoren von U läuft. Der Operator \hat{P} projiziert also auf den Unterraum U .

Als letzter Fall betrachten wir noch Operatoren

$$\hat{U} : V \rightarrow V,$$

die die Norm erhalten:

$$\|\hat{U}f\| = \|f\| \quad \forall f \in V.$$

Diese Operatoren sind klarerweise beschränkt. Ist darüberhinaus der Wertebereich ganz V , d.h. der Operator \hat{U} ist surjektiv, so bezeichnet man \hat{U} als einen **unitären Operator**. Unitäre Operatoren haben die folgenden Eigenschaften:

- Zu jeden unitären Operator \hat{U} gibt es einen inversen Operator \hat{U}^{-1} und einen adjungierten Operator \hat{U}^\dagger und es gilt

$$\hat{U}^{-1} = \hat{U}^\dagger.$$

- Somit ist

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

- Sind \hat{U} und \hat{V} zwei unitäre Operatoren, so ist

$$(\hat{U}\hat{V})^\dagger = \hat{V}^\dagger \hat{U}^\dagger.$$

Beispiel: Wir betrachten einen Hamiltonoperator \hat{H} , der zeitunabhängig sein soll und setzen

$$\hat{U} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right).$$

\hat{U} erhält die Norm: Für eine Wellenfunktion ψ gilt

$$\|\hat{U}\psi\| = \|\psi\|.$$

Desweiteren ist

$$\hat{U}^{-1} = \hat{U}^\dagger = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right).$$

Da der inverse Operator \hat{U}^{-1} existiert, ist insbesondere \hat{U} surjektiv und somit ist gezeigt, daß \hat{U} ein unitärer Operator ist. Der Operator \hat{U} beschreibt die zeitliche Entwicklung eines quantenmechanischen Zustandes. Setzen wir

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

so ist $\psi(x,t)$ eine Lösung der Schrödingergleichung

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

wie man leicht zeigt:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}(t)\psi(x,0) = \hat{H}\hat{U}(t)\psi(x,0) = \hat{H}\psi(x,t).$$

Man bezeichnet \hat{U} als Zeitevolutionsoperator.

Bemerkung: Ist \hat{H} nicht zeitunabhängig, so definiert man den Evolutionsoperator durch ein **zeitgeordnetes** Produkt:

$$\begin{aligned} \hat{U}(t) &= T \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 \hat{H}(t_1) \right) \\ &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 \hat{H}(t_1) + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t dt_1 \hat{H}(t_1) \int_0^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_2) \\ &\quad + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_0^t dt_1 \hat{H}(t_1) \int_0^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_2) \int_0^{t_2} dt_3 \hat{H}(t_3) + \dots \end{aligned}$$

4.3 Dirac-Notation

In den Beispielen, die wir bisher betrachtet haben wird ein Zustand in der Quantenmechanik durch eine Wellenfunktion $\psi(x)$ beschrieben. Die Wellenfunktion $\psi(x)$ ist quadratintegrabel und somit ein Vektor im Hilbertraum L^2 . Etwas abstrakter können wir die obige Aussage umformulieren: In der Quantenmechanik werden Zustände durch Vektoren in einem Hilbertraum beschrieben.

Wir führen nun die Bra-Ket-Notation von Dirac ein. Anstelle von $\psi(x)$ verwenden wir die Schreibweise

$$|\psi\rangle$$

für Vektoren des Hilbertraumes. Wir bezeichnen $|\psi\rangle$ als einen **Ket-Vektor**. Während $\psi(x)$ die Ortsraumdarstellung impliziert, ist die Schreibweise $|\psi\rangle$ unabhängig von einer Darstellung. Bezeichnet $\psi_n(x)$ die Eigenfunktion eines Operators mit der (diskreten) Quantenzahl n , so verwenden wir anstelle von $|\psi_n\rangle$ die Kurzschreibweise

$$|n\rangle.$$

Diese Kurzschreibweise gilt analog für Eigenfunktionen zu kontinuierlichen Eigenwerten, so notieren wir beispielsweise die Impulseigenfunktionen $\psi_p(x)$ durch

$$|p\rangle.$$

Analoges gilt für den Fall, daß eine Wellenfunktion gleichzeitig Eigenfunktion von mehreren Operatoren ist und durch mehrere Quantenzahlen charakterisiert wird. Beispielsweise verwenden wir für $\psi_{n,l,m}(x)$ die Schreibweise

$$|n, l, m\rangle.$$

Zu einem gegebenen Hilbertraum V können wir auch den dualen Raum V^* betrachten, das ist die Menge aller beschränkten linearen Abbildungen

$$f^* : V \rightarrow \mathbb{C}.$$

Hierbei bedeutet die Beschränktheit, daß es eine Konstante $c > 0$ gibt, so daß

$$|f^*(g)| \leq c \|g\|, \quad \forall g \in V.$$

Der Rieszsche Darstellungssatz besagt, daß es zu jedem beschränkten linearen Funktional $f^* : V \rightarrow \mathbb{C}$ ein eindeutiges $f \in V$ gibts, so daß

$$f^*(g) = \langle f | g \rangle \quad \forall g \in V.$$

und für die Operatornorm $\|f^*\|$ gilt

$$\|f^*\| = \|f\|.$$

In anderen Worten, V^* und V sind isometrisch isomorph. Daher unterscheiden wir auch nicht weiter zwischen f^* und f . In Bezug auf Wellenfunktionen liegt dies die folgende Definition nahe: Elemente aus dem dualen Raum V^* notieren wir mit

$$\langle \psi |$$

und bezeichnen sie als **Bra-Vektoren**. Die Elemente $\langle \psi |$ sind beschränkte lineare Funktionale, die auf Elemente $|\xi\rangle \in V$ angewandt werden können. Die Notation ist dabei so gewählt, daß

$$\langle \psi | (|\xi\rangle) = \langle \psi | \xi \rangle$$

gilt. Hierbei steht auf der linken Seite das Funktional, das auf den Vektor $|\xi\rangle$ angewandt wird, auf der rechten Seite steht das Skalarprodukt des Hilbertraumes. Aufgrund des oben erwähnten Isomorphismuses zwischen V^* und V können wir $\langle \psi |$ mit einem Vektor aus V identifizieren, der dann im ersten Argument des Skalarproduktes auftritt.

Wir veranschaulichen dies an zwei Beispielen: Im ersten Beispiel betrachten wir einen endlich dimensional Hilbertraum der Dimension 2 mit einer Orthonormalbasis (e_1, e_2) . (Im Rahmen unserer neuen Notation schreiben wir diese Basis auch als $(e_1, e_2) = (|1\rangle, |2\rangle)$). Bezüglich dieser Basis sei die Koordinatendarstellung eines Vektors

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} 1 + 2i \\ 3 + 4i \end{pmatrix}.$$

$\langle \psi |$ ist eine Linearform, deren Koordinatendarstellung bezüglich der Basis des Dualraums $(e_1^*, e_2^*) = ({}^{\langle}1|, {}^{\langle}2|)$ gegeben ist durch

$$\langle \psi | = (1 - 2i, 3 - 4i).$$

Üblicherweise werden duale Vektoren als Zeilenvektoren notiert, während man für Vektoren Spalten verwendet. Somit ist

$$\begin{aligned} \langle \psi | (|\psi\rangle) &= ((1 - 2i)e_1^* + (3 - 4i)e_2^*) ((1 + 2i)e_1 + (3 + 4i)e_2) \\ &= (1 - 2i)(1 + 2i)e_1^*(e_1) + (3 - 4i)(3 + 4i)e_2^*(e_2) = 1 + 4 + 9 + 16 = 30. \end{aligned}$$

Andererseits haben wir für das übliche Skalarprodukt in einem endlichen unitären Vektorraum

$$\langle \psi | \psi \rangle = |1 + 2i|^2 + |3 + 4i|^2 = 30.$$

Als zweites Beispiel betrachten wir den unendlich dimensionalen Hilbertraum $L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$ mit einer Orthonormalbasis gegeben durch die Funktionen $(|1\rangle, |2\rangle, \dots) = (\psi_1(x), \psi_2(x), \dots)$. Es sei $|\psi\rangle = \psi(x)$ ein Element des L^2 . Der Bra-Vektor $\langle \psi |$ ist dann die (beschränkte) Linearform

$$\langle \psi | = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x)^* \bullet,$$

wobei der Punkt andeutet, daß wenn diese Linearform auf ein Element $|\xi\rangle = \xi(x)$ des L^2 angewandt wird, an dieser Stelle $\xi(x)$ eingesetzt wird.

Die Dirac-Notation hat den Vorteil, daß sich die Orthogonalitätsrelationen und die Vollständigkeitsrelationen besonders einfach aufschreiben lassen. Es sei $|1\rangle, |2\rangle, \dots$ eine abzählbare Orthonormalbasis eines Hilbertraumes. Die Orthogonalitätsrelation lautet dann

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

Die Vollständigkeitsrelation lautet

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = 1.$$

Wir betrachten auch noch den Fall eines kontinuierlichen Spektrums. Bilden die $|v\rangle$ ein vollständiges Funktionensystem, wobei v eine kontinuierliche Variable ist, so lautet die Vollständigkeitsrelation

$$\int dv |v\rangle \langle v| = 1.$$

Enthält das Spektrum sowohl einen diskreten als auch einen kontinuierlichen Anteil, so lautet die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_n |n\rangle \langle n| + \int dv |v\rangle \langle v| = 1.$$

Für Operatoren verwenden wir die Notation

$$\langle \psi | \hat{O} | \xi \rangle = \langle \psi | \hat{O} \xi \rangle.$$

Dies definiert den Ausdruck auf der linken Seite durch die Wirkung von \hat{O} auf $|\xi\rangle$. Desweiteren definieren wir die Wirkung von \hat{O} auf $\langle \psi |$ durch

$$\langle \psi | \hat{O} = \langle \psi | \hat{O} \cdot 1 = \sum_n \langle \psi | \hat{O} | n \rangle \langle n |,$$

wobei wir angenommen haben, daß die $|n\rangle$ eine Orthonormalbasis des Hilbertraumes und damit insbesondere ein vollständiges Funktionensystem bilden. Die Definitionen der Wirkung des Operators \hat{O} nach links und nach rechts sind miteinander verträglich, denn es ist

$$(\langle \psi | \hat{O} | \xi \rangle) = \sum_n \langle \psi | \hat{O} | n \rangle \langle n | \xi \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \xi \rangle = \langle \psi | \hat{O} \xi \rangle.$$

Es wieder $|1\rangle, |2\rangle, \dots$ eine Orthonormalbasis eines Hilbertraumes V und \hat{O} ein Operator. Wir definieren die **Matrixelemente** O_{nm} des Operators \hat{O} in der Basis $|1\rangle, |2\rangle, \dots$ durch

$$O_{nm} = \langle n | \hat{O} | m \rangle.$$

Kennen wir alle Matrixelemente eines Operators, so können wir den Operator rekonstruieren. Es ist

$$\hat{O} = \sum_{n,m} O_{nm} |n\rangle \langle m|.$$

Der Beweis ist relativ einfach

$$\begin{aligned} \sum_{n,m} O_{nm} |n\rangle \langle m| &= \sum_{n,m} \langle n | \hat{O} | m \rangle |n\rangle \langle m| = \sum_{n,m} |n\rangle \langle n | \hat{O} | m \rangle \langle m| \\ &= \left(\sum_n |n\rangle \langle n| \right) \hat{O} \left(\sum_m |m\rangle \langle m| \right) = 1 \cdot \hat{O} \cdot 1 = \hat{O}. \end{aligned}$$

Wir betrachten noch den Fall eines Basiswechsels. Es sei V ein Hilbertraum und sowohl $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$ als auch $|\xi_1\rangle, |\xi_2\rangle, \dots$ eine Orthonormalbasis. Wir können jeden Basisvektor $|\xi_m\rangle$ als eine Linearkombination der Basisvektoren $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$ ausdrücken:

$$|\xi_m\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \langle \psi_n | \xi_m \rangle |\psi_n\rangle$$

Wir setzen

$$S_{nm} = \langle \psi_n | \xi_m \rangle$$

und definieren einen Operator \hat{S} durch

$$\hat{S} = \sum_{n,m} S_{nm} |\psi_n\rangle \langle \psi_m| = \sum_{n,m} S_{nm} |\xi_n\rangle \langle \xi_m| = \sum_n |\xi_n\rangle \langle \psi_n|.$$

Der Operator \hat{S} bildet $|\psi_j\rangle$ auf $|\xi_j\rangle$ ab:

$$\hat{S} |\psi_j\rangle = \sum_n |\xi_n\rangle \langle \psi_n | \psi_j \rangle = \sum_n |\xi_n\rangle \delta_{nj} = |\xi_j\rangle.$$

Weiter ist

$$\hat{S}^\dagger = \left(\sum_n |\xi_n\rangle \langle \psi_n| \right)^\dagger = \sum_n |\psi_n\rangle \langle \xi_n|$$

und somit

$$\begin{aligned}\hat{S}\hat{S}^\dagger &= \left(\sum_n |\xi_n\rangle\langle\psi_n| \right) \left(\sum_m |\psi_m\rangle\langle\xi_m| \right) = \sum_{n,m} |\xi_n\rangle\langle\psi_n|\psi_m\rangle\langle\xi_m| = \sum_n |\xi_n\rangle\langle\xi_n| = 1, \\ \hat{S}^\dagger\hat{S} &= \left(\sum_n |\psi_n\rangle\langle\xi_n| \right) \left(\sum_m |\xi_m\rangle\langle\psi_m| \right) = \sum_{n,m} |\psi_n\rangle\langle\xi_n|\xi_m\rangle\langle\psi_m| = \sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| = 1.\end{aligned}$$

Der Operator \hat{S} ist also unitär.

Es sei $|\phi\rangle$ ein beliebiger Vektor. In der Basis $B = (|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots)$ habe er die Darstellung

$$|\phi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle,$$

während er in der Basis $B' = (|\xi_1\rangle, |\xi_2\rangle, \dots)$ die Darstellung

$$|\phi\rangle = \sum_m c'_m |\xi_m\rangle$$

habe. Bei einem Basiswechsel von B nach B' transformieren sich die Koeffizienten wie folgt:

$$c'_m = \sum_n c_n S_{nm}^* = \sum_n (S^\dagger)_{mn} c_n.$$

Dies sieht man leicht, indem man zunächst $|\psi_n\rangle$ in der Basis B' ausdrückt:

$$|\psi_n\rangle = \sum_m \langle\xi_m|\psi_n\rangle |\xi_m\rangle = \sum_m \langle\psi_n|\xi_m\rangle^* |\xi_m\rangle = \sum_m S_{nm}^* |\xi_m\rangle.$$

Dann ist

$$\sum_n c_n |\psi_n\rangle = \sum_{n,m} c_n S_{nm}^* |\xi_m\rangle = \sum_m \underbrace{\left(\sum_n c_n S_{nm}^* \right)}_{c'_m} |\xi_m\rangle.$$

Es sei weiter \hat{O} ein Operator mit den Matrixelementen O_{nm} in der Basis B und den Matrixelementen O'_{rs} in der Basis B' . Bei einem Basiswechsel von B nach B' transformieren sich die Matrixelemente mit

$$\langle\xi_r| = \sum_n \langle\psi_n| S_{nr}^*, \quad |\xi_s\rangle = \sum_m |\psi_m\rangle S_{ms}$$

wie folgt:

$$O'_{rs} = \langle\xi_r|\hat{O}|\xi_s\rangle = \sum_{n,m} S_{nr}^* \langle\psi_n|\hat{O}|\psi_m\rangle S_{ms} = \sum_{n,m} S_{nr}^* O_{nm} S_{ms} = \sum_{n,m} (S^\dagger)_{rn} O_{nm} S_{ms}.$$

4.4 Vollständiger Satz von Observablen

Wir betrachten zwei hermitesche Operatoren \hat{O}_1 und \hat{O}_2 , die miteinander kommutieren:

$$[\hat{O}_1, \hat{O}_2] = 0.$$

Es sei weiter $|1\rangle, |2\rangle, \dots$ eine Orthonormalbasis von Eigenfunktionen des Operators \hat{O}_1 mit den zugehörigen Eigenwerten $\lambda_1, \lambda_2, \dots$

Wir betrachten den n -ten Eigenwert λ_n . Angenommen, dieser Eigenwert ist nicht entartet, d.h. der zugehörige Eigenraum ist eindimensional und wird von $|n\rangle$ aufgespannt. Dann ist auch $|n\rangle$ eine Eigenfunktion des Operators \hat{O}_2 .

Beweis: Da \hat{O}_1 und \hat{O}_2 kommutieren gilt

$$\hat{O}_1 \hat{O}_2 |n\rangle = \hat{O}_2 \hat{O}_1 |n\rangle,$$

bzw. da $|n\rangle$ eine Eigenfunktion zu \hat{O}_1 ist

$$\hat{O}_1 (\hat{O}_2 |n\rangle) = \lambda_n (\hat{O}_2 |n\rangle).$$

Dies zeigt, daß $\hat{O}_2 |n\rangle$ ebenfalls eine Eigenfunktion zu \hat{O}_1 und dem Eigenwert λ_n ist. Da nach Voraussetzung dieser Eigenwert nicht entartet ist, so muß es eine Zahl κ_n geben, so daß

$$\hat{O}_2 |n\rangle = \kappa_n |n\rangle$$

gilt. Somit ist $|n\rangle$ auch eine Eigenfunktion zu \hat{O}_2 mit Eigenwert κ_n .

Ist nun der Eigenwert λ_n des Operators \hat{O}_1 r -fach entartet, so sei zunächst

$$|n_1\rangle, \dots, |n_r\rangle$$

eine Orthonormalbasis des zugehörigen Eigenraumes. Aus

$$\hat{O}_1 \hat{O}_2 |n_s\rangle = \hat{O}_2 \hat{O}_1 |n_s\rangle, \quad s = 1, \dots, r,$$

folgt

$$\hat{O}_1 (\hat{O}_2 |n_s\rangle) = \lambda_n (\hat{O}_2 |n_s\rangle), \quad s = 1, \dots, r.$$

In anderen Worten, $\hat{O}_2 |n_s\rangle$ ist ebenfalls eine Eigenfunktion zum Eigenwert λ_n und läßt sich daher als Linearkombination der Basisvektoren ausdrücken:

$$\hat{O}_2 |n_s\rangle = \sum_{t=1}^r C_{st} |n_t\rangle.$$

Die Koeffizienten C_{st} sind durch

$$C_{st} = \langle n_t | \hat{O}_2 | n_s \rangle$$

gegeben und es gilt

$$C_{ts}^* = \langle n_s | \hat{O}_2 | n_t \rangle^* = \langle n_t | \hat{O}_2 | n_s \rangle = C_{st}.$$

Daher ist die durch $C = (C_{st})$ definierte $r \times r$ -Matrix hermitisch. Eine hermitische Matrix läßt sich durch eine unitäre Matrix diagonalisieren:

$$C = U^\dagger D U,$$

wobei U eine unitäre $r \times r$ -Matrix ist (d.h. $U^\dagger U = U U^\dagger = 1$) und $D = \text{diag}(\kappa_1, \dots, \kappa_r)$ eine Diagonalmatrix darstellt. Wir wechseln nun die Basis

$$|n, j\rangle = \sum_{s=1}^r U_{js} |n_s\rangle.$$

Klarerweise ist für alle $j = 1, \dots, r$ die Funktion $|n, j\rangle$ wieder eine Eigenfunktion des Operators \hat{O}_2 zmu Eigenwert λ_n . Wir betrachten nun

$$\hat{O}_2 |n, j\rangle = \sum_{s=1}^r U_{js} \hat{O}_2 |n_s\rangle = \sum_{s=1}^r \sum_{t=1}^r U_{js} C_{st} |n_t\rangle = \kappa_j \sum_{s=1}^r U_{js} |n_s\rangle,$$

wobei wir $UC = DU$ ausgenutzt haben. Somit ist $|n, j\rangle$ Eigenfunktion des Operators \hat{O}_2 mit Eigenwert κ_j . Die Basis $|n, j\rangle$ bildet somit ein Orthonormalsystem von gleichzeitigen Eigenfunktionen zu den Operatoren \hat{O}_1 und \hat{O}_2 . Sind die Werte κ_j , $j = 1, \dots, r$ paarweise verschieden, so wird die Entartung des Eigenwertes λ_n des Operators \hat{O}_1 durch die zusätzliche Betrachtung der Eigenwerte κ_j des Operators \hat{O}_2 aufgehoben.

Ist für ein gegebenes n auch ein Eigenwert κ_j entartet, so iteriert man diese Prozedur und betrachtet einen Operator \hat{O}_3 , der sowohl mit \hat{O}_1 als auch mit \hat{O}_2 kommutiert. (Falls bei einer gegebenen Menge von Observablen die Eigenfunktionen noch entartet sind, so gibt es eine Symmetrie dieser Operatoren und die Erzeugende dieser Symmetrieoperation kommutiert ebenfalls mit dieser Menge von Operatoren.)

Allgemein bezeichnen wir einen Satz von Operatoren $\hat{O}_1, \hat{O}_2, \dots, \hat{O}_m$ als einen **vollständigen Satz von Observablen**, falls all diese Operatoren untereinander kommutieren und das gemeinsame System von Eigenfunktionen nicht entartet ist.

4.5 Die Axiome der Quantenmechanik

Wir stellen nochmals die Axiome der Quantenmechanik auf, diesmal in einer abstrakteren Formulierung:

1. Der Zustand eines Systems wird durch einen Vektor $|\psi\rangle$ in einem Hilbertraum beschrieben.
2. Jeder Observablen O entspricht ein hermitischer Operator \hat{O} , wobei der Observablen $f(O)$ der Operator $f(\hat{O})$ entspricht.

3. Der Erwartungswert eines Operators ist gegeben durch

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle.$$

4. Die Zeitentwicklung eines Zustandes ist durch die Schrödinger-Gleichung gegeben

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = \hat{H} |\psi, t\rangle.$$

5. Reduktion der Wellenfunktion: Sei \hat{O} ein hermitescher Operator mit den Eigenwerten λ_n und den orthonormalen Eigenfunktionen $|n\rangle$. Sei weiter \hat{P}_n der Projektionsoperator auf den zum Eigenwert λ_n gehörigen Eigenraum. Ist λ_n nicht entartet, so ist $\hat{P}_n = |n\rangle\langle n|$. Ist dagegen λ_n r -fach entartet, so gibt es r orthonormale Eigenfunktionen, die wir mit $|n_1\rangle, \dots, |n_r\rangle$ bezeichnen. Der Projektionsoperator ist dann gegeben durch

$$\hat{P}_n = \sum_{t=1}^r |n_t\rangle\langle n_t|.$$

Wird bei einer Messung von \hat{O} der Wert λ_j gemessen, so geht der Zustandsvektor des Systems über in

$$\frac{\hat{P}_j |\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | \hat{P}_j | \psi \rangle}}.$$

4.6 Schrödinger-, Heisenberg- und Wechselwirkungsdarstellung

Wir diskutieren nun die verschiedenen “Bilder” der Quantenmechanik: das Schrödingerbild, das Heisenbergbild und Wechselwirkungsbild. Bisher haben wir immer das Schrödingerbild betrachtet, das wir nochmal kurz zusammenfassen.

4.6.1 Das Schrödingerbild

Im Schrödingerbild wird der Zustand eines quantenmechanischen Systems durch eine im allgemeinen zeitabhängige Wellenfunktion beschrieben. Die Zeitevolution der Wellenfunktion wird durch die Schrödingergleichung beschrieben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle_S = \hat{H} |\psi, t\rangle_S.$$

Zur besseren Unterscheidung haben wir nun den Zustandsvektor $|\psi, t\rangle_S$ mit einem tiefgestellten S (für Schrödingerbild) versehen. Im Schrödingerbild ist die Zeitabhängigkeit durch die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion gegeben. Operatoren sind, abgesehen von einer möglichen expliziten Zeitabhängigkeit, nicht zeitabhängig. Insbesondere sind der Ortsoperator \hat{x}_S und der Impulsoperator \hat{p}_S im Schrödingerbild nicht zeitabhängig. Auch ist der Hamiltonoperator in vielen Beispielen im Schrödingerbild zeitunabhängig.

4.6.2 Das Heisenbergbild

Wir haben bereits den Zeitevolutionsoperator \hat{U} kennengelernt. Allgemein haben wir ihn für einen möglichen zeitabhängigen Hamiltonoperator $\hat{H}(t)$ durch ein zeitgeordnetes Produkt definiert

$$\hat{U}(t) = T \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 \hat{H}(t_1) \right).$$

Hängt der Hamiltonoperator nicht explizit von der Zeit ab, so vereinfacht sich diese Definition zu

$$\hat{U}(t) = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t \right).$$

Mit Hilfe des Evolutionsoperators \hat{U} können wir die Wellenfunktion ausdrücken durch

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

Wir definieren nun den Zustandsvektor $|\psi\rangle_H$ im Heisenbergbild durch

$$|\psi\rangle_H = |\psi, 0\rangle,$$

oder anders ausgedrückt

$$|\psi\rangle_H = \hat{U}(t)^\dagger |\psi, t\rangle_S.$$

Offensichtlich ist dieser Zustandsvektor durch diese Definition zeitunabhängig. Wir überlegen uns nun eine sinnvolle Definition der Operatoren \hat{O}_H im Heisenbergbild. Wir fordern

$${}_S \langle \psi, t | \hat{O}_S | \psi, t \rangle_S = {}_H \langle \psi | \hat{O}_H | \psi \rangle_H.$$

Da \hat{U} unitär ist, können wir schreiben

$${}_S \langle \psi, t | \hat{O}_S | \psi, t \rangle_S = {}_S \langle \psi, t | \hat{U} \hat{U}^\dagger \hat{O}_S \hat{U} \hat{U}^\dagger | \psi, t \rangle_S = {}_H \langle \psi | \hat{U}^\dagger \hat{O}_S \hat{U} | \psi \rangle_H.$$

Daher setzen wir

$$\hat{O}_H = \hat{U}(t)^\dagger \hat{O}_S \hat{U}(t).$$

Durch diese Definition werden Operatoren, die im Schrödingerbild nicht zeitabhängig waren, im Heisenbergbild zu zeitabhängigen Operatoren. Wir stellen nun eine Gleichung für die Zeitabhängigkeit der Operatoren im Heisenbergbild auf. Es ist zunächst

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t) = \hat{H}(t) \hat{U}(t).$$

Nehmen wir das hermitisch Konjugierte, so erhalten wir

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t)^\dagger = -\hat{U}(t)^\dagger \hat{H}(t).$$

Dann ist

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \hat{O}_H &= i\hbar \frac{d}{dt} \left(\hat{U}(t)^\dagger \hat{O}_S \hat{U}(t) \right) \\ &= -\hat{U}(t)^\dagger \hat{H}(t) \hat{O}_S \hat{U}(t) + i\hbar \hat{U}(t)^\dagger \left(\frac{d}{dt} \hat{O}_S \right) \hat{U}(t) + \hat{U}(t)^\dagger \hat{O}_S \hat{H}(t) \hat{U}(t) \\ &= \hat{U}(t)^\dagger \hat{O}_S \hat{U}(t) \hat{U}(t)^\dagger \hat{H}(t) \hat{U}(t) - \hat{U}(t)^\dagger \hat{H}(t) \hat{U}(t) \hat{U}(t)^\dagger \hat{O}_S \hat{U}(t) + i\hbar \hat{U}(t)^\dagger \left(\frac{d}{dt} \hat{O}_S \right) \hat{U}(t) \\ &= [\hat{O}_H, \hat{H}_H] + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{O}_H. \end{aligned}$$

Hierbei ist die partielle Ableitung wie folgt zu verstehen: Ist beispielsweise

$$\hat{O}_S = f(t) \hat{x}_S \hat{p}_S \hat{x}_S,$$

so ist

$$\begin{aligned} \hat{U}(t)^\dagger \left(\frac{d}{dt} \hat{O}_S \right) \hat{U}(t) &= \hat{U}(t)^\dagger \left[\left(\frac{d}{dt} f(t) \right) \hat{x}_S \hat{p}_S \hat{x}_S \right] \hat{U}(t) \\ &= \left(\frac{d}{dt} f(t) \right) \hat{U}(t)^\dagger \hat{x}_S \hat{U}(t) \hat{U}(t)^\dagger \hat{p}_S \hat{U}(t) \hat{U}(t)^\dagger \hat{x}_S \hat{U}(t) \\ &= \left(\frac{d}{dt} f(t) \right) \hat{x}_H \hat{p}_H \hat{x}_H = \frac{\partial}{\partial t} \hat{O}_H. \end{aligned}$$

Ist der Hamiltonoperator zeitunabhängig, so folgt

$$\hat{H}_H = \hat{U}(t)^\dagger \hat{H} \hat{U}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \hat{H} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) = \hat{H} = \hat{H}_S.$$

Wir fassen zusammen: Im Heisenbergbild ist der Zustandsvektor $|\psi\rangle_H$ zeitunabhängig, während die Operatoren \hat{O}_H zeitabhängig sind. Für die Zeitentwicklung der Operatoren gilt:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{O}_H = [\hat{O}_H, \hat{H}_H] + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{O}_H.$$

Für die Umrechnung zwischen Schrödinger- und Heisenbergbild gilt

$$\begin{aligned} |\psi\rangle_H &= \hat{U}(t)^\dagger |\psi, t\rangle_S, & \hat{O}_H &= \hat{U}(t)^\dagger \hat{O}_S \hat{U}(t), \\ |\psi, t\rangle_S &= \hat{U}(t) |\psi\rangle_H, & \hat{O}_S &= \hat{U}(t) \hat{O}_H \hat{U}(t)^\dagger. \end{aligned}$$

4.6.3 Das Wechselwirkungsbild

Wir betrachten nun noch den Fall, daß sich der Hamiltonoperator \hat{H} als die Summe eines einfachen Teiles \hat{H}_0 und eines weiteren Teiles \hat{H}_I schreiben läßt:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I.$$

In einer typischen Anwendung beschreibt \hat{H}_0 ein freies Teilchen, während \hat{H}_I Wechselwirkungen beschreibt. Wir bezeichnen mit \hat{U}_0 den Evolutionsoperator, der zu \hat{H}_0 gehört:

$$\hat{U}_0 = T \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 \hat{H}_0(t_1) \right).$$

Ausgehend vom Schrödingerbild können wir uns nun einen neuen Zustandsvektor $|\psi, t\rangle_I$ durch

$$|\psi, t\rangle_I = \hat{U}_0(t)^\dagger |\psi, t\rangle_S,$$

sowie neue Operatoren \hat{O}_I durch

$$\hat{O}_I = \hat{U}_0(t)^\dagger \hat{O}_S \hat{U}_0(t)$$

definieren. Man beachte hierbei, daß der Operator $\hat{U}_0(t)$ nur \hat{H}_0 enthält, aber nicht \hat{H}_I . Da $\hat{U}_0(t)$ unitär ist, gilt auch hier

$${}_I\langle \psi | \hat{O}_I | \psi \rangle_I = {}_S\langle \psi, t | \hat{O}_S | \psi, t \rangle_S.$$

Für die Zeitentwicklung finden wir nun

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle_I &= (\hat{H}_I)_I |\psi, t\rangle_I, \\ i\hbar \frac{d}{dt} \hat{O}_I &= [\hat{O}_I, (\hat{H}_0)_I] + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{O}_I. \end{aligned}$$

Die Gleichung für die Zeitabhängigkeit von $|\psi, t\rangle_I$ leitet man wie folgt her:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle_I &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(U_0(t)^\dagger |\psi, t\rangle_S \right) = -U_0(t)^\dagger \hat{H}_0 |\psi, t\rangle_S + U_0(t)^\dagger \hat{H} |\psi, t\rangle_S \\ &= U_0(t)^\dagger \hat{H}_I |\psi, t\rangle_S = U_0(t)^\dagger \hat{H}_I U_0(t) U_0(t)^\dagger |\psi, t\rangle_S = (\hat{H}_I)_I |\psi, t\rangle_I, \end{aligned}$$

die Herleitung für die Zeitabhängigkeit von \hat{O}_I verläuft völlig analog zur entsprechenden Herleitung im Heisenbergbild. Das Wechselwirkungsbild liegt zwischen dem Schrödingerbild und dem Heisenbergbild. Im Wechselwirkungsbild sind sowohl der Zustandsvektor $|\psi, T\rangle_I$ als auch die Operatoren \hat{O}_I zeitabhängig, wobei die Zeitentwicklung des Zustandsvektors durch $(\hat{H}_I)_I$ bestimmt ist, während die Zeitentwicklung der Operatoren \hat{O}_I durch $(\hat{H}_0)_I$ gegeben ist. Das Wechselwirkungsbild wird oft verwendet in Fällen, in denen eine exakte Lösung für \hat{H} nicht möglich ist, aber die Lösung für \hat{H}_0 bekannt ist.

5 Drehimpuls und Spin

5.1 Häufig auftretende Operatoren

Wir wenden uns nun Problemen im dreidimensionalen Raum zu. Der Orts- und der Impulsoperator

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} \hat{x}_1 \\ \hat{x}_2 \\ \hat{x}_3 \end{pmatrix}, \quad \vec{p} = \begin{pmatrix} \hat{p}_1 \\ \hat{p}_2 \\ \hat{p}_3 \end{pmatrix},$$

sind nun dreikomponentige Vektoren, deren Einträge Operatoren sind. Es gelten die Vertauschungsrelationen

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}.$$

Wir definieren den **Bahndrehimpulsoperator** durch

$$\vec{\hat{L}} = \vec{x} \times \vec{p} = \begin{pmatrix} \hat{x}_2\hat{p}_3 - \hat{x}_3\hat{p}_2 \\ \hat{x}_3\hat{p}_1 - \hat{x}_1\hat{p}_3 \\ \hat{x}_1\hat{p}_2 - \hat{x}_2\hat{p}_1 \end{pmatrix}.$$

Da für $i \neq j$ die Operatoren \hat{x}_i und \hat{p}_j miteinander kommutieren, gilt

$$\vec{\hat{x}} \times \vec{\hat{p}} = -\vec{\hat{p}} \times \vec{\hat{x}}.$$

Andererseits gilt

$$\begin{aligned} [\hat{L}_1, \hat{L}_2] &= [\hat{x}_2\hat{p}_3 - \hat{x}_3\hat{p}_2, \hat{x}_3\hat{p}_1 - \hat{x}_1\hat{p}_3] = [\hat{x}_2\hat{p}_3, \hat{x}_3\hat{p}_1] + [\hat{x}_3\hat{p}_2, \hat{x}_1\hat{p}_3] \\ &= \hat{x}_2\hat{p}_1[\hat{p}_3, \hat{x}_3] + \hat{x}_1\hat{p}_2[\hat{x}_3, \hat{p}_3] = i\hbar(\hat{x}_1\hat{p}_2 - \hat{x}_2\hat{p}_1) = i\hbar\hat{L}_3. \end{aligned}$$

Allgemeiner findet man

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k,$$

wobei das total antisymmetrische Symbol ε_{ijk} durch

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & (i, j, k) \text{ gerade Permutation von } (1, 2, 3) \\ -1 & (i, j, k) \text{ ungerade Permutation von } (1, 2, 3) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

definiert ist. Auch zeigt man leicht, daß die \hat{L}_i hermitesche Operatoren sind

$$\hat{L}_i^\dagger = \hat{L}_i.$$

Der Hamiltonoperator für ein freies Teilchen der Masse m ist

$$\hat{H} = \frac{\vec{\hat{p}}^2}{2m}, \quad \text{wobei} \quad \vec{\hat{p}}^2 = \hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2 + \hat{p}_3^2,$$

so daß wir

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$$

erhalten.

Wir wollen in einigen Beispielen auch ein Teilchen der Masse m und der Ladung q in einem elektromagnetischen Feld behandeln. Hierbei wollen wir das Teilchen quantenmechanisch beschreiben, während wir das äußere elektromagnetische Feld klassisch behandeln. Eine konsistente Beschreibung des elektromagnetischen Feldes im Rahmen der Quantenphysik würde den Formalismus der Quantenfeldtheorie erfordern.

Wir erinnern uns, daß das elektromagnetische Feld durch ein skalares Potential Φ und ein Vektorpotential \vec{A} beschrieben werden kann. Die elektrischen und magnetischen Felder sind dann

$$\begin{aligned}\vec{B} &= \vec{\nabla} \times \vec{A}, \\ \vec{E} &= -\vec{\nabla}\Phi - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\vec{A}.\end{aligned}$$

In der klassischen Physik (klassische Mechanik und klassische Elektrodynamik) lautet die Hamiltonfunktion des Teilchens

$$H = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A}\right)^2 + q\Phi.$$

Mit Hilfe des Korrespondenzprinzips ergibt sich somit für den Hamiltonoperators eines quantenmechanischen Teilchens der Masse m und der Ladung q in einem äußeren (klassischen) elektromagnetischen Feld

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\vec{\hat{p}} - \frac{q}{c}\vec{A}\right)^2 + q\Phi = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - \frac{q}{c}\vec{A}\right)^2 + q\Phi.$$

5.2 Die Gruppen $SO(3)$ und $SU(2)$

Wir machen einen Abstecher in die Mathematik und diskutieren die Gruppen $SO(3)$ und $SU(2)$. Die **spezielle orthogonale Gruppe in drei Dimensionen** $SO(3)$ ist definiert als die Menge aller reellen 3×3 -Matrizen R mit der Eigenschaft

$$RR^T = 1 \quad \text{und} \quad \det R = 1.$$

Diese Gruppe $SO(3)$ ist eine **Lie-Gruppe**. Dies bedeutet, daß sie sowohl eine Gruppe als auch eine Mannigfaltigkeit ist, und die Gruppenstruktur mit der Struktur der Mannigfaltigkeit verträglich ist. Die Elemente der Gruppe $SO(3)$ lassen sich durch drei kontinuierliche reelle Parameter beschreiben, daher hat die $SO(3)$ als Mannigfaltigkeit betrachtet die Dimension drei. In der Tat läßt sich jedes Element der $SO(3)$ darstellen als

$$R = \exp\left(-i\sum_{j=1}^3\phi_j J_j\right),$$

wobei die drei Matrizen J_1, J_2 und J_3 gegeben sind durch

$$J_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad J_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad J_3 = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Die drei Matrizen J_1, J_2 und J_3 werden als die **Generatoren** der Lie-Gruppe $SO(3)$ bezeichnet. Wir berechnen den Kommutator dieser 3×3 -Matrizen und finden:

$$[J_i, J_j] = i\varepsilon_{ijk}J_k.$$

Die Generatoren einer Lie-Gruppe bilden eine **Lie-Algebra**.

Nebenbemerkung: Es ist eine Koinzidenz, daß die Gruppe der speziellen orthogonalen 3×3 -Matrizen 3 Generatoren hat. Man kann zeigen, daß die Gruppe $SO(n)$ der speziellen orthogonalen $n \times n$ -Matrizen $n(n-1)/2$ Generatoren hat.

Als zweites Beispiel betrachten wir die Gruppe $SU(2)$, dies steht für **spezielle unitäre Gruppe in zwei Dimensionen**. Hierunter versteht man alle komplexen 2×2 -Matrizen U , die

$$UU^\dagger = 1 \quad \text{und} \quad \det U = 1,$$

erfüllen. Auch die $SU(2)$ ist eine Lie-Gruppe. Jedes Element läßt sich durch drei reelle Parameter charakterisieren und darstellen als

$$U = \exp\left(-i \sum_{j=1}^3 \theta_j \frac{1}{2} \sigma_j\right),$$

wobei die drei Matrizen σ_1, σ_2 und σ_3 gegeben sind durch

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

Die drei Matrizen σ_1, σ_2 und σ_3 sind die Generatoren der $SU(2)$ und werden als die **Pauli-Matrizen** bezeichnet. Für die Kommutatoren dieser Matrizen finden wir

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k.$$

Auch hier bilden die Generatoren wieder eine Lie-Algebra. Bis auf einen Faktor 2 ist diese Lie-Algebra identisch mit der Lie-Algebra der Matrizen J_1, J_2 und J_3 . Dieser Faktor 2 kann leicht durch eine geeignete Normierung beseitigt werden, setzen wir

$$I_1 = \frac{1}{2}\sigma_1, \quad I_2 = \frac{1}{2}\sigma_2, \quad I_3 = \frac{1}{2}\sigma_3,$$

so finden wir

$$[I_i, I_j] = i\varepsilon_{ijk}I_k.$$

Auch die Matrizen I_1 , I_2 und I_3 sind Generatoren der Gruppe $SU(2)$. Ausgedrückt durch die Matrizen I_1 , I_2 und I_3 läßt sich jedes Element der Gruppe $SU(2)$ schreiben als

$$U = \exp\left(-i \sum_{j=1}^3 \theta_j I_j\right),$$

Historisch bedingt verwendet man im Falle der $SU(2)$ allerdings oft die Pauli-Matrizen als Generatoren.

Nebenbemerkung: Die Gruppe $SU(n)$ der speziellen unitären $n \times n$ -Matrizen hat $n^2 - 1$ Generatoren.

Wir halten fest, daß die Lie-Algebren der Gruppen $SO(3)$ und $SU(2)$ isomorph sind. Dies bedeutet allerdings nicht, daß die Gruppen $SO(3)$ und $SU(2)$ isomorph sind. Für die Beziehung zwischen $SU(2)$ und $SO(3)$ gilt: Es gibt einen Gruppenepimorphismus

$$SU(2) \rightarrow SO(3),$$

dessen Kern aus $\{\mathbf{1}, -\mathbf{1}\}$ besteht. Dies sieht man wie folgt: Es sei \vec{n} ein drei-komponentiger (reeller) Einheitsvektor und α eine reelle Zahl. Wir setzen

$$\begin{aligned} U(\alpha, \vec{n}) &= \exp\left(-i\alpha \vec{n} \cdot \vec{I}\right) = \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \mathbf{1} - i \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \vec{n} \cdot \vec{\sigma}, \\ R(\alpha, \vec{n}) &= \exp\left(-i\alpha \vec{n} \cdot \vec{J}\right) = \cos(\alpha) \mathbf{1} - i \sin(\alpha) \vec{n} \cdot \vec{J}, \end{aligned}$$

wobei wir die Notation $\vec{I} = (I_1, I_2, I_3)$, $\vec{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ und $\vec{J} = (J_1, J_2, J_3)$ verwendet haben. Dann ist der Homomorphismus gegeben durch

$$\begin{aligned} SU(2) &\rightarrow SO(3), \\ U(\alpha, \vec{n}) &\rightarrow R(\alpha, \vec{n}). \end{aligned}$$

Nun ist aber einerseits

$$U(0, \vec{n}) = \mathbf{1}, \quad U(2\pi, \vec{n}) = -\mathbf{1},$$

andererseits aber

$$R(0, \vec{n}) = R(2\pi, \vec{n}) = \mathbf{1},$$

Da der Homomorphismus 2-zu-1 ist, sagt man auch, daß die Gruppe $SU(2)$ eine doppelte Überdeckung der Gruppe $SO(3)$ ist.

Wir haben bisher die Gruppen $SO(3)$ und $SU(2)$ als Matrizen Gruppen eingeführt. Wir können Gruppen aber auch abstrakt behandeln. In diesem Fall stellt sich die Frage, ob die betrachtete

Gruppe durch Matrizen dargestellt werden kann. Wir möchten nun den Begriff **Darstellung einer Gruppe** zunächst definieren. Unter einer Darstellung einer Gruppe G versteht man einen n -dimensionalen (reellen oder komplexen) Vektorraum V und einen Gruppenhomomorphismus

$$\rho : G \rightarrow \text{GL}(n)$$

von der Gruppe G in die Gruppe der (reellen oder komplexen) invertierbaren $n \times n$ -Matrizen. Jedes Element $g \in G$ definiert also eine lineare Abbildung $V \rightarrow V$, die durch $\rho(g)$ gegeben ist. Da ρ ein Gruppenhomomorphismus ist, gilt

$$\rho(g_1 g_2) = \rho(g_1) \cdot \rho(g_2), \quad \forall g_1, g_2 \in G.$$

Sei W ein Unterraum von V . Wir bezeichnen W als **invarianten** Unterraum, falls gilt:

$$\rho(g)w \in W \quad \forall g \in G \quad \text{und} \quad w \in W.$$

Wir bezeichnen eine Darstellung als **irreduzibel**, falls es außer $W = \{0\}$ und $W = V$ keine weiteren invarianten Unterräume gibt.

Unter der **Dimension der Darstellung** versteht man die Dimension n des Vektorraumes V . Wir haben die Gruppe $SO(3)$ durch 3×3 -Matrizen definiert. Dies definiert natürlich gleichzeitig auch eine (drei-dimensionale und irreduzible) Darstellung, die als **fundamentale Darstellung** bezeichnet wird. Wir werden später sehen, daß für die Gruppe $SO(3)$ zu jeder positiven ungeraden Zahl eine irreduzible Darstellung mit der entsprechenden Dimension existiert.

Ebenso ergibt sich aus der Definition der $SU(2)$ durch komplexe 2×2 -Matrizen die fundamentale (zwei-dimensionale und irreduzible) Darstellung der Gruppe $SU(2)$. Wir werden später ebenfalls sehen, daß für die Gruppe $SU(2)$ für alle $n \in \mathbb{N}$ eine irreduzible Darstellung mit der entsprechenden Dimension existiert.

5.3 Symmetrien in der Quantenmechanik

Wir haben bereits gesehen, daß die Operatoren $\frac{1}{\hbar}\hat{L}_i$ die Kommutatorrelationen

$$\left[\frac{1}{\hbar}\hat{L}_i, \frac{1}{\hbar}\hat{L}_j \right] = i\epsilon_{ijk} \frac{1}{\hbar}\hat{L}_k$$

erfüllen. Dies sind die Relationen der Lie-Algebren der Gruppen $SO(3)$ und $SU(2)$. Es sei wieder \vec{n} ein dreikomponentiger Einheitsvektor und α eine reelle Zahl. Wir setzen

$$\hat{U}(\alpha, \vec{n}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\alpha \vec{n} \cdot \vec{\hat{L}}\right).$$

\hat{U} ist ein unitärer Operator. Es ist

$$\hat{U}(\alpha, \vec{n})^\dagger = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\alpha \vec{n} \cdot \vec{\hat{L}}\right).$$

Für kleine Werte α gilt

$$\hat{U}(\alpha, \vec{n}) = 1 - \frac{i}{\hbar} \alpha \vec{n} \cdot \vec{L} + O(\alpha^2).$$

Für kleine Werte von α (so daß wir die obige Näherung verwenden können) betrachten wir nun die Wirkung des Operators \hat{U} auf eine Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, t)$. Es ist

$$\begin{aligned} \hat{U}(\alpha, \vec{n}) \psi(\vec{x}, t) &\approx \left(1 - \frac{i}{\hbar} \alpha \vec{n} \cdot \vec{L} \right) \psi(\vec{x}, t) = \left(1 - \frac{i}{\hbar} \alpha \vec{n} \cdot (\vec{x} \times \vec{p}) \right) \psi(\vec{x}, t) \\ &= \left(1 - \alpha \vec{n} \cdot (\vec{x} \times \vec{\nabla}) \right) \psi(\vec{x}, t) = \left(1 - \alpha (\vec{n} \times \vec{x}) \cdot \vec{\nabla} \right) \psi(\vec{x}, t) \\ &\approx \psi(\vec{x} - \alpha (\vec{n} \times \vec{x}), t) \\ &\approx \psi(R(-\alpha, \vec{n}) \vec{x}, t), \end{aligned}$$

da

$$\begin{aligned} R(-\alpha, \vec{n}) \vec{x} &= \exp(i\alpha \vec{n} \cdot \vec{J}) \vec{x} \approx \left(1 + i\alpha \vec{n} \cdot \vec{J} \right) \vec{x} \\ &= \vec{x} + i\alpha \begin{pmatrix} 0 & -in_3 & in_2 \\ in_3 & 0 & -in_1 \\ -in_2 & in_1 & 0 \end{pmatrix} \vec{x} = \vec{x} + \alpha \begin{pmatrix} n_3x_2 - n_2x_3 \\ n_1x_3 - n_3x_1 \\ n_2x_1 - n_1x_2 \end{pmatrix} \\ &= \vec{x} - \alpha (\vec{n} \times \vec{x}). \end{aligned}$$

Zusammenfassend haben wir

$$\hat{U}(\alpha, \vec{n}) \psi(\vec{x}, t) = \psi(\vec{x}', t), \quad \vec{x}' = R(-\alpha, \vec{n}) \vec{x}.$$

Die Wirkung des Operators $\hat{U}(\alpha, \vec{n})$ entspricht also einer Drehung des Koordinatensystems. Wie transformieren sich nun die Operatoren unter einer Drehung? Hierzu betrachten wir die Gleichung

$$\hat{O} \psi(\vec{x}, t) = \phi(\vec{x}, t).$$

Multiplizieren wir von links mit \hat{U} und fügen $1 = \hat{U}^\dagger \hat{U}$ ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \hat{U} \hat{O} \hat{U}^\dagger \hat{U} \psi(\vec{x}, t) &= \hat{U} \phi(\vec{x}, t), \\ (\hat{U} \hat{O} \hat{U}^\dagger) \psi(\vec{x}', t) &= \phi(\vec{x}', t). \end{aligned}$$

Hieraus folgt

$$\hat{O}' = \hat{U} \hat{O} \hat{U}^\dagger.$$

Besonders interessant sind nun Operatoren, die invariant unter einer Symmetrieoperation sind, d.h.

$$\hat{O}' = \hat{O},$$

bzw.

$$\hat{O} = \hat{U} \hat{O} \hat{U}^\dagger.$$

Beschreiben wir unsere Symmetrieoperation \hat{U} durch Erzeugende, wie zum Beispiel

$$\hat{U}(\alpha, \vec{n}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \alpha \vec{n} \cdot \vec{\hat{L}}\right).$$

so folgt aus der Invarianz eines Operator \hat{O} unter dieser Symmetrieoperation

$$[\hat{O}, \hat{L}_i] = 0,$$

wie man leicht durch Entwicklung von $\hat{U} \hat{O} \hat{U}^\dagger$ bis zur ersten Ordnung in α zeigt:

$$\begin{aligned} \hat{U} \hat{O} \hat{U}^\dagger &\approx \left(1 - \frac{i}{\hbar} \alpha \vec{n} \cdot \vec{\hat{L}}\right) \hat{O} \left(1 + \frac{i}{\hbar} \alpha \vec{n} \cdot \vec{\hat{L}}\right) \\ &\approx \hat{O} + \frac{i}{\hbar} \alpha \left(\hat{O} \vec{n} \cdot \vec{\hat{L}} - \vec{n} \cdot \vec{\hat{L}} \hat{O}\right) = \hat{O} + \frac{i}{\hbar} \alpha \left[\hat{O}, \vec{n} \cdot \vec{\hat{L}}\right]. \end{aligned}$$

Da auf der linken Seite der Gleichung $\hat{O} = \hat{U} \hat{O} \hat{U}^\dagger$ die Ordnung α verschwindet, muß dies auch für die rechte Seite gelten. Da \vec{n} beliebig ist, folgt $[\hat{O}, \hat{L}_i] = 0$.

Als Hauptanwendung werden wir das Beispiel betrachten, in dem wir für den Operator \hat{O} den Hamiltonoperator \hat{H} betrachten. Hierzu ein Hinweis: Aus

$$[\hat{H}, \hat{L}_i] = 0, \quad i = 1, 2, 3,$$

folgt nicht, daß die Operatoren \hat{H} , \hat{L}_1 , \hat{L}_2 und \hat{L}_3 einen Satz kommutierender Operatoren bilden, da beispielsweise $[\hat{L}_1, \hat{L}_2] \neq 0$ ist. Wir können aber trotzdem zwei interessante Aussagen machen, für den Fall, daß der Hamiltonoperator unter einer Symmetriegruppe invariant ist. Es sei G eine Liegruppe, $g \in G$ ein Element aus der Liegruppe und $\hat{U}(g)$ die zugehörige unitäre Transformation. Es gilt

$$\hat{U}(g_1 g_2) = \hat{U}(g_1) \hat{U}(g_2).$$

Der Hamiltonoperator sei invariant unter diesen Transformationen,

$$\hat{H} = \hat{U}(g) \hat{H} \hat{U}(g)^\dagger,$$

oder anders ausgedrückt,

$$[\hat{H}, \hat{U}(g)] = 0.$$

Dann gilt:

1. Die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators \hat{H} zu einem Eigenwert E bilden eine Darstellung der Gruppe G .

2. Der Eigenwert E einer irreduziblen Darstellung ist mindestens n -fach entartet, wobei n die Dimension der irreduziblen Darstellung ist.

Es sei $|\psi_1\rangle, \dots, |\psi_r\rangle$ eine Orthonormalbasis des Eigenraumes V zum Eigenwert E des Hamiltonoperators \hat{H} . Wir setzen

$$|\psi'_i\rangle = \hat{U}(g)|\psi_i\rangle.$$

Wir zeigen $|\psi'_i\rangle \in V$. Es ist

$$\hat{H}|\psi'_i\rangle = \hat{H}\hat{U}(g)|\psi_i\rangle = \hat{U}(g)\hat{H}|\psi_i\rangle = E\hat{U}(g)|\psi_i\rangle = E|\psi'_i\rangle.$$

Somit bildet der Vektorraum V eine Darstellung der Gruppe G . Diese Darstellung ist entweder reduzibel oder irreduzibel. Ist sie reduzibel, so läßt sie sich in irreduzible Komponenten zerlegen. Enthält V einen irreduziblen Unterraum $V_{\text{irreduzibel}}$, so ist die Dimension von V natürlich größer oder gleich der Dimension $V_{\text{irreduzibel}}$.

5.4 Irreduzible Darstellungen der Gruppe $SU(2)$

Wir betrachten nun die irreduziblen Darstellungen der Gruppe $SU(2)$. Die Lie-Algebra dieser Gruppe ist gegeben durch

$$[I_i, I_j] = i\varepsilon_{ijk}I_k.$$

Da die Matrizen I_j nicht miteinander kommutieren, gibt es keine gemeinsamen Eigenvektoren zu allen drei Matrizen oder zu Paaren zweier Matrizen. Wir setzen

$$I^2 = I_1^2 + I_2^2 + I_3^2.$$

Durch Nachrechnen zeigt man leicht

$$[I^2, I_j] = 0, \quad j = 1, 2, 3.$$

I^2 kommutiert also mit allen Generatoren und wird als **Casimir-Operator** bezeichnet. Die Anzahl der unabhängigen Casimir-Operatoren einer Lie-Algebra wird als **Rang** der Lie-Algebra bezeichnet. Ein Satz aus der Theorie der Lie-Algebren besagt, daß der Rang einer Lie-Algebra gleich der Anzahl der gleichzeitig diagonalisierbaren Generatoren ist. Im Falle der Gruppe $SU(2)$ ist nur ein Generator gleichzeitig diagonalisierbar, wir haben I_3 in Diagonalgestalt gewählt. Daher gibt es auch nur einen unabhängigen Casimir-Operator, den wir bereits mit I^2 gefunden haben.

Ebenfalls aus der Theorie der Lie-Algebren folgt, daß die Eigenwerte der Casimir-Operatoren verwendet werden können, um verschiedene irreduzible Darstellungen zu charakterisieren, während die Eigenwerte der diagonalen Generatoren dazu verwendet werden können, die verschiedenen Basisvektoren innerhalb einer irreduziblen Darstellung zu bezeichnen.

Im Falle der $SU(2)$ suchen wir daher gleichzeitige Eigenvektoren zu I^2 und I_3 , die Eigenvektoren werden durch zwei (Quanten-) Zahlen λ und m charakterisiert, die die Eigenwerte bezüglich dieser Operatoren darstellen:

$$\begin{aligned} I^2 |\lambda, m\rangle &= \lambda |\lambda, m\rangle, \\ I_3 |\lambda, m\rangle &= m |\lambda, m\rangle. \end{aligned}$$

Die Eigenvektoren $|\lambda, n\rangle$ setzen wir als orthonormiert voraus. Wir werden nun die erlaubten Werte für λ und m algebraisch bestimmen. Zunächst ist

$$(I_1^2 + I_2^2) |\lambda, m\rangle = (I^2 - I_3^2) |\lambda, m\rangle = (\lambda - m^2) |\lambda, m\rangle.$$

Nun ist allerdings

$$\langle \lambda, m | I_1^2 | \lambda, m \rangle = \langle \lambda, m | I_1^\dagger I_1 | \lambda, m \rangle = \| I_1 | \lambda, m \rangle \|^2 \geq 0,$$

und eine analoge Überlegung gilt für $\langle \lambda, m | I_2^2 | \lambda, m \rangle$. Daher folgt

$$\lambda - m^2 \geq 0.$$

Dies bedeutet, daß zu gegebenen λ die möglichen Werte für m beschränkt sind:

$$-\sqrt{\lambda} \leq m \leq \sqrt{\lambda}$$

Wir definieren nun Auf- und Absteigeoperatoren durch

$$I_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} (I_1 \pm iI_2).$$

Für I_\pm gelten die Kommutatorrelationen

$$[I^2, I_\pm] = 0, \quad [I_3, I_\pm] = \pm I_\pm.$$

Die erste Relation impliziert

$$\begin{aligned} (I^2 I_\pm - I_\pm I^2) |\lambda, m\rangle &= 0, \\ I^2 (I_\pm |\lambda, m\rangle) &= \lambda (I_\pm |\lambda, m\rangle), \end{aligned}$$

d.h die Operatoren I_\pm ändern nicht den Eigenwert λ . Aus der Kommutatorrelation mit I_3 folgt

$$\begin{aligned} (I_3 I_\pm - I_\pm I_3) |\lambda, m\rangle &= \pm I_\pm |\lambda, m\rangle, \\ I_3 (I_\pm |\lambda, m\rangle) &= (m \pm 1) (I_\pm |\lambda, m\rangle). \end{aligned}$$

Daher ist $I_\pm |\lambda, m\rangle$ proportional zu $|\lambda, m \pm 1\rangle$ oder Null. Dies rechtfertigt die Bezeichnung Auf- und Absteigeoperatoren für I_\pm . Da die möglichen Werte von m beschränkt sind, gebe es einen maximalen Wert m_{\max} und einen minimalen Wert m_{\min} , für die dann gilt:

$$I_+ |\lambda, m_{\max}\rangle = 0, \quad I_- |\lambda, m_{\min}\rangle = 0.$$

Nun ist

$$I^2 = I_1^2 + I_2^2 + I_3^2 = 2I_+I_- + I_3^2 - I_3 = 2I_-I_+ + I_3^2 + I_3$$

und daher

$$\begin{aligned} I^2 |\lambda, m_{\max}\rangle &= (2I_-I_+ + I_3^2 + I_3) |\lambda, m_{\max}\rangle, \\ \lambda |\lambda, m_{\max}\rangle &= m_{\max} (m_{\max} + 1) |\lambda, m_{\max}\rangle. \end{aligned}$$

Es folgt also

$$\lambda = m_{\max} (m_{\max} + 1).$$

Analog findet man

$$\begin{aligned} I^2 |\lambda, m_{\min}\rangle &= (2I_+I_- + I_3^2 - I_3) |\lambda, m_{\min}\rangle, \\ \lambda |\lambda, m_{\min}\rangle &= m_{\min} (m_{\min} - 1) |\lambda, m_{\min}\rangle, \end{aligned}$$

und

$$\lambda = m_{\min} (m_{\min} - 1).$$

Wir erhalten also

$$\begin{aligned} m_{\max}^2 + m_{\max} &= m_{\min}^2 - m_{\min}, \\ (m_{\max} + m_{\min}) \underbrace{(m_{\max} - m_{\min} + 1)}_{>0} &= 0. \end{aligned}$$

Dies impliziert

$$m_{\min} = -m_{\max}.$$

Da die Leiteroperatoren I_{\pm} den Wert der Quantenzahl m um eine Einheit erhöhen oder erniedrigen, muß die Differenz von m_{\max} und m_{\min} eine ganze (nicht-negative) Zahl sein:

$$2m_{\max} \in \mathbb{N}_0.$$

Wir schreiben nun $m_{\max} = j$. Da $2j \in \mathbb{N}_0$ sind die erlaubten Werte für j

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

Ist j bekannt, so ist der Eigenwert λ des Operators I^2 gegeben durch $\lambda = j(j+1)$. Zu gegebenen j sind die möglichen Werte von m

$$m \in \{-j, -j+1, \dots, j-1, j\},$$

m kann also $(2j + 1)$ verschiedene Werte annehmen. Daher ist diese irreduzible Darstellung $(2j + 1)$ -dimensional. (Die Darstellung ist irreduzibel, da durch die Leiteroperatoren I_{\pm} alle Basisvektoren erreicht werden, es also keine nicht-trivialen invarianten Unterräume gibt.) Die Darstellungen der Gruppe $SU(2)$, die den Werten $j = 0, 1, 2, \dots$ entsprechen, sind gleichzeitig auch Darstellungen der Gruppe $SO(3)$. Die Darstellungen der Gruppe $SU(2)$, die den Werten $j = 1/2, 3/2, \dots$ entsprechen, sind es allerdings nicht. Darstellungen mit halbzahligen Werten von j werden als **Spinordarstellungen** bezeichnet.

Wir diskutieren noch eine übliche Phasenkonvention: Wir wissen bereits, daß I_{\pm} angewandt auf $|\lambda, m\rangle$ einen Vektor proportional zu $|\lambda, m \pm 1\rangle$ liefert:

$$I_{\pm} |\lambda, m\rangle = A_{\pm} |\lambda, m \pm 1\rangle$$

Für die Konstanten A_{\pm} gilt wegen $I_{\pm}^{\dagger} = I_{\mp}$

$$|A_{\pm}|^2 = \langle \lambda, m | I_{\pm}^{\dagger} I_{\pm} | \lambda, m \rangle = \langle \lambda, m | I_{\mp} I_{\pm} | \lambda, m \rangle = \frac{1}{2} \langle \lambda, m | I^2 - I_3 (I_3 \pm 1) | \lambda, m \rangle$$

und daher

$$|A_{\pm}|^2 = \frac{1}{2} (j(j+1) - m(m \pm 1)).$$

Dies legt den Betrag der komplexen Zahl A_{\pm} fest, die Phase ist hierbei frei wählbar. Die Condon-Shortley-Konvention definiert

$$A_{\pm} = \sqrt{\frac{j(j+1) - m(m \pm 1)}{2}}$$

und legt somit auch die Phase fest.

5.5 Die Kugelflächenfunktionen

Wir kehren nun zur Drehgruppe $SO(3)$ und dem Drehimpulsoperator \vec{L} zurück. Wir wissen bereits, daß die irreduziblen Darstellungen durch zwei Quantenzahlen l und m charakterisiert werden. (Anstelle von j verwenden wir jetzt die Variable l .) Hierbei ist $l \in \mathbb{N}_0$ und $m \in \{-l, -l + 1, \dots, l - 1, l\}$. Wir wollen nun explizit die gemeinsamen Eigenfunktionen von \vec{L}^2 und \hat{L}_3 bestimmen. Für rotationssymmetrische Probleme empfiehlt sich die Verwendung von Kugelkoordinaten (r, ϑ, φ) . Drückt man die Operatoren \vec{L}^2 und \hat{L}_3 durch Kugelkoordinaten aus, so findet man

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right], \\ \hat{L}_3 &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \end{aligned}$$

Wir suchen also Funktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ für die gilt

$$-\left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm}(\vartheta, \varphi),$$

$$\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = m Y_{lm}(\vartheta, \varphi).$$

Wir machen einen Separationsansatz

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = f(\cos \vartheta) g(\varphi).$$

(Der Ansatz $f(\cos \vartheta)$ anstelle eines zunächst natürlicheren Ansatzes $\tilde{f}(\vartheta)$ erfolgt im Vorgriff auf eine spätere Vereinfachung.) Dann ergibt die zweite Differentialgleichung sofort

$$g(\varphi) = e^{im\varphi}.$$

An dieser Stelle sehen wir, daß halbzahlige Werte für l (und damit auch für m) nicht erlaubt sind: Wir sind an stetigen Wellenfunktionen interessiert, daher muß insbesondere gelten:

$$g(2\pi) = g(0).$$

Diese Bedingung ist für ganzzahlige Werte von m erfüllt, aber nicht für halbzahlige.

Setzt man nun den Separationsansatz in die erste Differentialgleichung ein und geht zu der Variablen $\xi = \cos \vartheta$ über, so erhält man die Differentialgleichung

$$\left[(1 - \xi^2) \frac{d^2}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d}{d\xi} + l(l+1) - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right] f(\xi) = 0.$$

Die Lösungen dieser Differentialgleichung sind durch die assoziierten Legendre-Funktionen $P_{l|m}(\xi)$ gegeben.

Bemerkung: Da m in der Differentialgleichung nur quadratisch eingeht, spielt das Vorzeichen von m keine Rolle.

Wir diskutieren zunächst die Legendre-Polynome $P_l(\xi)$, $l = 0, 1, 2, \dots$. Die Legendre-Polynome bilden ein orthogonales Funktionensystem auf dem Intervall $[-1, 1]$ bezüglich der Gewichtsfunktion $w(\xi) = 1$, d.h.

$$\int_{-1}^1 d\xi P_l(\xi) P_{l'}(\xi) = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}.$$

(Der Faktor $2/(2l+1)$ auf der rechten Seite ist hierbei Konvention.) Die Legendre-Polynome sind Lösungen der Differentialgleichung

$$\left[(1 - \xi^2) \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - 2\xi \frac{\partial}{\partial \xi} + l(l+1) \right] f(\xi) = 0,$$

wobei man die obige Differentialgleichung im Spezialfall $m = 0$ wiedererkennt. Analog zu den Hermite-Polynomen können auch die Legendre-Polynome auf verschiedene Arten definiert werden. Die erste Definition basiert auf einer erzeugenden Funktion

$$\frac{1}{\sqrt{1-2\xi t+t^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\xi) t^l, \quad -1 \leq \xi \leq 1, \quad |t| < 1.$$

Die zweite Möglichkeit definiert die Polynome explizit:

$$P_l(\xi) = \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{l}{2} \rfloor} (-1)^k \frac{(2l-2k)!}{(l-k)!(l-2k)!k!2^l} \xi^{l-2k},$$

wobei $\lfloor \frac{l}{2} \rfloor$ für die größte ganze Zahl kleiner oder gleich $l/2$ steht. Als dritte Möglichkeit können die Legendre-Polynome durch die Formel von Rodrigues definiert werden:

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\xi^l} (\xi^2 - 1)^l.$$

Als vierte Möglichkeit können die Legendre-Polynome rekursiv durch

$$P_0(\xi) = 1, \quad P_1(\xi) = \xi, \quad (l+1)P_{l+1}(\xi) = (2l+1)\xi P_l(\xi) - lP_{l-1}(\xi).$$

Die Legendre-Polynome bilden ein vollständiges Funktionensystem auf dem Intervall $[-1, 1]$ und es gilt

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l(\xi) P_l(\xi') = \delta(\xi - \xi').$$

Nachdem wir nun die Legendre-Polynome diskutiert haben, können wir nun die assoziierten Legendre-Funktionen $P_{lm}(\xi)$ für $0 \leq m \leq l$ definieren. Sie sind gegeben durch

$$P_{lm}(\xi) = (-1)^m (1-\xi^2)^{m/2} \frac{d^m}{d\xi^m} P_l(\xi).$$

Sie sind, wie bereits erwähnt, Lösungen der Differentialgleichung

$$\left[(1-\xi^2) \frac{d^2}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d}{d\xi} + l(l+1) - \frac{m^2}{1-\xi^2} \right] P_{l|m|}(\xi) = 0.$$

Bemerkung: Der Faktor $(-1)^m$ in der Definition der assoziierten Legendre-Funktionen $P_{lm}(\xi)$ entspricht der Condon-Shortley-Konvention. Nicht alle Lehrbücher folgen dieser Konvention.

Für die assoziierten Legendre-Funktionen $P_{lm}(\xi)$ gilt die Relation

$$P_{lm}(-\xi) = (-1)^{l+m} P_{lm}(\xi).$$

Wir können nun alle Teile zusammenfügen und definieren die Kugelflächenfunktionen durch

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = (-1)^{\frac{|m|-m}{2}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_{l|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi}.$$

Der Wurzel-Vorfaktor definiert die Normierung. Es gilt die Orthogonalitätsrelation

$$\int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{lm}(\vartheta, \varphi)^* Y_{l'm'}(\vartheta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

und die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi)^* Y_{lm}(\vartheta', \varphi') = (\sin \vartheta)^{-1} \delta(\vartheta - \vartheta') \delta(\varphi - \varphi').$$

Weiter ist

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi)^* = (-1)^m Y_{l,-m}(\vartheta, \varphi).$$

Die Kugelflächenfunktionen für $l = 0, 1, 2$ lauten ausgeschrieben

$$\begin{aligned} Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \\ Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta, & Y_{11} &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{i\varphi}, \\ Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1), & Y_{21} &= -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi}, & Y_{22} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta e^{2i\varphi}. \end{aligned}$$

Wir fassen zusammen: Die Kugelflächenfunktionen sind gleichzeitig Eigenfunktionen zu den Operatoren \vec{L}^2 und \hat{L}_3 und es gilt

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 Y_{lm}(\vartheta, \varphi) &= \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \\ \hat{L}_3 Y_{lm}(\vartheta, \varphi) &= \hbar m Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \end{aligned}$$

5.6 Das idealisierte Wasserstoffatom

Wir diskutieren nun ein Teilchen mit der Masse m und der Ladung $-e$, welches sich im Coulombpotential $V(r) = -e^2/r$ befindet. Wir denken dabei an ein Wasserstoffatom, allerdings behandeln wir dabei den Atomkern als klassische statische Quelle des elektromagnetischen Feldes. Wir interessieren uns für die Wellenfunktion des Elektrons. Auch in der Beschreibung des Elektrons machen wir eine Näherung und ignorieren zunächst den Spin des Elektrons. Desweiteren behandeln wir das Problem nicht-relativistisch.

Der Hamilton-Operator ist gegeben durch

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 - \frac{e^2}{r} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r}.$$

Auch hier empfiehlt sich wieder die Verwendung von Kugelkoordinaten. Der Laplace-Operator ausgedrückt in Kugelkoordinaten lautet

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Im Winkelanteil erkennen wir den Drehimpulsoperator \vec{L}^2 wieder

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \vec{L}^2.$$

Somit ist

$$\vec{p}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \vec{L}^2$$

und

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} \vec{L}^2 - \frac{e^2}{r}.$$

Anhand dieser Form ist auch offensichtlich, daß \hat{H} , \vec{L}^2 und \hat{L}_3 paarweise miteinander kommutieren. (Wir wissen bereits, daß \vec{L}^2 und \hat{L}_3 kommutieren. Diese beiden Operatoren hängen nur von den Koordinaten ϑ und φ ab, aber nicht von r . \hat{H} enthält aber abgesehen von \vec{L}^2 nur die Koordinate r .) Wir können daher gleichzeitig Eigenfunktionen zu den drei Operatoren \hat{H} , \vec{L}^2 und \hat{L}_3 bestimmen. Dies ist vorteilhaft, da wir die Eigenfunktionen zu \vec{L}^2 und \hat{L}_3 bereits kennen, dies sind die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$. Auch hängt der Hamilton-Operator nicht explizit von der Zeit ab, daher reduziert sich das Problem auf die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} \vec{L}^2 - \frac{e^2}{r} \right] \psi(r, \vartheta, \varphi) = E \psi(r, \vartheta, \varphi).$$

Wir machen den Separationsansatz

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi).$$

Für $R(r)$ ergibt sich die Differentialgleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} - E \right] R(r) = 0.$$

Diese Differentialgleichung enthält sowohl zweite als auch erste Ableitungen. Durch die folgende Substitution läßt sich die erste Ableitung eliminieren. Wir setzen

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}, \quad \lim_{r \rightarrow 0} u(r) = 0.$$

Die Forderung $u(0) = 0$ verhindert, daß für kleine Werte r sich die Wellenfunktion $\psi(r, \vartheta, \varphi)$ wie $1/r$ verhält. Dies ist nicht erlaubt, da

$$\Delta \frac{1}{|\vec{x}|} = -4\pi\delta^3(\vec{x})$$

zu einem Widerspruch führen würde. Es ist

$$\frac{d^2}{dr^2} \left(\frac{u(r)}{r} \right) + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \left(\frac{u(r)}{r} \right) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} u(r)$$

und daher erhalten wir für $u(r)$ die Differentialgleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} - E \right] u(r) = 0.$$

Wir bezeichnen

$$V_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}$$

als **effektives Potential**. Die Differentialgleichung für den Radialanteil entspricht einem ein-dimensionalen Problem mit dem effektiven Potential V_{eff} . Wir definieren die folgenden Größen:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 0.53 \text{ \AA} \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}, \quad \text{Ry} = \frac{me^4}{2\hbar^2} \approx 13.6 \text{ eV}.$$

Wir bezeichnen a_0 als **Bohrscher Radius**, α als **Feinstrukturkonstante** und Ry als **Rydbergenergie**.

5.6.1 Bindungszustände

Wir betrachten zunächst die Bindungszustände mit $E < 0$. Es ist hilfreich, zunächst die Differentialgleichung für kleine Werte von r und große Werte von r zu untersuchen. Für kleines r dominiert der Zentrifugalterm und die Differentialgleichung vereinfacht sich zu

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] u(r) = 0.$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung lautet

$$u(r) = c_1 r^{l+1} + c_2 r^{-l}.$$

Wegen $u(0) = 0$ folgt $c_2 = 0$.

Für $r \rightarrow \infty$ können wir die Terme proportional zu $1/r^2$ und $1/r$ gegenüber E vernachlässigen. Die Differentialgleichung vereinfacht sich zu

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - E \right] u(r) = 0.$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung lautet

$$u(r) = c'_1 e^{-\kappa r} + c'_2 e^{\kappa r}, \quad \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(-E)}.$$

Da wir normierbare Lösungen suchen, folgt $c'_2 = 0$.

Es empfiehlt sich nun, das asymptotische Verhalten für $r \rightarrow 0$ und $r \rightarrow \infty$ abzuspalten. Wir führen die dimensionslose Größe

$$\xi = 2\kappa r$$

ein und setzen

$$u(r) = (2\kappa r)^{l+1} e^{-\kappa r} w(2\kappa r) = \xi^{l+1} e^{-\frac{\xi}{2}} w(\xi).$$

Dann ergibt sich für $w(\xi)$ die Differentialgleichung

$$\left[\xi \frac{d^2}{d\xi^2} + (2l+2-\xi) \frac{d}{d\xi} - (l+1-\xi_0) \right] w(\xi) = 0,$$

wobei wir

$$\xi_0 = \frac{me^2}{\kappa \hbar^2} = \frac{e^2}{\hbar c} \sqrt{\frac{mc^2}{2(-E)}} = \sqrt{\frac{\text{Ry}}{(-E)}}$$

gesetzt haben. Die obige Differentialgleichung ist ein Spezialfall der Kummerschen Differentialgleichung

$$\left[\xi \frac{d^2}{d\xi^2} + (b-\xi) \frac{d}{d\xi} - a \right] w(\xi) = 0,$$

mit $b = 2l+2$ und $a = l+1-\xi_0$. Die Lösung der Kummerschen Differentialgleichung ist eine konfluente hypergeometrische Funktion, gegeben durch

$$w(\xi) = c {}_1F_1(a, b, \xi) = c \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a)_k}{(b)_k} \frac{\xi^k}{k!},$$

wobei das **Pochhammersymbol** durch

$$(a)_k = \frac{\Gamma(a+k)}{\Gamma(a)} = (a+k-1)(a+k-2)\dots(a+1)a$$

definiert ist. Ist a eine nicht-positive ganze Zahl (d.h. $a \in \{0, -1, -2, -3, \dots\}$) so ist $(a)_k = 0$ für $k > |a|$, da in diesem Fall das obige Produkt der k Faktoren die Null enthält. In anderen Worten: Für $a \in \{0, -1, -2, -3, \dots\}$ bricht die obige Summe in der Definition der Funktion ${}_1F_1$ ab. Wir zeigen nun, daß dieser Abbruch notwendig für die Normierbarkeit der Lösungen ist. Angenommen, die Reihe würde nicht abbrechen. Dann läßt sich zeigen, daß $w(\xi)$ für $\xi \rightarrow \infty$ das asymptotische Verhalten

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} {}_1F_1(a, b, \xi) \sim \frac{1}{\Gamma(a)} \xi^{a-b} e^\xi$$

hat. In diesem Falle wäre die Wellenfunktion nicht normierbar. Wir müssen also fordern

$$-a \in \mathbb{N}_0,$$

bzw.

$$\xi_0 - l \in \mathbb{N}.$$

Also ist $\xi_0 = n$ eine natürliche Zahl größer als l . Für die erlaubten Energieeigenwerte ergibt sich somit

$$E_n = -\frac{Ry}{n^2}, \quad n \in \mathbb{N}, \quad l < n.$$

Wir bezeichnen n als **Hauptquantenzahl**. Der Ausdruck $n_r = n - l - 1$ wird als **Radialquantenzahl**, findet aber nicht so häufige Verwendung. $w(\xi)$ ist dann gegeben durch

$$w(\xi) = c \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{(l+1-n)_k \xi^k}{(2l+2)_k k!}.$$

An dieser Stelle bietet es sich an für den Fall $\xi_0 = n$ die Laguerre-Polynome zu diskutieren. Für $\xi_0 = n$ betrachten wir die Differentialgleichung

$$\left[\xi \frac{d^2}{d\xi^2} + (2l+2-\xi) \frac{d}{d\xi} + (n-l-1) \right] w(\xi) = 0,$$

die wir auch durch die Substitution $n_r = n - l - 1$ und $\alpha = 2l + 1$ wie folgt schreiben können:

$$\left[\xi \frac{d^2}{d\xi^2} + (\alpha + 1 - \xi) \frac{d}{d\xi} + n_r \right] w(\xi) = 0.$$

Die Lösungen sind durch die verallgemeinerten Laguerre-Polynome $L_{n_r}^{(\alpha)}(\xi)$ gegeben. (Die ‘‘nicht-verallgemeinerten’’ Laguerre-Polynome entsprechen $\alpha = 0$.) Für die verallgemeinerten Laguerre-Polynome $L_{n_r}^{(\alpha)}(\xi)$ können wir wieder vier verschiedene Definitionen angeben. Die erste Definition basiert auf einer erzeugenden Funktion:

$$\frac{1}{(1-t)^{1+\alpha}} \exp\left(-\frac{t\xi}{1-t}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} L_n^{(\alpha)}(\xi) t^n, \quad |t| < 1.$$

Die zweite Möglichkeit definiert die Polynome explizit:

$$L_n^{(\alpha)}(\xi) = \sum_{m=0}^n \frac{(-1)^m}{m!} \binom{n+\alpha}{n-m} \xi^m$$

Als dritte Möglichkeit können die Laguerre-Polynome durch die Formel von Rodrigues definiert werden:

$$L_n^{(\alpha)}(\xi) = \frac{\xi^{-\alpha} e^{\xi}}{n!} \frac{d^n}{d\xi^n} (\xi^{n+\alpha} e^{-\xi})$$

Als vierte Möglichkeit können die Laguerre-Polynome rekursiv durch

$$L_0^{(\alpha)}(\xi) = 1, \quad L_1^{(\alpha)}(\xi) = 1 + \alpha - \xi, \quad (n+1)L_{n+1}^{(\alpha)}(\xi) = (2n + \alpha + 1 - \xi)L_n^{(\alpha)}(\xi) - (n + \alpha)L_{n-1}^{(\alpha)}(\xi)$$

definiert werden. Die verallgemeinerten Laguerre-Polynome $L_n^{(\alpha)}(\xi)$ bilden für festes α auf dem Intervall $[0, \infty]$ ein orthogonales Funktionensystem bezüglich der Gewichtsfunktion $\xi^\alpha e^{-\xi}$. Es gilt

$$\int_0^\infty d\xi \xi^\alpha e^{-\xi} L_n^{(\alpha)}(\xi) L_m^{(\alpha)}(\xi) = \frac{\Gamma(n + \alpha + 1)}{n!} \delta_{nm}.$$

Wir benötigen auch das folgende Integral

$$\int_0^\infty d\xi \xi^{\alpha+1} e^{-\xi} \left(L_n^{(\alpha)}(\xi) \right)^2 = \frac{\Gamma(n + \alpha + 1)}{n!} (2n + \alpha + 1).$$

Wir können nun alle Teile zusammenfügen. Die Wellenfunktion für gebundene Zustände ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \psi(r, \vartheta, \varphi) &= cR(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = c \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \frac{c}{r} \xi^{l+1} e^{-\frac{\xi}{2}} w(\xi) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \\ &= \frac{2c\kappa}{\xi} \xi^{l+1} e^{-\frac{\xi}{2}} L_{n-l-1}^{(2l+1)}(\xi) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = 2c\kappa \xi^l e^{-\frac{\xi}{2}} L_{n-l-1}^{(2l+1)}(\xi) Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \end{aligned}$$

Wir bestimmen nun c aus der Normierung:

$$\begin{aligned} 1 &= \int d^3x |\psi|^2 = 4|c|^2 \kappa^2 \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \xi^{2l} e^{-\xi} \left(L_{n-l-1}^{(2l+1)}(\xi) \right)^2 |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 \\ &= \frac{|c|^2}{2\kappa} \int_0^\infty d\xi \xi^{2l+2} e^{-\xi} \left(L_{n-l-1}^{(2l+1)}(\xi) \right)^2 = \frac{|c|^2}{2\kappa} \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} (2n), \end{aligned}$$

und wir erhalten mit $\kappa = 1/(na_0)$

$$c = \sqrt{\frac{\kappa(n-l-1)!}{n(n+l)!}} = \sqrt{\frac{1}{n^2 a_0} \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}}$$

Somit ergibt sich unser Endergebnis

$$\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{a_0^3(n+l)!}} \xi^l e^{-\frac{\xi}{2}} L_{n-l-1}^{(2l+1)}(\xi) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

mit

$$\xi = 2\kappa r = \frac{2r}{na_0}$$

und

$$n \in \{1, 2, 3, \dots\}, \quad l \in \{0, 1, \dots, n-1\}, \quad m \in \{-l, -l+1, \dots, l-1, l\}.$$

Die Wellenfunktionen sind orthonormiert:

$$\int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)^* \Psi_{n'l'm'}(r, \vartheta, \varphi) = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}.$$

Bemerkung: Man erhält $\delta_{ll'} \delta_{mm'}$ aus der Orthogonalitätsrelation der Kugelflächenfunktionen. Die Orthogonalität für $l = l'$, $m = m'$ aber $n \neq n'$ folgt am einfachsten aus der allgemeinen Aussage der Quantenmechanik, daß Eigenfunktionen des Hamiltonoperators zu verschiedenen Energieeigenwerten orthogonal sind. Die Orthogonalität für $n \neq n'$ folgt nicht auf einfacher Weise aus der Orthogonalitätsrelation der verallgemeinerten Laguerre-Polynome. Dies liegt zum einen daran, daß die Variable ξ von n abhängt, zum anderen, daß in der Gewichtsfunktion $\xi^\alpha e^{-\xi}$ bzw. den Laguerre-Polynomen $L_{n-l-1}^{(\alpha)}$ unterschiedliche Werte von α auftreten: $\alpha = 2l + 2$ in der Gewichtsfunktion, $\alpha = 2l + 1$ in den Laguerre-Polynomen. Wählt man den Weg über die Laguerre-Polynome, so benötigt man die Identität

$$\int_0^\infty d\xi \xi^{2l+2} e^{-\frac{1}{2}(\frac{1}{n} + \frac{1}{n'})\xi} L_{n-l-1}^{(2l+1)}\left(\frac{\xi}{n}\right) L_{n'-l-1}^{(2l+1)}\left(\frac{\xi}{n'}\right) = 2n^{2l+4} \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} \delta_{nn'}.$$

5.6.2 Kontinuumszustände

Die Bindungszustände des Wasserstoffatoms bilden alleine kein vollständiges Funktionensystem. Um ein vollständiges System zu erhalten, müssen wir noch die Kontinuumszustände (oder Streuzustände), die durch $E > 0$ charakterisiert werden, berücksichtigen. Wir analysieren daher noch die Differentialgleichung für $u(r)$ im Falle $E > 0$.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} - E \right] u(r) = 0.$$

Am Verhalten für kleine r ändert sich nichts, auch die vereinfachte Differentialgleichung für großes r hat die gleiche Form:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - E \right] u(r) = 0.$$

Da E nun positiv ist, erhalten wir nun allerdings oszillierende Lösungen:

$$u(r) = c_1 e^{ikr} + c_2 e^{-ikr}, \quad k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE},$$

die beide nicht verboten sind. Wir führen nun eine dimensionslose, aber komplexe Größe ein:

$$\rho = -2ikr$$

und machen den Ansatz

$$u(r) = \rho^{l+1} e^{-\frac{\rho}{2}} v(\rho).$$

Für $v(\rho)$ erhalten wir die Differentialgleichung

$$\left[\rho \frac{d^2}{d\rho^2} + (2l+2-\rho) \frac{d}{d\rho} - (l+1-i\rho_0) \right] v(\rho) = 0,$$

wobei wir

$$\rho_0 = \sqrt{\frac{Ry}{E}}$$

gesetzt haben. Dies ist wieder die Kummerschen Differentialgleichung, diesmal mit $b = 2l+2$ und $a = l+1-i\rho_0$. Als Lösung haben wir somit

$$v(\rho) = c {}_1F_1(l+1-i\rho_0, 2l+2, \rho).$$

Somit lautet für $E > 0$ unsere Wellenfunktion

$$\Psi_{E,lm}(r, \vartheta, \varphi) = -2ick \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} {}_1F_1(l+1-i\rho_0, 2l+2, \rho) Y_{lm}(\vartheta, \varphi).$$

Diese Wellenfunktion ist nicht auf Eins normierbar. Wir wählen die Konstante c , welche von E und l abhängen darf, so daß gilt

$$\int d^3x \Psi_{E,lm}(r, \vartheta, \varphi)^* \Psi_{E',l'm'}(r, \vartheta, \varphi) = \delta(E-E') \delta_{ll'} \delta_{mm'}.$$

Die Orthogonalität für $E \neq E'$ folgt bereits aus der allgemeinen Theorie, da Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten orthogonal sind. Wir können daher die obige Gleichung über E' mit einer Testfunktion $f(E')$ integrieren und daraus die Konstante c bestimmen.

Bezeichnen wir mit $|nlm\rangle$ die gebundenen Zustände und mit $|Elm\rangle$ die Kontinuumszustände, so lautet die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l |nlm\rangle \langle nlm| + \int_0^{\infty} dE \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l |Elm\rangle \langle Elm| = 1.$$

5.7 Der Zeeman-Effekt

Wir hatten schon den Hamilton-Operator für ein Teilchen im elektromagnetische Feld eingeführt:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 + q\Phi.$$

Wir betrachten nun die Situation, in dem wir neben einem elektrischen Feld noch ein konstantes Magnetfeld haben. Dieses wird durch das Vektorpotential \vec{A} beschrieben. Für ein konstantes Magnetfeld können wir schreiben

$$\vec{A} = -\frac{1}{2} \vec{x} \times \vec{B}.$$

Es gilt in diesem Fall

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0,$$

d.h. wir arbeiten in der **Coulomb-Eichung**. Dann ist

$$\frac{i\hbar q}{2mc} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{\nabla}) \psi = \frac{i\hbar q}{mc} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \psi$$

und somit

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{i\hbar q}{mc} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \frac{q^2}{2mc^2} \vec{A}^2 + q\Phi$$

Für die zusätzlichen Terme gilt

$$\frac{i\hbar q}{mc} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} = -\frac{i\hbar q}{2mc} (\vec{x} \times \vec{B}) \cdot \vec{\nabla} = \frac{i\hbar q}{2mc} (\vec{x} \times \vec{\nabla}) \cdot \vec{B} = -\frac{q}{2mc} \vec{L} \cdot \vec{B}.$$

Dieser Term liefert einen Beitrag zum **Paramagnetismus**. Für den dritten Term gilt

$$\frac{q^2}{2mc^2} \vec{A}^2 = \frac{q^2}{8mc^2} (\vec{x} \times \vec{B})^2 = \frac{q^2}{8mc^2} \left(x^2 B^2 - (\vec{x} \cdot \vec{B})^2 \right).$$

Dieser Term liefert einen Beitrag zum **Diamagnetismus**. Für kleine bis moderate Magnetfelder kann der diamagnetische Term gegenüber dem paramagnetischen Term vernachlässigt werden. Wir betrachten daher den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + q\Phi - \frac{q}{2mc} \vec{L} \cdot \vec{B}.$$

Orientieren wir das Magnetfeld entlang der z -Achse $\vec{B} = B\vec{e}_3$, so haben wir

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + q\Phi - \frac{q}{2mc} B \hat{L}_3.$$

Was sind nun die Eigenfunktionen zu diesem Hamilton-Operator? Diese Frage ist leicht zu beantworten, da wir bereits gleichzeitige Eigenfunktionen zu den Operatoren $\hat{H}(B=0)$, \vec{L}^2 und \hat{L}_3 bestimmt haben. Der Hamilton-Operator \hat{H} unterscheidet sich vom Operator $\hat{H}(B=0)$ nur durch einen Term proportional zu \hat{L}_3 , daher sind die im Falle $B=0$ bestimmten Eigenfunktionen $|nlm_l\rangle$ auch Eigenfunktionen zum obigen Hamiltonoperator für $B \neq 0$. Für den Energieeigenwert gilt nun allerdings:

$$E_{n,l,m_l} = -\frac{Ry}{n^2} + \hbar\omega_L m_l, \quad \omega_L = \frac{(-q)\hbar}{2mc} B.$$

Man bezeichnet ω_L als **Larmorfrequenz**. Ein konstantes Magnetfeld hebt also die Entartung der Energieeigenwerte in der dritten Quantenzahl m_l auf. (Um eine Verwechslung mit der Masse m zu vermeiden, bezeichnen wir hier die dritte Quantenzahl mit m_l .) Die Aufspaltung der Energieniveaus bezeichnet man als **Zeeman-Effekt**. Als **Bohrsches Magneton** bezeichnet man die Größe

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$$

5.8 Der Spin

Experimentell beobachtet man allerdings eine andere Aufspaltung der Energieniveaus im Spektrum des Wasserstoffatoms. Diese Beobachtungen, als auch das Stern-Gerlach-Experiment führen zu der Schlussfolgerung, daß das Wasserstoffatom im $n=1, l=0$ Eigenzustand zweifach entartet ist und bezüglich der dritten Komponente des (Gesamt-) Drehimpulsoperators die Quantenzahlen $\pm 1/2$ besitzt. Dieser zusätzliche Freiheitsgrad wird als **Spin** bezeichnet. Da die Quantenzahlen halbzahlig sind, handelt es sich um Darstellungen der Gruppe $SU(2)$ und nicht um Darstellungen der Gruppe $SO(3)$. Wir definieren den **Spin-Operator** als

$$\vec{\hat{S}} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{pmatrix},$$

wobei die σ_i die Pauli-Matrizen sind. Wir bezeichnen mit $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ die Eigenvektoren zu \hat{S}_3 :

$$\begin{aligned} \hat{S}_3 |\uparrow\rangle &= \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle, \\ \hat{S}_3 |\downarrow\rangle &= -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle. \end{aligned}$$

In der Darstellung

$$\sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

ist

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

$|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ stellen keine Ortsraumwellenfunktionen dar. Man muß sich vielmehr an jedem Punkt \vec{x} des Ortsraumes einen zusätzlichen zwei-dimensionalen Vektorraum vorstellen, der durch $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ aufgespannt wird. Es gilt

$$\langle\uparrow|\uparrow\rangle = \langle\downarrow|\downarrow\rangle = 1, \quad \langle\uparrow|\downarrow\rangle = 0.$$

Die Vollständigkeitsrelation lautet;

$$|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow| = 1.$$

Ein beliebiger Spinzustand ist eine Linearkombination der Basisvektoren

$$\chi_+ |\uparrow\rangle + \chi_- |\downarrow\rangle, \quad \chi_+, \chi_- \in \mathbb{C},$$

den wir auch als zweikomponentigen Spaltenvektor darstellen können:

$$\vec{\chi} = \begin{pmatrix} \chi_+ \\ \chi_- \end{pmatrix}.$$

Man bezeichnet diesen zweikomponentigen Spaltenvektor als einen **Spinor**.

Wir diskutieren noch das **magnetische Moment**: Wir betrachten wieder das Elektron eines Wasserstoffatoms (mit Ladung $q = -e$). Legen wir ein konstantes Magnetfeld an, so müssen wir einen Term

$$-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

im Hamilton-Operator berücksichtigen. Man bezeichnet $\vec{\mu}$ als magnetisches Moment. Aufgrund des Bahndrehimpulses ergibt sich ein Beitrag

$$\vec{\mu}_{\text{Bahn}} = \frac{q}{2mc} \vec{L}.$$

Dies entspricht genau dem paramagnetischen Term, den wir bereits diskutiert haben. Auch der Spin liefert einen Beitrag zum magnetischen Moment. Wir schreiben

$$\vec{\mu}_{\text{Spin}} = g \frac{q}{2mc} \vec{S}$$

und bezeichnen g als **gyromagnetischen Faktor**. Die Herleitung des Beitrages des Spins zum magnetischen Moment und des Faktors g ist im Rahmen der relativistischen Quantenmechanik (Dirac-Gleichung) möglich. Die Dirac-Gleichung liefert den Wert $g = 2$. Behandelt man auch das elektro-magnetische Feld quantisiert und geht man zu einer Beschreibung im Rahmen einer Quantenfeldtheorie über, so findet man im Rahmen der Quantenelektrodynamik (QED)

$$g = 2 + \frac{\alpha}{\pi} + O(\alpha^2).$$

Man bezeichnet die Abweichung

$$g - 2$$

vom Wert der Dirac-Theorie als das **anomale magnetische Moment**. Die anomalen magnetischen Momente des Elektrons und des Myons sind zwei mit sehr hoher Genauigkeit berechnete und gemessene Größen. Der Vergleich des experimentellen Wertes mit dem theoretischen Wert erlaubt Rückschlüsse auf noch unbekannte Elementarteilchen.

Wir fassen zusammen: Der Hamilton-Operator eines Elektrons mit Spin 1/2 im Coulomb-Potential des Wasserstoffatomkerns und einem äußeren konstanten Magnetfeld lautet

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{r} + \frac{e}{2mc} (\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{B}.$$

Ein allgemeiner Zustand wird durch einen Zweivektor beschrieben, dessen Komponenten "normale" Wellenfunktionen sind, also

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}, t) \\ \psi_-(\vec{x}, t) \end{pmatrix} = \psi_+(\vec{x}, t) |\uparrow\rangle + \psi_-(\vec{x}, t) |\downarrow\rangle.$$

Der Bra-Vektor ist dann

$$\langle\psi| = (\psi_+(\vec{x}, t)^* \quad \psi_-(\vec{x}, t)^*) = \psi_+(\vec{x}, t)^* \langle\uparrow| + \psi_-(\vec{x}, t)^* \langle\downarrow|.$$

Die Normierungsbedingung ist durch

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int d^3x |\psi_+(\vec{x}, t)|^2 + \int d^3x |\psi_-(\vec{x}, t)|^2 = 1$$

gegeben. Für die Zeitentwicklung eines Zustandes gilt ausführlich aufgeschrieben

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}, t) \\ \psi_-(\vec{x}, t) \end{pmatrix} = \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{r} + \frac{e}{2mc} \vec{L} \cdot \vec{B} \right) \mathbf{1} + g \frac{e}{2mc} \vec{S} \cdot \vec{B} \right] \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}, t) \\ \psi_-(\vec{x}, t) \end{pmatrix}.$$

Hierbei kennzeichnet $\mathbf{1}$ die 2×2 Einheitsmatrix im Spinraum. \vec{S} ist ein Dreivektor im Ortsraum, dessen Einträge 2×2 -Matrizen sind, die auf den Spinraum wirken. Das Skalarprodukt

$$\vec{S} \cdot \vec{B} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} B_3 & B_1 - iB_2 \\ B_1 + iB_2 & -B_3 \end{pmatrix}$$

ist dann eine 2×2 -Matrix, die auf den Spinraum wirkt. Die obige Gleichung für die Zeitevolution für $|\psi\rangle$ wird als **Pauli-Gleichung** bezeichnet.

Da der Spin ein zusätzlicher (interner) Freiheitsgrad ist, gelten die Kommutatorrelationen

$$[\vec{x}, \vec{S}] = 0, \quad [\vec{p}, \vec{S}] = 0, \quad [\vec{L}, \vec{S}] = 0.$$

5.9 Addition von Drehimpulsen

Wir beschäftigen uns nun mit der Addition von Drehimpulsoperatoren. Dieses Problem tritt auf, falls wir den Bahndrehimpuls \vec{L} und den Spin \vec{S} zum Gesamtdrehimpuls

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

kombinieren wollen. Ebenfalls in diese Kategorie fallen Probleme mit mehreren Teilchen, in denen wir den Bahndrehimpuls zweier Teilchen zu einem Gesamtbahndrehimpuls kombinieren

$$\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$$

oder den Spin zweier Teilchen zu einem Gesamtspin kombinieren

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2.$$

Wir behandeln diese Problemstellungen gleich allgemein: Es seien \vec{J}_1 und \vec{J}_2 zwei Drehimpulsoperatoren. Wir setzen voraus, daß

$$[\hat{J}_{1i}, \hat{J}_{2j}] = 0 \quad \forall i, j$$

gilt. Wir definieren den Gesamtdrehimpuls als

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2.$$

Insbesondere gilt für die dritte Komponente

$$\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}.$$

(In diesem Abschnitt bezeichnen wir die einzelnen Komponenten mit x, y, z , um Verwechslungen mit den Indizes 1 und 2 für die zwei verschiedenen Drehimpulsoperatoren auszuschließen.) Wir verwenden die folgende Notation:

$$\begin{aligned} |j_1, m_1\rangle & \text{Eigenzustand zu } \vec{J}_1^2 \text{ und } \hat{J}_{1z} \\ |j_2, m_2\rangle & \text{Eigenzustand zu } \vec{J}_2^2 \text{ und } \hat{J}_{2z} \end{aligned}$$

Wir setzen

$$|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle.$$

Dann ist die Menge

$$\{|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle\}$$

eine Basis von Eigenvektoren zu den Operatoren

$$\{\vec{J}_1^2, \vec{J}_2^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_{2z}\}.$$

Diese Basis wird als **ungekoppelte Basis** bezeichnet. Diese Basisvektoren sind natürlich auch Eigenvektoren des Operators \hat{J}_z . Allerdings sind diese Basisvektoren im allgemeinen keine Eigenvektoren des Operators \vec{J}^2 . Dies sieht man wie folgt:

$$\vec{J}^2 = (\vec{J}_1 + \vec{J}_2) \cdot (\vec{J}_1 + \vec{J}_2) = \vec{J}_1^2 + \vec{J}_2^2 + 2\vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2.$$

Der Operator $2\vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2$ kommutiert im allgemeinen weder mit \hat{J}_{1z} noch mit \hat{J}_{2z} . In Problemen, in denen der Hamilton-Operator mit den Gesamtdrehimpulsoperatoren \vec{J}^2 und \hat{J}_z kommutiert, ist es vorteilhaft eine andere Basis zu verwenden. Als neue Basis verwenden wir gleichzeitige Eigenvektoren zu den vier Operatoren

$$\{\vec{J}^2, \hat{J}_z, \vec{J}_1^2, \vec{J}_2^2\}$$

Man verifiziert leicht, daß diese vier Operatoren paarweise miteinander kommutieren. Für diese Basis verwenden wir die Notation

$$\{|j, m, j_1, j_2\rangle\}.$$

Diese Basis wird als die **gekoppelte Basis** bezeichnet. Für festes j, j_1, j_2 bildet der Unterraum, der durch die Eigenvektoren mit $m \in \{-j, \dots, j\}$ aufgespannt wird, eine irreduzible Darstellung der Dimension $(2j + 1)$ in Bezug auf den Gesamtdrehimpulsoperator \vec{J} .

Die Basisvektoren der einen Basis lassen sich natürlich als Linearkombination der Basisvektoren der anderen Basis ausdrücken. Wir schreiben

$$|j, m, j_1, j_2\rangle = \sum_{m_1, m_2; m_1 + m_2 = m} C_{j_1 j_2 m_1 m_2}^{jm} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$$

Die Koeffizienten $C_{j_1 j_2 m_1 m_2}^{jm}$ werden als **Clebsch-Gordan-Koeffizienten** bezeichnet.

Beispiel: Wir betrachten $j_1 = j_2 = 1/2$ und verwenden die Notation

$$\begin{aligned} |\uparrow\uparrow\rangle &= \left| j_1 = \frac{1}{2}, j_2 = \frac{1}{2}, m_1 = \frac{1}{2}, m_2 = \frac{1}{2} \right\rangle, \\ |\uparrow\downarrow\rangle &= \left| j_1 = \frac{1}{2}, j_2 = \frac{1}{2}, m_1 = \frac{1}{2}, m_2 = -\frac{1}{2} \right\rangle, \\ |\downarrow\uparrow\rangle &= \left| j_1 = \frac{1}{2}, j_2 = \frac{1}{2}, m_1 = -\frac{1}{2}, m_2 = \frac{1}{2} \right\rangle, \\ |\downarrow\downarrow\rangle &= \left| j_1 = \frac{1}{2}, j_2 = \frac{1}{2}, m_1 = -\frac{1}{2}, m_2 = -\frac{1}{2} \right\rangle, \end{aligned}$$

für die ungekoppelte Basis. Für die gekoppelte Basis gilt $j \in \{0, 1\}$ und man findet

$$\begin{aligned} \left| j = 1, m = 1, j_1 = \frac{1}{2}, j_2 = \frac{1}{2} \right\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle, \\ \left| j = 1, m = 0, j_1 = \frac{1}{2}, j_2 = \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \\ \left| j = 1, m = -1, j_1 = \frac{1}{2}, j_2 = \frac{1}{2} \right\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle, \\ \left| j = 0, m = 0, j_1 = \frac{1}{2}, j_2 = \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \end{aligned}$$

Beweis: Man beginnt mit $|\downarrow\downarrow\rangle$ und zeigt, daß dies ein Eigenzustand zu \vec{J}^2 und \hat{J}_z mit $j = 1$ und $m = -1$ ist. Danach wendet man den Aufsteigeoperator \hat{J}_+ auf $|\downarrow\downarrow\rangle$ an und erhält so die beiden anderen Zustände mit $j = 1$. Zum Schluss betrachtet man noch einen Vektor, der zu den drei bisher konstruierten Eigenvektoren orthogonal ist und zeigt, daß dieser Vektor ein Eigenvektor zu \vec{J}^2 und \hat{J}_z mit $j = 0$ und $m = 0$ ist.

Bemerkung: Die drei Zustände mit $j = 1$ bilden eine irreduzible Darstellung, ebenso bildet der Zustand mit $j = 0$ eine (ein-dimensionale) irreduzible Darstellung. Daher kann man das Tensorprodukt zweier Spin 1/2 Darstellungen wie folgt zerlegen:

$$\mathbf{2} \otimes \mathbf{2} = \mathbf{3} \oplus \mathbf{1}.$$

In dieser Schreibweise steht \mathbf{n} für eine irreduzible Darstellung der Dimension n .

6 Mehrteilchensysteme

Wir betrachten nun quantenmechanische Systeme mit mehreren Teilchen. Für ein System mit N Teilchen ohne Spin ist die Wellenfunktion im Schrödingerbild dann eine Funktion der N Ortskoordinaten \vec{x}_i und der Zeit t :

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, t).$$

Wir betrachten allerdings gleich die allgemeine Situation, in der die Teilchen auch einen Spin haben. Haben wir nur ein Teilchen, so betrachten wir zunächst eine orthonormale Basis des Ein-Teilchen-Hilbertraumes $|n\rangle$. Hierbei steht n als Abkürzung für einen vollständigen Satz von Quantenzahlen, beispielsweise $n = (\vec{x}, s, m)$, d.h. die Eigenwerte zu den Operatoren \vec{x} , \vec{S}^2 und \hat{S}_3 . Als eine Basis des N -Teilchen-Hilbertraumes können wir dann

$$|n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_N\rangle$$

verwenden. Zur Abkürzung schreiben wir

$$|1, 2, \dots, N\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_N\rangle$$

Dies bedeutet, daß sich Teilchen 1 im Zustand $|n_1\rangle$, Teilchen 2 im Zustand $|n_2\rangle$, usw. befindet. Wir führen nun den **Vertauschungoperator** \hat{P}_{ij} ein, welcher die Eigenwerte der Teilchen i und j miteinander vertauscht:

$$\hat{P}_{ij} |1, \dots, n_i, \dots, n_j, \dots, N\rangle = |1, \dots, n_j, \dots, n_i, \dots, N\rangle.$$

Im Zustand $|1, \dots, j, \dots, i, \dots, N\rangle$ befindet sich Teilchen i im Zustand $|n_j\rangle$, während sich Teilchen j im Zustand $|n_i\rangle$ befindet. Offensichtlich ist

$$\hat{P}_{ij}^2 = 1$$

und somit hat \hat{P}_{ij} die Eigenwerte $+1$ und -1 . Wir betrachten nun ein System mit N identischen Teilchen. Wir setzen voraus, daß der Hamilton-Operator mit allen Vertauschungsoperatoren kommutiert:

$$[\hat{H}, \hat{P}_{ij}] = 0, \quad \forall i, j \in \{1, 2, \dots, N\}, \quad i \neq j.$$

Ist nun $|\psi\rangle$ ein N -Teilchen-Eigenzustand zu \hat{H} , dann ist auch $\hat{P}_{ij}|\psi\rangle$ ein Eigenzustand zum gleichen Eigenwert:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \Rightarrow \hat{H}\hat{P}_{ij}|\psi\rangle = \hat{P}_{ij}\hat{H}|\psi\rangle = E\hat{P}_{ij}|\psi\rangle.$$

Wir stellen weitere Eigenschaften des Operators \hat{P}_{ij} zusammen: Es gilt

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

Dies folgt durch Umbenennung der Integrationsvariablen. Der adjungierte Operator ist durch

$$\langle \hat{P}_{ij}^\dagger \phi | \psi \rangle = \langle \phi | \hat{P}_{ij} \psi \rangle$$

definiert. Nun ist

$$\langle \phi | \hat{P}_{ij} \psi \rangle = \langle \hat{P}_{ij}^{-1} \phi | \hat{P}_{ij}^{-1} \hat{P}_{ij} \psi \rangle = \langle \hat{P}_{ij}^{-1} \phi | \psi \rangle$$

und somit $\hat{P}_{ij}^\dagger = \hat{P}_{ij}^{-1}$. Wegen $\hat{P}_{ij}^2 = 1$ gilt weiter $\hat{P}_{ij}^{-1} = \hat{P}_{ij}$ und wir erhalten somit

$$\hat{P}_{ij} = \hat{P}_{ij}^\dagger = \hat{P}_{ij}^{-1}.$$

\hat{P}_{ij} ist somit sowohl unitär als auch hermitisch.

Wir haben vorausgesetzt, daß \hat{H} mit allen Vertauschungsoperatoren \hat{P}_{ij} kommutiert. Dies impliziert nicht, daß \hat{H} und alle \hat{P}_{ij} einen Satz kommutierender Operatoren bilden, da die \hat{P}_{ij} im allgemeinen nicht untereinander kommutieren. (Die Vertauschungsoperatoren generieren die Gruppe S_N , diese ist für $N \geq 3$ nicht kommutativ.)

Greifen wir nun einen Vertauschungsoperator \hat{P}_{ij} heraus. Da \hat{P}_{ij} mit \hat{H} kommutiert, können wir gleichzeitige Eigenzustände zu \hat{H} und \hat{P}_{ij} betrachten. Für diese Zustände verwenden wir der Einfachheit halber wieder die Notation $|1, \dots, N\rangle$, die Eigenzustände sind aber im allgemeinen Linearkombinationen der obigen Basisvektoren. \hat{P}_{ij} hat die Eigenwerte ± 1 . Es gilt somit entweder

$$\hat{P}_{ij}|1, \dots, i, \dots, j, \dots, N\rangle = |1, \dots, i, \dots, j, \dots, N\rangle,$$

oder

$$\hat{P}_{ij}|1, \dots, i, \dots, j, \dots, N\rangle = -|1, \dots, i, \dots, j, \dots, N\rangle.$$

Da alle Teilchen identisch sind und somit i und j nicht ausgezeichnet sind, fordern wir nun, daß dies für alle Paare (i, j) mit $i \neq j$ gilt, d.h. wir fordern, daß entweder immer

$$\hat{P}_{ij}|1, \dots, i, \dots, j, \dots, N\rangle = |1, \dots, i, \dots, j, \dots, N\rangle,$$

oder immer

$$\hat{P}_{ij} |1, \dots, i, \dots, j, \dots, N\rangle = -|1, \dots, i, \dots, j, \dots, N\rangle.$$

Im ersten Fall bezeichnen wir die Teilchen als **Bosonen**, im zweiten Fall als **Fermionen**. Im Rahmen der Quantenfeldtheorie läßt sich zeigen, daß Bosonen immer ganzzahligen Spin haben, Fermionen dagegen immer halbzahligen Spin haben. Dieser Satz wird als das **Spin-Statistik-Theorem** bezeichnet.

Bemerkung: Das identische Teilchen immer die gleichen Eigenwerte bezüglich Vertauschung haben müssen, sieht man wie folgt: Angenommen, i, j, k seien drei identische Teilchen und der Zustand $|\dots, i, \dots, j, \dots, k, \dots\rangle$ sei symmetrisch bezüglich einer Vertauschung $i \leftrightarrow j$ als auch einer Vertauschung $j \leftrightarrow k$, aber anti-symmetrisch bezüglich einer Vertauschung $i \leftrightarrow k$. Dann ist

$$\begin{aligned} |\dots, i, \dots, j, \dots, k, \dots\rangle &= |\dots, j, \dots, i, \dots, k, \dots\rangle = |\dots, k, \dots, i, \dots, j, \dots\rangle = -|\dots, i, \dots, k, \dots, j, \dots\rangle \\ &= -|\dots, i, \dots, j, \dots, k, \dots\rangle. \end{aligned}$$

Somit folgt

$$|\dots, i, \dots, j, \dots, k, \dots\rangle = 0.$$

Analog argumentiert man im Falle, daß zwei Vertauschungen anti-symmetrisch sind und eine Vertauschung symmetrisch ist.

Wir bezeichnen eine Operator \hat{O} als **symmetrisch**, falls er mit allen Vertauschungen \hat{P}_{ij} kommutiert:

$$[\hat{O}, \hat{P}_{ij}] = 0, \quad \text{bzw. } \hat{O} = \hat{P}_{ij} \hat{O} \hat{P}_{ij}.$$

Für symmetrische Operatoren gilt

$$\langle \hat{P}_{ij} \phi | \hat{O} | \hat{P}_{ij} \psi \rangle = \langle \phi | \hat{P}_{ij}^\dagger \hat{O} \hat{P}_{ij} | \psi \rangle = \langle \phi | \hat{O} | \psi \rangle.$$

Symmetrische Operatoren haben also in den Zuständen $\langle \phi |, |\psi \rangle$ und $\langle \hat{P}_{ij} \phi |, \hat{P}_{ij} |\psi \rangle$ die gleichen Matrixelemente. Es gilt auch die Umkehrung: Sind alle Matrixelemente zwischen den Zuständen $\langle \phi |, |\psi \rangle$ und $\langle \hat{P}_{ij} \phi |, \hat{P}_{ij} |\psi \rangle$ gleich, so ist der Operator symmetrisch. Da wir in der Quantenmechanik identische Teilchen nicht unterscheiden können, betrachten wir in der Quantenmechanik nur Operatoren, die symmetrisch in ununterscheidbaren Teilchen sind.

Wir betrachten nun N identische nicht wechselwirkende Teilchen mit Spin s . Der Hamilton-Operator ist dann die Summe freier Ein-Teilchen-Hamilton-Operatoren:

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2m} \vec{p}_j^2.$$

Ein einzelnes Teilchen wird durch drei Quantenzahlen \vec{p}, s und m (hierbei ist der Eigenwert bezüglich \hat{S}_3 gemeint) charakterisiert. Zu gegebenen \vec{p} und s sind die Ein-Teilchen-Eigenzustände $(2s + 1)$ -fach entartet. Wir haben

$$\Psi_{\vec{p}, s, m}(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} e^{i\vec{p} \cdot \vec{x}} |s, m\rangle.$$

In unserem System aus N Teilchen bezeichnen wir die auftretenden Ein-Teilchen-Eigenzustände mit $\vec{p}_1, s, m_1, \dots, \vec{p}_N, s, m_N$. (Da alle Teilchen identisch sind und den Spin s haben, ist die Quantenzahl s natürlich für alle Ein-Teilchen-Eigenzustände gleich.) Die Reihenfolge dieser Auflistung impliziert nicht, daß sich das i -te Teilchen im i -ten Ein-Teilchen-Eigenzustand befindet. Zur Vereinfachung schreiben wir für den Fall, daß sich das i -te Teilchen im j -ten Ein-Teilchen-Eigenzustand befindet

$$\Psi_j(i) = \Psi_{\vec{p}_j, s, m_j}(\vec{x}_i).$$

Für die Gesamtwellenfunktion können wir zunächst ein Produkt von N Ein-Teilchen-Wellenfunktionen betrachten. Dieses Produkt hat allerdings noch nicht die geforderten Symmetrieeigenschaften unter Vertauschung zweier Teilchen. Wir erhalten die korrekte Gesamtwellenfunktion, indem wir dieses Produkt symmetrisieren (für Bosonen) bzw. anti-symmetrisieren (für Fermionen). Die Gesamtwellenfunktion für nicht-wechselwirkende Bosonen ist somit

$$|\Psi\rangle_{\text{Bosonen}} = c \sum_{\sigma \in S_N} \Psi_{\sigma(1)}(1) \dots \Psi_{\sigma(N)}(N),$$

wobei über alle Permutationen von $(1, 2, \dots, N)$ summiert wird und der Normierungsfaktor c noch unbestimmt ist. Die Gesamtwellenfunktion für nicht-wechselwirkende Fermionen ist

$$|\Psi\rangle_{\text{Fermionen}} = c \sum_{\sigma \in S_N} \text{sign}(\sigma) \Psi_{\sigma(1)}(1) \dots \Psi_{\sigma(N)}(N),$$

wobei für eine gerade Permutation $\text{sign}(\sigma) = 1$ ist, während für eine ungerade Permutation $\text{sign}(\sigma) = -1$ ist. Im Falle der Fermionen läßt sich die Gesamtwellenfunktion auch als eine Determinante darstellen

$$|\Psi\rangle_{\text{Fermionen}} = c \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \dots & \Psi_1(N) \\ \dots & & \dots \\ \Psi_N(1) & \dots & \Psi_N(N) \end{vmatrix}.$$

Diese Determinante wird als **Slater-Determinante** bezeichnet. Tritt ein Satz von Eigenwerten \vec{p}_j, s, m_j zweimal auf, so sind zwei Zeilen dieser Determinante identisch und die Determinante ist daher gleich Null. Daher folgt, daß für Fermionen jeder Zustand, charakterisiert durch die Quantenzahlen \vec{p}_j, s, m_j höchstens einmal vorkommen darf. Ein Zustand kann also nicht mehrfach besetzt sein. Dies wird als **Pauli-Verbot** bezeichnet.

Wir bestimmen noch die Normierung: Sind alle Sätze von Eigenwerten \vec{p}_j, s, m_j paarweise verschieden, so überzeugt man sich leicht, daß $c = 1/\sqrt{N!}$ die Normierung der Ein-Teilchen-Wellenfunktionen erhält. Dies ist für Fermionen auch schon die korrekte Normierung, da die Sätze von Eigenwerten bei Fermionen immer paarweise verschieden sein müssen. Bei Bosonen kann dagegen ein Zustand mehrfach besetzt sein. Wir nehmen an, daß die N Teilchen sich in r verschiedenen Zuständen befinden und notieren mit N_j die Vielfachheit, mit der der Satz von Eigenwerten \vec{p}_j, s, m_j auftritt. Da wir insgesamt N Teilchen haben, gilt

$$N_1 + N_2 + \dots + N_r = N.$$

Dann ist

$$c = \frac{1}{\sqrt{N!N_1!\dots N_r!}}$$

Wir betrachten drei einfache Beispiele: Für $N = 2$ ergibt sich für Bosonen, die sich in unterschiedlichen Eigenzuständen befinden

$$|\psi\rangle_{\text{Bosonen}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_2(1)\psi_1(2)).$$

Befinden sich beide Bosonen im gleichen Eigenzustand, so lautet die Gesamtwellenfunktion

$$|\psi\rangle_{\text{Bosonen}} = \psi_1(1)\psi_1(2).$$

Für zwei Fermionen haben wir

$$|\psi\rangle_{\text{Fermionen}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)).$$

Diese müssen sich in zwei unterschiedlichen Zuständen befinden. Betrachten wir nun einen symmetrischen Operator \hat{O} . Für den Erwartungswert ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle &= \frac{1}{2} \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_1(\vec{x}_1)^* \psi_2(\vec{x}_2)^* \hat{O} \psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2) \\ &\pm \frac{1}{2} \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_1(\vec{x}_1)^* \psi_2(\vec{x}_2)^* \hat{O} \psi_2(\vec{x}_1) \psi_1(\vec{x}_2) \\ &\pm \frac{1}{2} \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_2(\vec{x}_1)^* \psi_1(\vec{x}_2)^* \hat{O} \psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2) \\ &+ \frac{1}{2} \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_2(\vec{x}_1)^* \psi_1(\vec{x}_2)^* \hat{O} \psi_2(\vec{x}_1) \psi_1(\vec{x}_2), \end{aligned}$$

wobei das “+”-Zeichen für Bosonen und das “-”-Zeichen für Fermionen gilt. Den zweiten und dritten Term bezeichnet man als **Austauschterm**. Austauschsterme spielen bei der kovalenten Bindung eine wichtige Rolle.

Für den vierten Term gilt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_2(\vec{x}_1)^* \psi_1(\vec{x}_2)^* \hat{O} \psi_2(\vec{x}_1) \psi_1(\vec{x}_2) &= \\ \frac{1}{2} \int d^3x_1 d^3x_2 (\hat{P}_{12} \psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2))^* \hat{O} (\hat{P}_{12} \psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2)) &= \\ \frac{1}{2} \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_1(\vec{x}_1)^* \psi_2(\vec{x}_2)^* (\hat{P}_{12} \hat{O} \hat{P}_{12}) \psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2) &= \\ \frac{1}{2} \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_1(\vec{x}_1)^* \psi_2(\vec{x}_2)^* \hat{O} \psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2). \end{aligned}$$

Somit ist der vierte Term gleich dem ersten Term.

7 Näherungsmethoden

In den bisher betrachteten Beispielen (harmonischer Oszillator, Kastenpotential, idealisiertes Wasserstoffatom) konnten wir das Eigenwertproblem stets dadurch lösen, daß wir die Eigenwertgleichung auf eine bekannte Differentialgleichung zurückgeführt haben. Im Allgemeinen wird dies aber nicht immer möglich sein. Wir wollen nun Methoden betrachten, die es erlauben ein quantenmechanisches Problem näherungsweise zu lösen.

7.1 Zeitunabhängige Störungstheorie

Wir beginnen mit dem Fall, in dem der Hamilton-Operator nicht von der Zeit abhängt. Wir betrachten einen Hamilton-Operator \hat{H} , der sich als Summe zweier Terme schreiben läßt

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1,$$

wobei \hat{H}_0 ein "einfacher" Hamilton-Operator ist, dessen Eigenwerte und Eigenfunktionen wir als bekannt voraussetzen. \hat{H}_1 betrachten wir als einen Störterm, λ ist ein kleiner Parameter. Wir suchen die Eigenwerte E_n und Eigenfunktionen $|n\rangle$ des Hamilton-Operators \hat{H} :

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

Als bekannt setzen wir die Eigenwerte $E_{n,0}$ und Eigenfunktionen $|n_0\rangle$ des Hamilton-Operators \hat{H}_0 voraus:

$$\hat{H}_0|n_0\rangle = E_{n,0}|n_0\rangle.$$

Da λ ein kleiner Parameter ist und darüberhinaus für $\lambda = 0$ $\hat{H} = \hat{H}_0$ gilt, setzen wir für E_n und $|n\rangle$ eine Potenzreihe an:

$$\begin{aligned} E_n &= E_{n,0} + \lambda E_{n,1} + \lambda^2 E_{n,2} + \dots \\ |n\rangle &= |n_0\rangle + \lambda |n_1\rangle + \lambda^2 |n_2\rangle + \dots \end{aligned}$$

Wir bestimmen nun systematisch die unbekanntenen Größen $E_{n,j}$ und $|n_j\rangle$ für $j > 0$. Die Eigenwerte $E_{n,0}$ und die Eigenfunktionen $|n_0\rangle$ werden als bekannt vorausgesetzt. Wir setzen weiter voraus, daß die $|n_0\rangle$ ein vollständiges orthonormales Funktionensystem bilden. Dann können wir jedes $|n_j\rangle$ als Linearkombination der $|n_0\rangle$ schreiben:

$$|n_j\rangle = \sum_m c_{n,j,m} |m_0\rangle.$$

7.1.1 Nicht-entartete Störungstheorie

Wir betrachten zunächst den Fall, daß die Zustände $|n_0\rangle$ des Hamilton-Operators \hat{H}_0 nicht entartet sind. Setzen wir unseren Ansatz in

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

ein, so erhalten wir

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) (|n_0\rangle + \lambda |n_1\rangle + \lambda^2 |n_2\rangle + \dots) = (E_{n,0} + \lambda E_{n,1} + \lambda^2 E_{n,2} + \dots) (|n_0\rangle + \lambda |n_1\rangle + \lambda^2 |n_2\rangle + \dots).$$

Diese Gleichung muß für jede Potenz von λ separat erfüllt sein. In den niedrigsten Potenzen von λ finden wir

$$\begin{aligned} \lambda^0 &: \hat{H}_0 |n_0\rangle = E_{n,0} |n_0\rangle, \\ \lambda^1 &: \hat{H}_0 |n_1\rangle + \hat{H}_1 |n_0\rangle = E_{n,0} |n_1\rangle + E_{n,1} |n_0\rangle, \\ \lambda^2 &: \hat{H}_0 |n_2\rangle + \hat{H}_1 |n_1\rangle = E_{n,0} |n_2\rangle + E_{n,1} |n_1\rangle + E_{n,2} |n_0\rangle. \end{aligned}$$

Die erste Gleichung (λ^0) liefert keine neue Information und spiegelt lediglich unsere Voraussetzung, daß die Zustände $|n_0\rangle$ Eigenfunktionen zu \hat{H}_0 mit Eigenwerten $E_{n,0}$ sind, wieder.

Wir multiplizieren die zweite Gleichung (λ^1) mit $\langle n_0|$. Da $\langle n_0|\hat{H}_0 = \langle n_0|E_{n,0}$ ist und wir die Zustände $|n_0\rangle$ als orthonormiert vorausgesetzt haben ($\langle n_0|n_0\rangle = 1$), erhalten wir

$$\langle n_0|\hat{H}_0|n_1\rangle + \langle n_0|\hat{H}_1|n_0\rangle = E_{n,0} \langle n_0|n_1\rangle + E_{n,1} \langle n_0|n_0\rangle,$$

bzw.

$$\langle n_0|\hat{H}_1|n_0\rangle = E_{n,1}.$$

Wir haben also die Korrektur $E_{n,1}$ der Energieeigenwerte gefunden. Multiplizieren wir die zweite Gleichung dagegen mit $\langle m_0|$ (mit $m \neq n$) und setzen die Entwicklung der Zustände $|n_1\rangle$ nach den Eigenfunktionen von \hat{H}_0 ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \sum_k c_{n,1,k} \langle m_0|\hat{H}_0|k_0\rangle + \langle m_0|\hat{H}_1|n_0\rangle &= E_{n,0} \sum_k c_{n,1,k} \langle m_0|k_0\rangle + E_{n,1} \langle m_0|n_0\rangle, \\ c_{n,1,m} E_{m,0} + \langle m_0|\hat{H}_1|n_0\rangle &= c_{n,1,m} E_{n,0}, \end{aligned}$$

bzw.

$$c_{n,1,m} = -\frac{\langle m_0|\hat{H}_1|n_0\rangle}{E_{m,0} - E_{n,0}}, \quad m \neq n.$$

Es verbleibt noch den Koeffizienten $c_{n,1,n}$ zu bestimmen. Diesen erhalten wir aus der Normierung. Wir fordern

$$\| |n_0\rangle + \lambda |n_1\rangle \|^2 = 1 + O(\lambda^2).$$

In der Ordnung λ^1 impliziert dies

$$\langle n_0|n_1\rangle + \langle n_1|n_0\rangle = 0,$$

und somit

$$c_{n,1,n} + c_{n,1,n}^* = 0.$$

Daher muß der Realteil von $c_{n,1,n}$ verschwinden. Der Imaginärteil entspricht einer konstanten Phase

$$e^{i\lambda\alpha}$$

mit der wir die Funktion $|n\rangle$ multiplizieren können ohne die Physik zu ändern. Wir setzen daher auch den Imaginärteil gleich Null. Somit haben wir

$$c_{n,1,n} = 0.$$

Wir haben somit die Korrektur in der ersten Ordnung der Störungstheorie vollständig bestimmt. Wir fassen zusammen:

$$E_{n,1} = \langle n_0 | \hat{H}_1 | n_0 \rangle, \quad |n_1\rangle = - \sum_m \frac{\langle m_0 | \hat{H}_1 | n_0 \rangle}{E_{m,0} - E_{n,0}} |m_0\rangle.$$

In einigen Anwendungen benötigt man zusätzlich die Energiekorrektur in der zweiten Ordnung der Störungstheorie (insbesondere in Situation, in denen aufgrund von Symmetrieeigenschaften $E_{n,1}$ verschwindet). Hierzu multiplizieren wir die dritte Gleichung (λ^2) mit $\langle n_0 |$ und erhalten

$$\begin{aligned} \langle n_0 | \hat{H}_0 | n_2 \rangle + \langle n_0 | \hat{H}_1 | n_1 \rangle &= E_{n,0} \langle n_0 | n_2 \rangle + E_{n,1} \langle n_0 | n_1 \rangle + E_{n,2} \langle n_0 | n_0 \rangle, \\ E_{n,2} &= \langle n_0 | \hat{H}_1 | n_1 \rangle. \end{aligned}$$

Setzen wir nun für $|n_1\rangle$ ein, so ergibt sich

$$E_{n,2} = \langle n_0 | \hat{H}_1 | n_1 \rangle = - \sum_m \frac{\langle m_0 | \hat{H}_1 | n_0 \rangle \langle n_0 | \hat{H}_1 | m_0 \rangle}{E_{m,0} - E_{n,0}} = - \sum_m \frac{|| \langle m_0 | \hat{H}_1 | n_0 \rangle ||^2}{E_{m,0} - E_{n,0}}.$$

Bemerkung: Für den Grundzustand gilt $E_{m,0} > E_{0,0}$ für alle $m \neq 0$. Die Energiekorrektur zweiter Ordnung ist somit für den Grundzustand immer negativ.

7.1.2 Entartete Störungstheorie

Wir betrachten nun noch den Fall, daß einige Energieeigenwerte des Hamilton-Operators \hat{H}_0 entartet sind. Es sei $E_{n,0}$ ein r -fach entarteter Energieeigenwert des Hamilton-Operators \hat{H}_0 und

$$|\tilde{n}_{0,1}\rangle, \dots, |\tilde{n}_{0,r}\rangle,$$

eine (orthonormierte) Basis des zugehörigen Eigenraumes. Eine andere Basis dieses Eigenraumes erhält man durch eine unitäre Transformation

$$|n_{0,i}\rangle = \sum_{j=1}^r U_{ij} |\tilde{n}_{0,j}\rangle,$$

wobei U eine unitäre $r \times r$ -Matrix ist. Wir bestimmen nun U derart, daß

$$\langle n_{0,i} | \hat{H}_1 | n_{0,j} \rangle = 0 \quad \text{für } i \neq j$$

gilt. Die Motivation hierfür ist die folgende: In der Störungstheorie treten allgemein Terme der Form

$$\frac{\langle m_0 | \hat{H}_1 | n_0 \rangle}{E_{m,0} - E_{n,0}}$$

auf. Für $|n_0\rangle = |\tilde{n}_{0,i}\rangle$ und $|m_0\rangle = |\tilde{n}_{0,j}\rangle$ ist $E_{n,0} = E_{m,0}$. Wir vermeiden eine Division durch Null, indem wir die Bedingung $\langle n_{0,i} | \hat{H}_1 | n_{0,j} \rangle = 0$ für $i \neq j$ fordern. Wir können U bestimmen, indem wir zunächst die $r \times r$ -Matrix

$$H_{ij} = \langle \tilde{n}_{0,i} | \hat{H}_1 | \tilde{n}_{0,j} \rangle$$

betrachten. Diese Matrix ist offensichtlich hermitisch. Eine hermitische Matrix kann durch eine unitäre Transformation diagonalisiert werden:

$$D = U^\dagger H U,$$

wobei D eine Diagonalmatrix ist. Dann ist

$$\langle n_{0,i} | \hat{H}_1 | n_{0,j} \rangle = \sum_{k,l} \langle n_{0,i} | \tilde{n}_{0,k} \rangle \langle \tilde{n}_{0,k} | \hat{H}_1 | \tilde{n}_{0,l} \rangle \langle \tilde{n}_{0,l} | n_{0,j} \rangle = \sum_{k,l} U_{ik}^* H_{kl} U_{lj} = D_{ij} = D_{ii} \delta_{ij}.$$

Wir fassen zusammen: Ist der Energieeigenwert $E_{n,0}$ r -fach entartet, so bestimmen wir zunächst eine Basis des zugehörigen Eigenraumes derart, daß der Operator \hat{H}_1 in dieser Basis (und beschränkt auf diesen Unterraum) diagonal ist. Es ist dann

$$E_{n,1,i} = \langle n_{0,i} | \hat{H}_1 | n_{0,i} \rangle, \quad |n_{1,i}\rangle = - \sum_{\substack{m \\ E_{m,0} \neq E_{n,0}}} \frac{\langle m_0 | \hat{H}_1 | n_{0,i} \rangle}{E_{m,0} - E_{n,0}} |m_0\rangle.$$

Bemerkung: Im Allgemeinen lassen sich \hat{H}_0 und \hat{H}_1 nicht gleichzeitig diagonalisieren. Beschränkt man sich allerdings auf den zu $E_{n,0}$ gehörigen Unterraum, so ist auf diesen Unterraum die Wirkung von \hat{H}_0 proportional zum Einsoperator (genauer: $E_{n,0}$ mal der Einsoperator) und man kann eine Basis von Eigenvektoren zu \hat{H}_1 wählen. Dies gilt jedoch nur für diesen Unterraum. Im Allgemeinen treten nicht-Diagonalelemente wie $\langle m_0 | \hat{H}_1 | n_{0,i} \rangle$ für $E_{m,0} \neq E_{n,0}$ auf.

7.1.3 Die van-der-Waals-Kraft

Als ein Beispiel für die Anwendung der zeitunabhängigen Störungstheorie betrachten wir die Herleitung der van-der-Waals-Kraft. Hierzu betrachten wir zwei idealisierte Wasserstoffatome (d.h. wir vernachlässigen den Spin der Elektronen und behandeln die Elektronen als Spin-0-Teilchen). Die zwei idealisierten Wasserstoffatome befinden sich in einem Abstand \vec{R} zueinander,

der signifikant größer als der Bohrsche Radius a_0 sei. Dies impliziert, daß wir Austauschsterme vernachlässigen können und die beiden Elektronen als unterscheidbare Teilchen behandeln können. Diese Vereinfachung wollen wir im folgenden annehmen. Eine korrekte Behandlung mit einer symmetrischen Wellenfunktionen (da wir zwei “Elektronen” mit Spin 0 betrachtet) führt zu einem identischen Ergebnis, ist aber von der Notation aufwendiger. Wir bezeichnen mit \vec{x}_1 den Ortsvektor des Elektrons 1 relativ zum Kern 1 und mit \vec{x}_2 den Ortsvektor des Elektrons 2 relativ zum Kern 2. Geometrisch haben wir die folgende Situation:



Der Hamilton-Operator für dieses System ist in der Ortsraumdarstellung gegeben durch

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{|\vec{x}_1|} - \frac{e^2}{|\vec{x}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{R}|} + \frac{e^2}{|\vec{R} + \vec{x}_2 - \vec{x}_1|} - \frac{e^2}{|\vec{R} + \vec{x}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{R} - \vec{x}_1|}.$$

Hierbei ist Δ_1 der Laplace-Operator bezüglich den Koordinaten \vec{x}_1 und Δ_2 der Laplace-Operator bezüglich den Koordinaten \vec{x}_2 . Die sechs Terme proportional zu e^2 beschreiben die elektrische Wechselwirkung zwischen Elektron-Kern, Elektron-Elektron und Kern-Kern, wobei der Elektron-Kern-Beitrag aus vier Termen besteht. Wir schreiben diesen Hamilton-Operator als Summe zweier Terme

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1,$$

wobei

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{|\vec{x}_1|} - \frac{e^2}{|\vec{x}_2|}$$

ein “einfacher” Hamilton-Operator ist, der zwei nicht-wechselwirkende idealisierte Wasserstoffatome beschreibt. \hat{H}_1 ist gegeben durch

$$\hat{H}_1 = \frac{e^2}{|\vec{R}|} + \frac{e^2}{|\vec{R} + \vec{x}_2 - \vec{x}_1|} - \frac{e^2}{|\vec{R} + \vec{x}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{R} - \vec{x}_1|}.$$

Für große Werte von $R = |\vec{R}|$ ist

$$\hat{H}_1 = \frac{e^2}{R^3} \left\{ \vec{x}_1 \cdot \vec{x}_2 - 3 \frac{(\vec{R} \cdot \vec{x}_1)(\vec{R} \cdot \vec{x}_2)}{R^2} \right\} + O\left(\frac{1}{R^4}\right).$$

Die Eigenzustände zu \hat{H}_0 werden durch sechs Quantenzahlen $\mathbf{n}_1 = (n_1, l_1, m_1)$ und $\mathbf{n}_2 = (n_2, l_2, m_2)$ beschrieben. Da wir die Teilchen als unterscheidbar annehmen, sind die Eigenzustände

$$|\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2\rangle = \Psi_{n_1, l_1, m_1}(\vec{x}_1) \Psi_{n_2, l_2, m_2}(\vec{x}_2).$$

Wir betrachten nun den Grundzustand $|\mathbf{0}, \mathbf{0}\rangle$. Es ist

$$|\mathbf{0}, \mathbf{0}\rangle = \Psi_{1,0,0}(\vec{x}_1) \Psi_{1,0,0}(\vec{x}_2) = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{|\vec{x}_1|}{a_0}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{|\vec{x}_2|}{a_0}} \right) = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{|\vec{x}_1|}{a_0} - \frac{|\vec{x}_2|}{a_0}}.$$

Der Grundzustand ist symmetrisch bezüglich $\vec{x}_1 \rightarrow -\vec{x}_1$ bzw. $\vec{x}_2 \rightarrow -\vec{x}_2$. Wir betrachten nun im Rahmen der Störungstheorie die Korrektur der Energieeigenwerte. Die erste Korrektur ist durch

$$E_{\mathbf{00},1} = \langle \mathbf{0}, \mathbf{0} | \hat{H}_1 | \mathbf{0}, \mathbf{0} \rangle$$

gegeben. \hat{H}_1 ist durch

$$\hat{H}_1 = \frac{e^2}{R^3} \left\{ \vec{x}_1 \cdot \vec{x}_2 - 3 \frac{(\vec{R} \cdot \vec{x}_1)(\vec{R} \cdot \vec{x}_2)}{R^2} \right\} + O\left(\frac{1}{R^4}\right),$$

gegeben, so daß wir die Matrixelemente

$$\langle \mathbf{0}, \mathbf{0} | \hat{x}_{1,i} \hat{x}_{2,j} | \mathbf{0}, \mathbf{0} \rangle$$

benötigen. Diese verschwinden aber, da der Integrand anti-symmetrisch unter $x_{1,i} \rightarrow -x_{1,i}$ bzw. $x_{2,j} \rightarrow -x_{2,j}$ ist:

$$\langle \mathbf{0}, \mathbf{0} | \hat{x}_{1,i} \hat{x}_{2,j} | \mathbf{0}, \mathbf{0} \rangle = \frac{1}{\pi^2 a_0^6} \left(\int d^3 x_1 x_{1,i} e^{-\frac{|\vec{x}_1|}{a_0}} \right) \left(\int d^3 x_2 x_{2,j} e^{-\frac{|\vec{x}_2|}{a_0}} \right) = 0.$$

Wir gehen somit zur zweiten Ordnung der Störungstheorie über. Es ist

$$E_{\mathbf{00},2} = - \sum_{(\mathbf{n}, \mathbf{m}) \neq (\mathbf{0}, \mathbf{0})} \frac{|| \langle \mathbf{n}, \mathbf{m} | \hat{H}_1 | \mathbf{0}, \mathbf{0} \rangle ||^2}{E_{\mathbf{nm},0} - E_{\mathbf{00},0}}.$$

Die exakte Berechnung dieses Ausdrucks ist etwas langwierig, aber wir können den Nenner abschätzen. Wir wissen bereits, daß der Zähler nur von Null verschieden ist, wenn sowohl $n_1 \geq 2$ als auch $n_2 \geq 2$ ist. Es ist daher

$$\frac{1}{E_{\mathbf{nm},0} - E_{\mathbf{00},0}} \leq \frac{1}{-\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right) \text{Ry} + 2 \text{Ry}} = \frac{2}{3 \text{Ry}}.$$

Dann ist

$$\begin{aligned}
E_{00,2} &\geq -\frac{2}{3\text{Ry}} \sum_{(\mathbf{n},\mathbf{m}) \neq (\mathbf{0},\mathbf{0})} \|\langle \mathbf{n}, \mathbf{m} | \hat{H}_1 | \mathbf{0}, \mathbf{0} \rangle\|^2 \\
&= -\frac{2}{3\text{Ry}} \sum_{(\mathbf{n},\mathbf{m}) \neq (\mathbf{0},\mathbf{0})} \langle \mathbf{0}, \mathbf{0} | \hat{H}_1 | \mathbf{n}, \mathbf{m} \rangle \langle \mathbf{n}, \mathbf{m} | \hat{H}_1 | \mathbf{0}, \mathbf{0} \rangle \\
&= -\frac{2}{3\text{Ry}} \left(\sum_{(\mathbf{n},\mathbf{m})} \langle \mathbf{0}, \mathbf{0} | \hat{H}_1 | \mathbf{n}, \mathbf{m} \rangle \langle \mathbf{n}, \mathbf{m} | \hat{H}_1 | \mathbf{0}, \mathbf{0} \rangle - \langle \mathbf{0}, \mathbf{0} | \hat{H}_1 | \mathbf{0}, \mathbf{0} \rangle \langle \mathbf{0}, \mathbf{0} | \hat{H}_1 | \mathbf{0}, \mathbf{0} \rangle \right) \\
&= -\frac{2}{3\text{Ry}} \langle \mathbf{0}, \mathbf{0} | \hat{H}_1^2 | \mathbf{0}, \mathbf{0} \rangle.
\end{aligned}$$

Zur Berechnung von \hat{H}_1^2 ist es vorteilhaft, das Koordinatensystem so zu wählen, so daß $\vec{R} = (0, 0, R)$ gilt. Dann ist

$$\hat{H}_1^2 = \frac{e^4}{R^6} (\hat{x}_{1,1}^2 \hat{x}_{2,1}^2 + \hat{x}_{1,2}^2 \hat{x}_{2,2}^2 + 4\hat{x}_{1,3}^2 \hat{x}_{2,3}^2 + \dots),$$

wobei ... für Terme steht, die entweder $\hat{x}_{1,i} \hat{x}_{1,j}$ oder $\hat{x}_{2,i} \hat{x}_{2,j}$ mit $i \neq j$ enthalten. Das Integral über diese Terme verschwindet, da es sich um ungerade Funktionen handelt. Für ein einzelnes Wasserstoffatom im Grundzustand ist aus Symmetriegründen

$$\langle \mathbf{0} | \hat{x}_1^2 | \mathbf{0} \rangle = \langle \mathbf{0} | \hat{x}_2^2 | \mathbf{0} \rangle = \langle \mathbf{0} | \hat{x}_3^2 | \mathbf{0} \rangle = \frac{1}{3} \langle \mathbf{0} | \hat{r}^2 | \mathbf{0} \rangle = \frac{4\pi}{3\pi a_0^3} \int_0^\infty dr r^4 e^{-\frac{2r}{a_0}} = a_0^2.$$

Somit ist

$$\langle \mathbf{0}, \mathbf{0} | \hat{H}_1^2 | \mathbf{0}, \mathbf{0} \rangle = \frac{e^4}{R^6} (a_0^2 \cdot a_0^2 + a_0^2 \cdot a_0^2 + 4a_0^2 \cdot a_0^2) = \frac{6a_0^4 e^4}{R^6},$$

und somit

$$E_{00,2} \geq -\frac{12a_0^4 e^2}{3R^6 \text{Ry}}$$

Mit $2a_0\text{Ry} = e^2$ ergibt sich letztendlich

$$E_{00,2} \geq -8 \frac{a_0^5 e^2}{R^6}.$$

Eine genaue Rechnung ohne die oben verwendete Abschätzung des Energienenners ergibt

$$E_{00,2} \approx -6.47 \frac{a_0^5 e^2}{R^6}.$$

Der van-der-Waals-Kraft entspricht also ein anziehendes $\sim -1/R^6$ -Potential.

Bemerkung: In der Herleitung haben wir die Wechselwirkung durch ein statisches Coulomb-Potential beschrieben. Beschreibt man die elektromagnetische Wechselwirkung durch Photonaustausch, so ergeben sich aufgrund der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit c Retardierungseffekte und man findet anstelle des $-1/R^6$ -Potentials ein $-1/R^7$ -Potential.

7.2 Zeitabhängige Störungstheorie

Bisher haben wir vorwiegend Fälle diskutiert, in denen der Hamilton-Operator zeitunabhängig war. Wir betrachten nun den Fall eines zeitabhängigen Hamilton-Operators der Form

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

Hierbei wollen wir voraussetzen, daß der "einfache" Term \hat{H}_0 zeitunabhängig ist und die zu \hat{H}_0 gehörigen Energieeigenwerte und Eigenfunktionen bekannt sind:

$$\hat{H}_0 |n_0\rangle = E_{n,0} |n_0\rangle.$$

Da der Gesamthamiltonoperator zeitabhängig ist, müssen wir nun die zeitabhängige Schrödingergleichung betrachten. Es empfiehlt sich, vom Schrödingerbild ins Wechselwirkungsbild zu wechseln. Wir definieren zunächst den Zeitevolutionsoperator für das ungestörte Problem:

$$\hat{U}_0 = T \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 \hat{H}_0 \right) = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right).$$

Das zweite Gleichheitszeichen folgt, da wir \hat{H}_0 als zeitunabhängig vorausgesetzt haben. Wir setzen nun

$$\begin{aligned} |\psi, t\rangle_I &= \hat{U}_0(t)^\dagger |\psi, t\rangle, \\ (\hat{H}_1)_I(t) &= \hat{U}_0(t)^\dagger \hat{H}_1(t) \hat{U}_0(t) \end{aligned}$$

$|\psi, t\rangle_I$ ist der Zustandsvektor im Wechselwirkungsbild, $(\hat{H}_1)_I$ ist der Operator \hat{H}_1 im Wechselwirkungsbild. Im Wechselwirkungsbild gilt für die Zeitentwicklung von $|\psi, t\rangle_I$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle_I = \lambda (\hat{H}_1)_I(t) |\psi, t\rangle_I.$$

Diese Gleichung hat die Lösung

$$|\psi, t\rangle_I = T \exp \left(-\frac{i\lambda}{\hbar} \int_0^t dt_1 (\hat{H}_1)_I(t_1) \right) |\psi, 0\rangle_I$$

Diesen Ausdruck können wir für kleines λ entwickeln und finden

$$\begin{aligned} |\psi, t\rangle_I &= |\psi, 0\rangle_I - \frac{i\lambda}{\hbar} \int_0^t dt_1 (\hat{H}_1)_I(t_1) |\psi, 0\rangle_I - \frac{\lambda^2}{\hbar^2} \int_0^t dt_1 (\hat{H}_1)_I(t_1) \int_0^{t_1} dt_2 (\hat{H}_1)_I(t_2) |\psi, 0\rangle_I \\ &\quad + \mathcal{O}(\lambda^3). \end{aligned}$$

7.2.1 Fermis Goldene Regel

Wir betrachten nun Übergänge in der ersten Ordnung der zeitabhängigen Störungstheorie. Wir nehmen an, daß sich das System zum Zeitpunkt $t = 0$ im Eigenzustand $|n_0\rangle$ des ungestörten Hamilton-Operators \hat{H}_0 befindet. Das System evolviert mit dem Hamilton-Operator $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1$ und befindet sich für $t > 0$ im Allgemeinen nicht mehr im Eigenzustand $|n_0\rangle$ des ungestörten Systems. Wir bezeichnen den Zustand des Systems zum Zeitpunkt $t > 0$ mit $|\psi, t\rangle$. Wir interessieren uns für die Wahrscheinlichkeit, daß sich das System zum Zeitpunkt $t > 0$ im Zustand $|m_0\rangle$ befindet, wobei wir $m \neq n$ voraussetzen. $|m_0\rangle$ ist wieder ein Eigenzustand des ungestörten Hamilton-Operators \hat{H}_0 . Hierzu betrachten wir die **Übergangsamplitude**

$${}_I\langle m_0, t | \psi, t \rangle_I.$$

Die gesuchte Wahrscheinlichkeit ist dann

$$|{}_I\langle m_0, t | \psi, t \rangle_I|^2.$$

Dies macht man sich wie folgt klar: Es ist

$$\hat{P}_I = {}_I|m_0, t\rangle\langle m_0, t|_I$$

der Projektionsoperator (im Wechselwirkungsbild), der auf den Zustand $|m_0, t\rangle_I$ projiziert. Der Erwartungswert dieses Operators für ein System im Zustand $|\psi, t\rangle_I$ ist

$$\langle \hat{P}_I \rangle = {}_I\langle \psi, t | \hat{P}_I | \psi, t \rangle_I = {}_I\langle \psi, t | m_0, t \rangle_I {}_I\langle m_0, t | \psi, t \rangle_I = |{}_I\langle m_0, t | \psi, t \rangle_I|^2.$$

Dieser Erwartungswert ist aber genau die Wahrscheinlichkeit, daß sich das System zum Zeitpunkt t im Zustand $|m_0\rangle$ befindet, in anderen Worten die gesuchte Übergangswahrscheinlichkeit.

Der Zustand $|n_0\rangle$ ist ein Eigenzustand der zeitunabhängigen Schrödingergleichung mit dem Hamilton-Operator \hat{H}_0 :

$$\hat{H}_0 |n_0\rangle = E_{n,0} |n_0\rangle.$$

Die Wellenfunktion eines Systems mit dem Hamilton-Operator \hat{H}_0 hat dann im Schrödingerbild die Zeitentwicklung

$$|n_0, t\rangle_S = e^{-\frac{i}{\hbar}E_{n,0}t} |n_0\rangle.$$

Der Zustandsvektor im Wechselwirkungsbild eines Systems mit dem Hamilton-Operator $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1$ ist dann

$$|n_0, t\rangle_I = \hat{U}_0(t)^\dagger |n_0, t\rangle_S = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} |n_0, t\rangle_S = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} e^{-\frac{i}{\hbar}E_{n,0}t} |n_0\rangle = |n_0\rangle.$$

Ebenso ist

$$|m_0, t\rangle_I = |m_0\rangle.$$

Für den Zustandsvektor $|\psi, t\rangle_I$ gilt nach Voraussetzung, daß sich das System zum Zeitpunkt $t = 0$ im Zustand $|n_0\rangle$ befindet, also

$$|\psi, 0\rangle_I = |n_0\rangle.$$

Die Zeitentwicklung dieses Zustandes ergibt sich in erster Ordnung der Störungstheorie zu

$$|\psi, t\rangle_I = |n_0\rangle - \frac{i\lambda}{\hbar} \int_0^t dt_1 (\hat{H}_1)_I(t_1) |n_0\rangle$$

und somit

$$\begin{aligned} {}_I\langle m_0, t | \psi, t \rangle_I &= \langle m_0 | n_0 \rangle - \frac{i\lambda}{\hbar} \int_0^t dt_1 \langle m_0 | (\hat{H}_1)_I(t_1) | n_0 \rangle = -\frac{i\lambda}{\hbar} \int_0^t dt_1 \langle m_0 | (\hat{H}_1)_I(t_1) | n_0 \rangle \\ &= -\frac{i\lambda}{\hbar} \int_0^t dt_1 e^{\frac{i}{\hbar}(E_{m,0}-E_{n,0})t_1} \langle m_0 | \hat{H}_1(t_1) | n_0 \rangle. \end{aligned}$$

Die zweite Umformung ergibt sich, da wir $m \neq n$ vorausgesetzt haben. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist somit

$$\frac{\lambda^2}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt_1 e^{\frac{i}{\hbar}(E_{m,0}-E_{n,0})t_1} \langle m_0 | \hat{H}_1(t_1) | n_0 \rangle \right|^2.$$

Wir betrachten nun eine Anwendung und diskutieren einen Wechselwirkungsterm der Form

$$\hat{H}_1(t) = \Theta(t)\hat{V},$$

die Wechselwirkung wird also zum Zeitpunkt $t = 0$ "eingeschaltet". Dann gilt für die Übergangswahrscheinlichkeit im Rahmen der ersten Ordnung der Störungstheorie

$$\frac{\lambda^2}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt_1 e^{\frac{i}{\hbar}(E_{m,0}-E_{n,0})t_1} \left| \langle m_0 | \hat{V} | n_0 \rangle \right|^2 \right|^2 = \frac{\lambda^2}{\hbar^2} \left| \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_{m,0}-E_{n,0})t} - 1}{\frac{i}{\hbar}(E_{m,0}-E_{n,0})} \right|^2 \left| \langle m_0 | \hat{V} | n_0 \rangle \right|^2.$$

Wir setzen

$$\omega_{mn} = \frac{(E_{m,0} - E_{n,0})}{\hbar}.$$

Dann ist

$$\left| \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_{m,0}-E_{n,0})t} - 1}{\frac{i}{\hbar}(E_{m,0}-E_{n,0})} \right|^2 = \left| \frac{e^{i\omega_{mn}t} - 1}{\omega_{mn}} \right|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{mn}t}{2}\right)}{\left(\frac{\omega_{mn}}{2}\right)^2}$$

Nun ist allerdings

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{mn}t}{2}\right)}{\pi\left(\frac{\omega_{mn}}{2}\right)^2 t} = \delta\left(\frac{\omega_{mn}}{2}\right),$$

und somit

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{mn}t}{2}\right)}{\frac{\omega_{mn}}{2}} = \pi t \delta\left(\frac{\omega_{mn}}{2}\right) = 2\pi\hbar t \delta(E_{m,0} - E_{n,0}).$$

Wir erhalten also für große Zeiten die Übergangswahrscheinlichkeit

$$\frac{2\pi\lambda^2}{\hbar} t \delta(E_{m,0} - E_{n,0}) |\langle m_0 | \hat{V} | n_0 \rangle|^2$$

und die Übergangsrate (Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit)

$$\Gamma_{mn} = \frac{2\pi\lambda^2}{\hbar} \delta(E_{m,0} - E_{n,0}) |\langle m_0 | \hat{V} | n_0 \rangle|^2.$$

Agrund der Delta-Distribution sind nur Übergänge mit $E_{m,0} = E_{n,0}$ erlaubt.

Etwas interessanter wird der Fall, wenn wir einen zeitlich periodisch variierenden Wechselwirkungsterm betrachten. Ist \hat{H}_1 von der Form

$$\hat{H}_1(t) = \hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{F}^\dagger e^{i\omega t},$$

Für das Übergangsmatrixelement ergibt sich

$$\begin{aligned} {}_I \langle m_0, t | \Psi, t \rangle_I &= -\frac{i\lambda}{\hbar} \int_0^t dt_1 e^{i\omega_{mn}t_1} \langle m_0 | \hat{H}_1(t_1) | n_0 \rangle \\ &= -\frac{i\lambda}{\hbar} \left(\int_0^t dt_1 e^{i(\omega_{mn}-\omega)t_1} \langle m_0 | \hat{F} | n_0 \rangle + \int_0^t dt_1 e^{i(\omega_{mn}+\omega)t_1} \langle m_0 | \hat{F}^\dagger | n_0 \rangle \right). \end{aligned}$$

Für große Zeiten ist die Übergangswahrscheinlichkeit

$$\frac{\lambda^2}{\hbar^2} \left(2\pi t \delta(\omega_{mn} - \omega) |\langle m_0 | \hat{F} | n_0 \rangle|^2 + 2\pi t \delta(\omega_{mn} + \omega) |\langle m_0 | \hat{F}^\dagger | n_0 \rangle|^2 \right),$$

die gemischten Terme tragen im Grenzfalle $t \rightarrow \infty$ nicht bei. Dies ergibt die Übergangsrate

$$\Gamma_{mn} = \frac{2\pi\lambda^2}{\hbar} \left(\delta(E_{m,0} - E_{n,0} - \hbar\omega) |\langle m_0 | \hat{F} | n_0 \rangle|^2 + \delta(E_{m,0} - E_{n,0} + \hbar\omega) |\langle m_0 | \hat{F}^\dagger | n_0 \rangle|^2 \right).$$

Dies besagt: Befindet sich ein quantenmechanisches System in einem zeitlich periodischen Potential (z.B. ein zeitlich variierendes elektromagnetisches Feld) und war das System zum Zeitpunkt $t = 0$ in einem Eigenzustand $|n_0\rangle$ zum Eigenwert $E_{n,0}$ des ungestörten Hamilton-Operators

\hat{H}_0 , so findet man im Rahmen der ersten Ordnung der zeitabhängigen Störungstheorie zum Zeitpunkt $t > 0$ nur Zustände, für die

$$E_{m,0} = E_{n,0} \pm \hbar\omega$$

gilt. Übergänge in diese Zustände sind im Rahmen der ersten Ordnung der zeitabhängigen Störungstheorie nur möglich, falls die Matrixelemente

$$\langle m_0 | \hat{F} | n_0 \rangle \quad \text{bzw.} \quad \langle m_0 | \hat{F}^\dagger | n_0 \rangle$$

von Null verschieden sind.

Die Näherungsformeln für die Übergangsraten wurden 1928 von Pauli hergeleitet und später von Fermi als **Goldene Regel** bezeichnet.

7.2.2 Elektrische Dipol-Übergänge

Als ein Beispiel betrachten wir wieder unser idealisiertes Wasserstoffatom, diesmal in einem äußeren zeitlich periodischen elektromagnetischen Feld. Wir setzen

$$\vec{A} = 2A_0 \vec{\epsilon} \cos\left(\frac{\omega}{c} \vec{n} \cdot \vec{x} - \omega t\right) = A_0 \vec{\epsilon} \left(e^{i\frac{\omega}{c} \vec{n} \cdot \vec{x} - i\omega t} + e^{-i\frac{\omega}{c} \vec{n} \cdot \vec{x} + i\omega t} \right),$$

wobei der Einheitsvektor \vec{n} die Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Welle angibt. Der Einheitsvektor $\vec{\epsilon}$ beschreibt die Polarisation des elektromagnetischen Feldes. Wir setzen voraus

$$\vec{\epsilon} \cdot \vec{n} = 0.$$

Dann gilt

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0,$$

d.h. wir arbeiten wieder in der Coulomb-Eichung. Unser Elektron befinde sich weiter im Coulomb-Feld des Kern, beschrieben durch das skalare Potential

$$\phi = \frac{e}{r}.$$

Das elektrische Feld ist dann eine Superposition des statischen Coulomb-Feldes und des elektrischen Feldes der elektromagnetischen Welle

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}.$$

Das Magnetfeld ist durch

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$$

gegeben. Die Amplitude der elektromagnetischen Welle ist durch A_0 gegeben. Ist diese klein, so können wir Terme mit A_0^2 gegenüber Termen mit A_0 vernachlässigen und erhalten in diesem Fall für unseren Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - e\Phi - \frac{i\hbar e}{mc}\vec{A} \cdot \vec{\nabla} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{r} + \frac{e}{mc}\vec{A} \cdot \vec{p}.$$

Wir setzen

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{r}, \\ \hat{H}_1 &= \frac{e}{mc}\vec{A} \cdot \vec{p} = \frac{e}{mc}A_0\vec{\epsilon} \left(e^{i\frac{\omega}{c}\vec{n} \cdot \vec{x} - i\omega t} + e^{-i\frac{\omega}{c}\vec{n} \cdot \vec{x} + i\omega t} \right) \cdot \vec{p} = \hat{F}e^{-i\omega t} + \hat{F}^\dagger e^{i\omega t},\end{aligned}$$

mit

$$\hat{F} = \frac{e}{mc}A_0 e^{i\frac{\omega}{c}\vec{n} \cdot \vec{x}} \vec{\epsilon} \cdot \vec{p}.$$

Die Exponentialfunktion kann man entwickeln:

$$e^{i\frac{\omega}{c}\vec{n} \cdot \vec{x}} = 1 + i\frac{\omega}{c}\vec{n} \cdot \vec{x} + \dots$$

Berücksichtigt man nur den ersten Term

$$e^{i\frac{\omega}{c}\vec{n} \cdot \vec{x}} \approx 1,$$

so spricht man von der **elektrischen Dipol-Näherung** (auch E1-Näherung genannt). Übergänge von $|\mathbf{n}_1\rangle$ nach $|\mathbf{n}_2\rangle$ finden nur statt, falls

$$E_{\mathbf{n}_2,0} = E_{\mathbf{n}_1,0} \pm \hbar\omega$$

und

$$\vec{\epsilon} \cdot \langle \mathbf{n}_2 | \vec{p} | \mathbf{n}_1 \rangle \neq 0$$

gilt. Der letzte Bedingung führt zu den **Auswahlregeln** für die elektrische Dipolstrahlung. Aufgrund von

$$[\vec{x}, \hat{H}_0] = \frac{i\hbar}{m}\vec{p}$$

und

$$\vec{\epsilon} \cdot \langle \mathbf{n}_2 | \vec{p} | \mathbf{n}_1 \rangle = \frac{m}{i\hbar}\vec{\epsilon} \cdot \langle \mathbf{n}_2 | [\vec{x}, \hat{H}_0] | \mathbf{n}_1 \rangle = \frac{m}{i\hbar}(E_{\mathbf{n}_1,0} - E_{\mathbf{n}_2,0})\vec{\epsilon} \cdot \langle \mathbf{n}_2 | \vec{x} | \mathbf{n}_1 \rangle$$

genügt es

$$\vec{\epsilon} \cdot \langle \mathbf{n}_2 | \vec{x} | \mathbf{n}_1 \rangle$$

zu betrachten. Wir drücken nun $\vec{\epsilon} \cdot \vec{x}$ zunächst in Kugelkoordinaten und dann in Kugelflächenfunktionen aus

$$\begin{aligned}\vec{\epsilon} \cdot \vec{x} &= r(\epsilon_1 \sin \vartheta \cos \varphi + \epsilon_2 \sin \vartheta \sin \varphi + \epsilon_3 \cos \vartheta) \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \left(\epsilon_3 Y_{1,0}(\vartheta, \varphi) + \frac{-\epsilon_1 + i\epsilon_2}{\sqrt{2}} Y_{1,1}(\vartheta, \varphi) + \frac{\epsilon_1 + i\epsilon_2}{\sqrt{2}} Y_{1,-1}(\vartheta, \varphi) \right).\end{aligned}$$

Für $\mathbf{n}_1 = (n_1, l_1, m_1)$ und $\mathbf{n}_2 = (n_2, l_2, m_2)$ erhalten wir im Matricelement $\vec{\epsilon} \cdot \langle \mathbf{n}_2 | \hat{x} | \mathbf{n}_1 \rangle$ Winkelintegrale vom Typ

$$\int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{l_2 m_2}(\vartheta, \varphi)^* Y_{1,m}(\vartheta, \varphi) Y_{l_1 m_1}(\vartheta, \varphi).$$

Wir betrachten zunächst nur die φ -Integration:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi e^{-im_2\varphi} e^{im\varphi} e^{im_1\varphi} = 2\pi \delta_{m, m_2 - m_1}.$$

Hieraus ergibt sich unsere erste Auswahlregel

$$m_2 - m_1 = m \in \{-1, 0, 1\}.$$

Um eine weitere Auswahlregel bezüglich l herzuleiten, benötigen wir zunächst ein Additionstheorem für die Kugelflächenfunktionen. Es ist

$$Y_{l_1 m_1}(\vartheta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\vartheta, \varphi) = \sum_{l=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} C_{l_1 l_2 m_1 m_2}^l Y_{l m_1+m_2}(\vartheta, \varphi),$$

wobei die Clebsch-Gordan-Koeffizienten auftreten. Angewandt auf unser Problem erhalten wir

$$Y_{l_1 m_1}(\vartheta, \varphi) Y_{1,m}(\vartheta, \varphi) = \sum_{l=|l_1-1|}^{l_1+1} C_{l_1 1 m_1 m}^l Y_{l m_1+m}(\vartheta, \varphi),$$

Die Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen impliziert dann

$$l_2 = l \in \{|l_1 - 1|, l_1, l_1 + 1\}$$

und daher

$$l_2 - l_1 \in \{-1, 0, 1\}.$$

Den Fall $l_2 - l_1 = 0$ können wir durch eine weitere Einschränkung ausschließen: Die Kugelflächenfunktion $Y_{1,m}$ ist ungerade unter der Paritätstransformation $\vec{x} \rightarrow -\vec{x}$, d.h.

$$\hat{P}Y_{1,m}(\vartheta, \varphi) = Y_{1,m}(\pi - \vartheta, \pi + \varphi) = -Y_{1,m}(\vartheta, \varphi).$$

Daher muß auch das Produkt $Y_{l_2 m_2}^* Y_{l_1 m_1}$ ungerade unter der Paritätstransformation sein. Allgemein gilt

$$\hat{P}Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^l Y_{l,m}(\vartheta, \varphi).$$

Dies schließt den Fall $l_1 = l_2$ aus, da für $l_1 = l_2$ das Produkt $Y_{l_2 m_2}^* Y_{l_1 m_1}$ gerade unter der Paritätstransformation ist.

Wir fassen zusammen: Für elektrische Dipolübergänge gelten die Auswahlregeln

$$l_2 - l_1 \in \{-1, 1\}, \quad m_2 - m_1 \in \{-1, 0, 1\}.$$

7.2.3 Diagrammtechniken

Wir wollen noch die Struktur der höheren Korrekturterme in der zeitabhängigen Störungstheorie betrachten. Es sei wieder $|n_0\rangle$ ein vollständiges orthonormiertes System von Eigenfunktionen des Hamilton-Operators \hat{H}_0 . Wir nehmen an, daß sich das System zum Zeitpunkt $t = t_i$ im Eigenzustand $|n_0\rangle$ des ungestörten Hamilton-Operators \hat{H}_0 befindet und interessieren uns für die Übergangsamplitude, daß sich das System zum Zeitpunkt $t = t_f$ im Zustand $|m_0\rangle$ befindet:

$$\mathcal{A} = {}_I \langle m_0, t | \Psi, t \rangle_I$$

Nun ist

$$|\Psi, t_i\rangle_I = |n_0\rangle \quad \text{und} \quad |m_0, t_f\rangle_I = e^{\frac{i}{\hbar} E_{m,0}(t_f - t_i)} |m_0\rangle.$$

Dies sieht man wie folgt: Es ist

$$\begin{aligned} |m_0, t\rangle_S &= e^{-\frac{i}{\hbar} E_{m,0}(t - t_f)} |m_0\rangle, \\ |m_0, t\rangle_I &= \hat{U}_0^\dagger(t, t_i) |m_0, t\rangle_S = e^{\frac{i}{\hbar} E_{m,0}(t - t_i)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{m,0}(t - t_f)} |m_0\rangle = e^{\frac{i}{\hbar} E_{m,0}(t_f - t_i)} |m_0\rangle. \end{aligned}$$

Die Zeitentwicklung von $|\Psi, t\rangle_I$ ist gegeben durch

$$|\Psi, t\rangle_I = T \exp \left(-\frac{i\lambda}{\hbar} \int_{t_i}^t dt_1 (\hat{H}_1)_I(t_1) \right) |\Psi, t_i\rangle_I,$$

so daß sich

$$\mathcal{A} = e^{-\frac{i}{\hbar} E_{m,0}(t_f - t_i)} \left\langle m_0 \left| T \exp \left(-\frac{i\lambda}{\hbar} \int_{t_i}^{t_f} dt_1 (\hat{H}_1)_I(t_1) \right) \right| n_0 \right\rangle$$

ergibt. Nun ist

$$\begin{aligned} (\hat{H}_1)_I(t_1) &= \exp \left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t_1 - t_i) \right) \hat{H}_1(t_1) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t_1 - t_i) \right) \\ &= \sum_{j,k} \exp \left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t_1 - t_i) \right) |j_0\rangle \langle j_0| \hat{H}_1(t_1) |k_0\rangle \langle k_0| \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t_1 - t_i) \right) \\ &= \sum_{j,k} e^{\frac{i}{\hbar} E_{j,0}(t_1 - t_i)} |j_0\rangle M_{jk} \langle k_0| e^{-\frac{i}{\hbar} E_{k,0}(t_1 - t_i)}. \end{aligned}$$

Hierbei haben wir vor und nach $\hat{H}_1(t_1)$ jeweils einen vollständigen Satz von Zuständen eingefügt und in der letzten Zeile

$$M_{jk}(t_1) = \langle j_0 | \hat{H}_1(t_1) | k_0 \rangle$$

gesetzt. Somit

$$\mathcal{A} = e^{-\frac{i}{\hbar}E_{m,0}(t_f-t_i)} \left\langle m_0 \left| T \exp \left(-\frac{i\lambda}{\hbar} \sum_{j,k} \int_{t_i}^{t_f} dt_1 e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{k,0}-E_{j,0})(t_1-t_i)} |j_0\rangle M_{jk}(t_1) \langle k_0| \right) \right| n_0 \right\rangle.$$

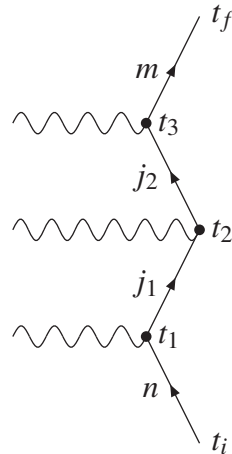
Wir entwickeln nun in λ und schreiben

$$\mathcal{A} = \sum_{l=0}^{\infty} \lambda^l \mathcal{A}^{(l)}.$$

Dann ist $\mathcal{A}^{(l)}$ gegeben durch

$$\mathcal{A}^{(l)} = \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^l \sum_{j_1, j_2, \dots, j_{l-1}} \int_{t_i}^{t_f} dt_l \int_{t_i}^{t_l} dt_{l-1} \dots \int_{t_i}^{t_2} dt_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_{m,0}(t_f-t_l)} M_{mj_{l-1}}(t_l) e^{-\frac{i}{\hbar}E_{j_{l-1},0}(t_l-t_{l-1})} M_{j_{l-1}j_{l-2}}(t_{l-1}) \dots M_{j_1n}(t_1) e^{-\frac{i}{\hbar}E_{n,0}(t_1-t_i)}.$$

Diese doch etwas unübersichtliche Formel lässt sich durch Diagramme der folgenden Art veranschaulichen:



Hierbei stellt eine Linie mit Pfeil die Zeitevolution unseres Zustandes dar, ein Vertex mit einer Wellenlinie eine Wechselwirkung aufgrund des Stör- oder Wechselwirkungsterms \hat{H}_1 . Um den Ausdruck für $\mathcal{A}^{(l)}$ zu erhalten, kann man nach folgenden Regeln vorgehen:

1. Zeichne ein Diagramm mit l Vertices bei t_1, \dots, t_l .
2. Kennzeichne die Zwischenzustände mit j_1, \dots, j_{l-1} .

3. Eine Linie mit Pfeil von t_a nach t_b die mit j gekennzeichnet ist, entspricht einem Phasenfaktor $e^{-\frac{i}{\hbar}E_{j,0}(t_b-t_a)}$
4. Ein Vertex am Zeitpunkt t_a , an dem eine mit k gekennzeichnete Pfeillinie ankommt und eine mit j gekennzeichnete Pfeillinie abgeht, entspricht einem Matrixelement $M_{jk}(t_a)$.
5. Integriere zeitgeordnet über t_1, \dots, t_l , d.h. mit der Bedingung $t_i < t_1 < t_2 < \dots < t_n < t_f$.
6. Summiere über alle Zwischenzustände j_1, j_2, \dots, j_{n-1} .
7. Multipliziere mit $(-i/\hbar)^l$.

Regeln dieser Art werden **Feynman-Regeln** genannt.

8 Die Bellsche Ungleichung

Wir betrachten das folgende Korrelationsexperiment: Ein Teilchen mit Spin 0 zerfällt in zwei Teilchen mit Spin 1/2. Die Zerfallsprodukte bewegen sich entlang der positiven bzw. negativen z -Achse. Die Zerfallsprodukte passieren jeweils einen Polarisator mit Winkeleinstellungen α_1 bzw. α_2 . Die Polarisatoren sollen so gebaut sein, daß sie nur Teilchen mit Spin $+\hbar/2$ bezüglich der Richtung α passieren lassen, Teilchen mit Spin $-\hbar/2$ werden blockiert. Es sei

$$N(\alpha_1; \alpha_2)$$

die relative Anzahl der Versuchsausgänge bei der Teilchen 1 positiven Spin bei der Winkeleinstellung α_1 am Polarisator 1 und Teilchen 2 positiven Spin bei der Winkeleinstellung α_2 am Polarisator 2 hatte.

8.1 Quantenmechanische Beschreibung

Es genügt, nur die Spinfreiheitsgrade zu betrachten. Da das zerfallende Teilchen Spin 0 hat, muß auch der Gesamtspin nach dem Zerfall 0 sein. Das System befindet sich also im Singulettzustand

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle).$$

Es sei \vec{n}_{α_1} ein Einheitsvektor (in der x - y -Ebene) in Richtung α_1 , und \vec{n}_{α_2} ein Einheitsvektor (in der x - y -Ebene) in Richtung α_2 . Der Operator

$$\vec{n}_{\alpha} \cdot \vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{n}_{\alpha} \cdot \vec{\sigma}$$

mißt den Spin in Richtung der \vec{n}_{α} -Achse und hat die Eigenwerte $\pm\hbar/2$. Somit hat $\vec{n}_{\alpha} \cdot \vec{\sigma}$ die Eigenwerte ± 1 . Der Einsoperator hat klarerweise immer den Eigenwert 1. Dann hat der Operator

$$\frac{1}{2}(1 + \vec{n}_{\alpha} \cdot \vec{\sigma})$$

den Eigenwert 1, falls sich der Spin in positiver \vec{n}_α -Richtung befindet, und den Eigenwert 0, falls sich der Spin in negativer \vec{n}_α -Richtung befindet. Dies modelliert genau unsere Versuchsanordnung. Unser Experiment übersetzt sich also in die Bestimmung des Erwartungswert des Operators

$$\hat{O} = \frac{1}{2}(1 + \vec{n}_{\alpha_1} \cdot \vec{\sigma}_1) \frac{1}{2}(1 + \vec{n}_{\alpha_2} \cdot \vec{\sigma}_2),$$

wobei $\vec{\sigma}_1$ auf Teilchen 1 und $\vec{\sigma}_2$ auf Teilchen 2 wirkt. Es ist

$$\begin{aligned} N(\alpha_1; \alpha_2) &= \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{4} (\langle \Psi | \Psi \rangle + \langle \Psi | \vec{n}_{\alpha_1} \cdot \vec{\sigma}_1 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \vec{n}_{\alpha_2} \cdot \vec{\sigma}_2 | \Psi \rangle + \langle \Psi | (\vec{n}_{\alpha_1} \cdot \vec{\sigma}_1) (\vec{n}_{\alpha_2} \cdot \vec{\sigma}_2) | \Psi \rangle). \end{aligned}$$

Für den ersten Term gilt $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. Wir zeigen, daß der zweite und dritte Term verschwinden: Es ist

$$\begin{aligned} T_2 &= \langle \Psi | \vec{n}_{\alpha_1} \cdot \vec{\sigma}_1 | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{2} (\langle \uparrow \downarrow | - \langle \downarrow \uparrow |) \vec{n}_{\alpha_1} \cdot \vec{\sigma}_1 (|\uparrow \downarrow\rangle - |\downarrow \uparrow\rangle) \\ &= \frac{1}{2} (\langle \uparrow \downarrow | \vec{n}_{\alpha_1} \cdot \vec{\sigma}_1 | \uparrow \downarrow \rangle + \langle \downarrow \uparrow | \vec{n}_{\alpha_1} \cdot \vec{\sigma}_1 | \downarrow \uparrow \rangle) \\ &= \frac{1}{2} (\langle \uparrow | \vec{n}_{\alpha_1} \cdot \vec{\sigma}_1 | \uparrow \rangle + \langle \downarrow | \vec{n}_{\alpha_1} \cdot \vec{\sigma}_1 | \downarrow \rangle). \end{aligned}$$

Hierbei haben wir ausgenutzt, daß die Spinzustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ des zweiten Teilchens orthonormal sind. ($\vec{\sigma}_1$ wirkt nicht auf den Spin des zweiten Teilchens.) In der letzten Zeile haben wir nur noch den Spin des ersten Teilchens notiert. Wir erhalten weiter

$$\begin{aligned} T_2 &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \cos \alpha_1 - i \sin \alpha_1 \\ \cos \alpha_1 + i \sin \alpha_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &+ \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \cos \alpha_1 - i \sin \alpha_1 \\ \cos \alpha_1 + i \sin \alpha_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0. \end{aligned}$$

Analog zeigt man, daß der dritte Term verschwindet. Wir berechnen nun den vierten Term:

$$\begin{aligned} T_4 &= \langle \Psi | (\vec{n}_{\alpha_1} \cdot \vec{\sigma}_1) (\vec{n}_{\alpha_2} \cdot \vec{\sigma}_2) | \Psi \rangle \\ &= -\frac{1}{2} (\langle \uparrow \downarrow | (\vec{n}_{\alpha_1} \cdot \vec{\sigma}_1) (\vec{n}_{\alpha_2} \cdot \vec{\sigma}_2) | \downarrow \uparrow \rangle + \langle \downarrow \uparrow | (\vec{n}_{\alpha_1} \cdot \vec{\sigma}_1) (\vec{n}_{\alpha_2} \cdot \vec{\sigma}_2) | \uparrow \downarrow \rangle). \end{aligned}$$

Hier haben wir bereits ausgenutzt, daß nur die gemischten Terme einen von Null verschiedenen Beitrag liefern. Weiter ist

$$\begin{aligned} T_4 &= -\frac{1}{2} \langle \uparrow | \vec{n}_{\alpha_1} \cdot \vec{\sigma}_1 | \downarrow \rangle \langle \downarrow | \vec{n}_{\alpha_2} \cdot \vec{\sigma}_2 | \uparrow \rangle - \frac{1}{2} \langle \downarrow | \vec{n}_{\alpha_1} \cdot \vec{\sigma}_1 | \uparrow \rangle \langle \uparrow | \vec{n}_{\alpha_2} \cdot \vec{\sigma}_2 | \downarrow \rangle \\ &= -\frac{1}{2} (\cos \alpha_1 - i \sin \alpha_1) (\cos \alpha_2 + i \sin \alpha_2) - \frac{1}{2} (\cos \alpha_1 + i \sin \alpha_1) (\cos \alpha_2 - i \sin \alpha_2) \\ &= -\cos \alpha_1 \cos \alpha_2 - \sin \alpha_1 \sin \alpha_2. \end{aligned}$$

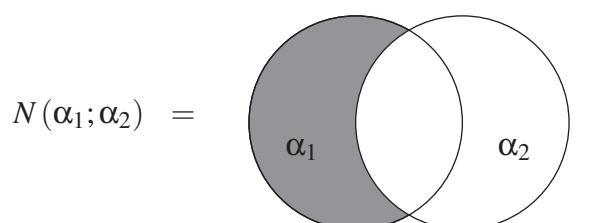
Somit erhalten wir

$$\begin{aligned} N(\alpha_1; \alpha_2) &= \frac{1}{4} (1 - \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 - \sin \alpha_1 \sin \alpha_2) = \frac{1}{4} (1 - \cos(\alpha_1 - \alpha_2)) \\ &= \frac{1}{2} \sin^2 \left(\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2} \right). \end{aligned}$$

Dies ist die theoretische Vorhersage im Rahmen der Quantenmechanik für das Korrelationsexperiment.

8.2 Beschreibung in einer hypothetischen Theorie mit verborgenen Parametern

Wir wenden uns nun einer hypothetischen Theorie mit verborgenen Parametern zu. Verfechter dieser Theorie gehen davon aus, daß es verborgene Parameter gibt, die für jedes Teilchen den Ausgang einer Messung für **alle** Spinrichtungen festlegen. (Dies widerspricht der Quantenmechanik: Befindet sich ein Teilchen in einem Eigenzustand zu \hat{S}_3 , so kann es sich nicht gleichzeitig in einem Eigenzustand zu \hat{S}_1 oder \hat{S}_2 befinden.) Vertreter einer Theorie mit verborgenen Parametern akzeptieren allerdings die Erhaltung des (Gesamt-) Drehimpulses. Mißt man am Polarisator 2 bei Winkel α_2 ein Teilchen mit Spin $+\hbar/2$, so weiß man, daß Teilchen 1 beim Winkel α_2 den Spin $-\hbar/2$ haben muß. Im Rahmen einer Theorie mit verborgenen Parametern kann man daher eine einzelne Messung zu $N(\alpha_1; \alpha_2)$ wie folgt interpretieren: Teilchen 1 hat bei \vec{n}_{α_1} den Spin $+\hbar/2$ und bei \vec{n}_{α_2} den Spin $-\hbar/2$. Anders ausgedrückt: Teilchen 1 hat eine positive Spinprojektion bei \vec{n}_{α_1} , aber keine positive Spinprojektion bei \vec{n}_{α_2} . Graphisch können wir uns das wie folgt veranschaulichen: $N(\alpha_1; \alpha_2)$ mißt die relative Häufigkeit, daß Teilchen 1 im markierten Bereich liegt:



wobei die linke Menge alle Teilchen beschreibt, die bei \vec{n}_{α_1} positiven Spin haben, die rechte Menge alle Teilchen, die bei \vec{n}_{α_2} positiven Spin haben. Wir betrachten nun noch eine dritte Richtung \vec{n}_{α_3} . Im Rahmen einer Theorie mit verborgenen Parametern liegt auch für jedes Teilchen der Spin in diese Richtung fest. Ein einzelnes Teilchen hat entweder Spin $+\hbar/2$ oder $-\hbar/2$ in diese Richtung. Wir bezeichnen mit $N(\alpha_1, \alpha_3; \alpha_2)$ die relative Häufigkeit, daß Teilchen 1 eine positive Spinprojektion bezüglich den Richtungen \vec{n}_{α_1} und \vec{n}_{α_3} hat, aber keine positive Spinprojektion bezüglich der Richtung \vec{n}_{α_2} . Ebenso bezeichnen wir mit $N(\alpha_1; \alpha_2, \alpha_3)$ die relative Häufigkeit, daß Teilchen 1 eine positive Spinprojektion bezüglich den Richtungen \vec{n}_{α_1} hat, aber keine positive Spinprojektion bezüglich den Richtungen \vec{n}_{α_2} und \vec{n}_{α_3} . Im Rahmen einer Theorie mit verborgenen Parametern gilt

$$N(\alpha_1; \alpha_2) = N(\alpha_1, \alpha_3; \alpha_2) + N(\alpha_1; \alpha_2, \alpha_3).$$

Dies ist äquivalent zu der Annahme, daß in einer Theorie mit verborgenen Parametern auch der Spin bezüglich \vec{n}_{α_3} festliegt und die Spinprojektion entweder positiv oder negativ ist. Nun gilt

$$N(\alpha_1, \alpha_3; \alpha_2) \leq N(\alpha_1, \alpha_3; \alpha_2) + N(\alpha_3; \alpha_1, \alpha_2) = N(\alpha_3; \alpha_2)$$

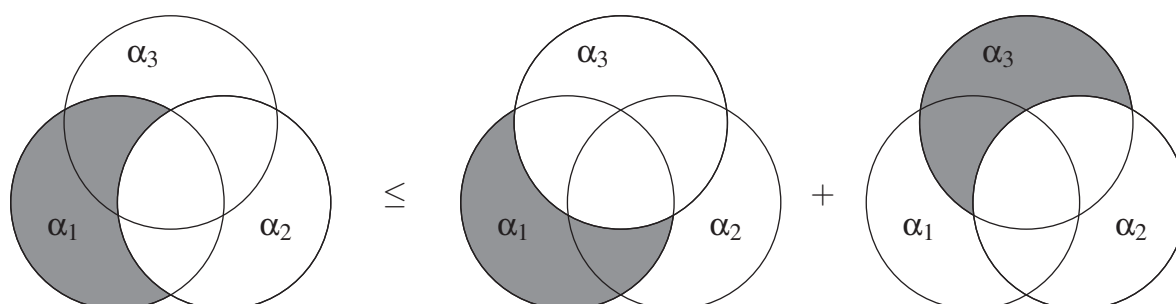
und

$$N(\alpha_1; \alpha_2, \alpha_3) \leq N(\alpha_1, \alpha_2; \alpha_3) + N(\alpha_1; \alpha_2, \alpha_3) = N(\alpha_1; \alpha_3)$$

und somit

$$N(\alpha_1; \alpha_2) \leq N(\alpha_1; \alpha_3) + N(\alpha_3; \alpha_2)$$

Diese Ungleichung bezeichnet man als **Bellsche Ungleichung**. Graphisch veranschaulicht man die Bellsche Ungleichung wie folgt:



Die Bellsche Ungleichung ist eine Vorhersage der betrachteten hypothetischen Theorie mit verborgenen Parametern.

8.3 Experimenteller Befund

Wir fassen nochmal zusammen: Im Rahmen der Quantenmechanik ergibt sich

$$N(\alpha_1; \alpha_2) = \frac{1}{2} \sin^2 \left(\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2} \right).$$

Im Rahmen einer hypothetischen Theorie mit verborgenen Parametern gilt:

$$N(\alpha_1; \alpha_2) \leq N(\alpha_1; \alpha_3) + N(\alpha_3; \alpha_2).$$

Diese beiden Aussagen sind nicht miteinander verträglich. Setzt man beispielsweise

$$\alpha_1 = 0, \quad \alpha_2 = \frac{\pi}{2}, \quad \alpha_3 = \frac{\pi}{4},$$

so findet man im Rahmen der Quantenmechanik

$$N(\alpha_1; \alpha_2) = \frac{1}{4} = 0.25, \quad N(\alpha_1; \alpha_3) = N(\alpha_3; \alpha_2) = \frac{1}{2} \sin^2 \left(\frac{\pi}{8} \right) \approx 0.073.$$

Es ist aber

$$0.25 \not\leq 0.073 + 0.073.$$

Somit schließen sich die beiden Theorien gegenseitig aus.

Führt man nun ein Experiment durch, so ist das experimentelle Ergebnis mit der Quantenmechanik verträglich, nicht aber mit der Bellschen Ungleichung.